

# Aufnahme von Infrarotspektren mit verschiedenen Messmethoden von Vanillin und 4-Aminobenzoesäure, sowie die Aufnahme von Infrarotspektren von Kohlenstoffdioxid und Methan. (IR)

**Simon Breitler**, *Studiengang Chemie, 4. Semester*, brsimon@student.ethz.ch

**Daniel A. Frick**, *Studiengang Chemie, 4. Semester*, frickd@student.ethz.ch

**Matthias Geibel**, *Studiengang Chemie, 4. Semester*, mgeibel@student.ethz.ch

**Florian Glaus**, *Studiengang Chemie, 4. Semester*, glausf@student.ethz.ch

**Assistent:** Cédéric Bovet

## Abstract:

In dem Versuch wurden das IR-Spektrum von Vanillin und 4-Aminobenzoesäure je mittels ATR-Zelle, Flüssigkeitsfilm und KBr-Pressling aufgenommen. Das beste Spektrum wurde für Vanillin in Chloroform bestimmt. Die anderen Methoden erwiesen sich als schwierig, da es zur Ausbildung von Wasserstoffbrücken Brücken kam. Für 4-Aminobenzoesäure erwies sich das KBr-Pressling als beste Methode.

Zusätzlich wurde der Konzentrationseinfluss des Flüssigkeitsfilms bei einer Lösung aus 1-Propanol in Chloroform untersucht. Die Spektren zeigten eine starke Konzentrationsabhängigkeit der Intensitäten und der Ausbildung von Wasserstoffbrücken. Die besten Spektren wurden bei hoher Verdünnung (1:200) erreicht.

Weiterhin wurde mit einer Gaszelle die IR-Spektren von Methan, Stickstoff, Kohlendioxid und gasförmigen Chloroform untersucht.

Zürich ZH, 15. Mai 2007

Simon Breitler

Daniel A. Frick

Matthias Geibel

Florian Glaus

# 1. Theorie [1]

Als Infrarotstrahlung wird elektromagnetische Strahlung im Bereich von 4 bis 12500  $\text{cm}^{-1}$  bezeichnet. Für die in Kapitel 2 beschriebenen Versuche wurde mittleres IR mit einer Wellenlänge von 2.5 bis 25  $\mu\text{m}$  benutzt.

Um die Schwingung die durch die Infrarotstrahlung induziert wird zu beschreiben kann der harmonische Oszillator als Modell benutzt werden:

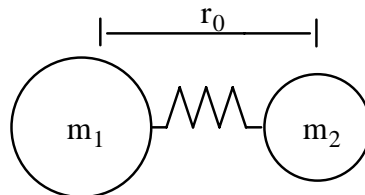


Abb. 1: Model des Harmonischen Oszillators

Die Potentielle-Energie des harmonischen Oszillators ist von der rücktreibenden Kraft und der Auslenkung aus dem Gleichgewicht abhängig:

$$E_{pot} = \frac{k}{2} \Delta r^2$$

Die Schwingungsfrequenz  $\nu$  des harmonischen Oszillators lässt sich nach dieser Formel bestimmen:

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

Die Unzulänglichkeit des Modells spiegelt sich darin wieder, dass die Energie nicht beliebige Werte annehmen kann, sondern gequantelt vorkommt. Ausserdem dissoziiert ein Molekül, wenn eine ausreichend grosse Energie eingestrahlt wird. Eine mögliche Verbesserung kann durch die Einführung eines Anharmonizitätsfaktors erreicht werden.

Eine IR-Schwingung ist dann detektierbar, wenn bei der Schwingungsanregung durch die IR-Strahlung eine Änderung des Dipolmomentes induziert wird. Somit sind alle homonuklearen zweiatomigen Gase IR-inaktiv.

Da die Energie gequantelt ist sind lediglich Übergänge  $\Delta v = \pm 1$  erlaubt. Übergänge mit  $\Delta v = \pm 2$  oder höher sind verboten, kommen aber vor und werden im IR als Obertöne der Grundschwingung sichtbar.

Die Anzahl Schwingungen eines Moleküls lassen sich mit Hilfe der Schwingungsfreiheitsgrade berechnen:

Lineares Molekül	3 N - 5
Gewinkeltes Molekül	3 N - 6

Die einzelnen Schwingungen können zusätzlich noch nach der Art der Schwingung charakterisiert werden. Es gibt jeweils die symmetrische und asymmetrische Streckschwingung, sowie vier verschiedenen Deformationsschwingungen.

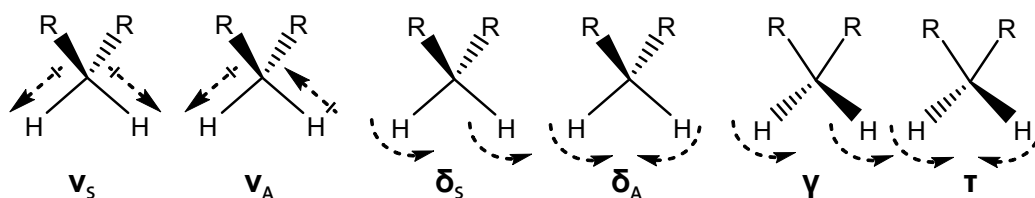


Abb. 2: Symmetrische & asymmetrische Streckschwingung  $\nu_s$  und  $\nu_A$ , Deformationsschwingungen  $\delta_s$  und  $\delta_A$  in der Ebene, Deformationsschwingungen aus der Ebene heraus  $\gamma$  und Torsionsschwingungen aus der Ebene  $\tau$ .

## 2. Versuchsdurchführung

### 2.1. Versuchsaufbau

Es wurden zwei verschiedene Geräte zur Aufnahme der Spektren verwendet: Ein Perkin Elmer SPECTRUM BX FTIR und ein Perkin Elmer 1600 FTIR. Die KBr-Presslinge wurden in beiden Spektrometern mit Hilfe einer Halterung festgehalten. Im 1600 FTIR wurde mit Hilfe einer ATR (Attenuated Total Reflectance) Einheit von Specac gemessen.

### 2.2. Verwendete Substanzen [2],[3]

Vanillin: (4-Hydroxy-3-methoxybenzaldehyd)	$C_8H_8O_3$	Gefahrensymbol: XI R-Sätze: 36/37/38 S-Sätze: 24/25	
bp (°C):	179		
mp (°C):	112		
MW (g/mol):	152.15		
4-Aminobenzoesäure:		Gefahrensymbol: XN, XI R-Sätze: 11 36/37/38 S-Sätze: 26 37/39	
$C_7H_7NO_2$			
mp (°C):	188 - 189		
MW (g/mol):	137.14		
Chloroform	$CHCl_3$	Gefahrensymbol: XN, XI R-Sätze: 11 36/37/38 S-Sätze: 26 37/39	
bp (°C):	61		
mp (°C):	-64		
MW (g/mol):	119.38		
Methan	$CH_4$	R-Sätze: 12 S-Sätze: 2 9 16 33	$CH_4$
bp (°C)	-161.7		
mp (°C)	-182.5		
MW (g/mol)	16.04		
Kohlenstoffdioxid	$CO_2$	R-Sätze: S-Sätze: 9-23	$CO_2$
bp (°C)	-78.5		
mp (°C)	-56.6		
MW (g/mol)	44.00		
Kaliumbromid	KBr	R-Sätze: S-Sätze: 24/25	KBr
bp (°C)	1435		
mp (°C)	734		
MW (g/mol)	119.00		

Tab. 1: Verwendete Substanzen.

## 2.3. Versuchsbeschreibung

Es wurden Infrarotspektren von Vanillin und 4-Aminobenzoesäure in Chloroform, als KBr-Pressling und direkt mit Hilfe einer ATR Einheit aufgenommen. Das Spektrum in Chloroform wurde in einer Flüssigkeitszelle mit einem NaCl-Sichtfenster aufgenommen. Zuerst wurde der Hintergrund der Umgebungsluft und des Lösungsmittels in der Zelle aufgenommen, anschliessend das Spektrum mit wenig Probe gemessen. Die KBr-Presslinge wurden im Verhältnis 1:100 hergestellt und zwei Minuten bei 10 Bar Druck gepresst. Für die Messung der KBr-Presslinge wurde ebenfalls ein Hintergrund mit einem reinen KBr-Pressling und Umgebungsluft gemessen. Bei ATR wurde lediglich die Umgebungsluft als Hintergrund gemessen.

Mit Hilfe einer Gaszelle mit zwei NaCl-Einkristallfenstern wurden zwei verschiedene Gase im SPECTRUM BX FTIR aufgenommen. Dazu wurde der Probenraum mit Stickstoff ausgespült um Interferenzen mit der Umgebungsluft zu verhindern. Die Zellen wurden mehrmals evakuiert und mit dem Analyten wieder gefüllt. Der Hintergrund wurde mit einer stickstoff-gefüllten Gaszelle aufgenommen. Anschliessend wurden das Methan- und das Kohlenstoffdioxidspektrum aufgenommen.

## 3. Resultate

### 3.1. Gemessene Spektren von Vanilin

Wellenzahl [cm <sup>-1</sup> ]	Interpretation	Wellenzahl [cm <sup>-1</sup> ]	Interpretation
3175	O-H st.	1466	Ar-H skel.
2859	C-H st.	1430	C=O def. asy.
1666	C=O st.	1372	C=O def. sy.
1589	Ar-H skel.	1200	O-C st.
1510	Ar-H skel.		

Tab 2: Vanillin in KBr-Pressling (siehe Anhang Spektrum A1).

Wellenzahl [cm <sup>-1</sup> ]	Interpretation	Wellenzahl [cm <sup>-1</sup> ]	Interpretation
~3500	O-H st.	1690	C=O def. sy
~3030	C-H st. asy. arom.	1597	Ar-H skel.
3012	C-H st. sy. arom	1509	Ar-H skel.
~2970	C-H st. asy. aliph.	1465	Ar-H skel.
~2950	C-H st. sy. aliph.	1436	C=O def. asy.
2820	H-C(-O) st. asy.	1221	O-C st.
2710	H-C(-O) st. sy.		

Tab. 3: Vanillin in Chloroform (siehe Anhang Spektrum A2).

Wellenzahl [cm <sup>-1</sup> ]	Interpretation	Wellenzahl [cm <sup>-1</sup> ]	Interpretation
~3100	O-H st.	1508	Ar-H skel.
~2900	C-H st. asy. aliph.	1463	Ar-H skel.
~2850	H-C(-O) st. asy.	1426	C=O def. asy.
1661	C=O st.	1197	O-C st.
1584	Ar-H skel.		

Tab. 4: Vanillin mit ATR-Zelle (siehe Anhang Spektrum A3).

### 3.2. Gemessene Spektren von 4-Aminobenzoesäure

Wellenzahl [cm <sup>-1</sup> ]	Interpretation	Wellenzahl [cm <sup>-1</sup> ]	Interpretation
3461	N-H st. asy.	1663	C=O st.
3365	N-H st. sy.	1624	N-H def. asy.
~3100	O-H st.	1600	Ar-H skel.
~3000	C-H st. arom.	1291	C-O st.

Tab. 5: 4-Aminobenzoesäure in KBr-Pressling (siehe Anhang Spektrum A4).

Wellenzahl [cm <sup>-1</sup> ]	Interpretation	Wellenzahl [cm <sup>-1</sup> ]	Interpretation
~3400	N-H st.	1605	Ar-H skel.
1682	C=O st.	1227	C-O st.
1622	N-H def.		

Tab.6: 4-Aminobenzoesäure in Chloroform (siehe Anhang Spektrum A5).

Wellenzahl [cm <sup>-1</sup> ]	Interpretation	Wellenzahl [cm <sup>-1</sup> ]	Interpretation
3456	N-H st. asy.	1621	Ar-H skel.
3359	N-H st. sy.	1597	Ar-H skel.
1655	C=O st.	1283	C-O st.

Tab. 7: 4-Aminobenzoesäure mit ATR-Zelle (siehe Anhang Spektrum A6).

### 3.3. Gemessene Spektren von 1-Propanol in Chloroformlösungen

Wellenzahl [cm <sup>-1</sup> ]	Interpretation	Wellenzahl [cm <sup>-1</sup> ]	Interpretation
3623	O-H st.	2880	C-H st sy. (CH <sub>2</sub> )
3469	O-H st. (H-Brücken)	1458	CH <sub>3</sub> def. asy.
3014	C-H st. asy. (CH <sub>3</sub> )	1393	CH <sub>3</sub> def. sy.
2967	C-H st asy. (CH <sub>2</sub> )	1048	C-O st.
2938	C-H st sy. (CH <sub>3</sub> )		

Tab. 8: Propanol in Chloroform (Siehe Anhang Spektrum A12).

### 3.4. Infrarotgasspektroskopie

Wellenzahl [cm <sup>-1</sup> ]	Interpretation	Wellenzahl [cm <sup>-1</sup> ]	Interpretation
3730	Oberton CO <sub>2</sub> st. asy.	2360	CO <sub>2</sub> st. asy.
3705	Oberton CO <sub>2</sub> st. sy.	2343	CO <sub>2</sub> st. sy.
3625	Oberton CO <sub>2</sub> def. asy.	720	CO <sub>2</sub> def. asy.
3599	Oberton CO <sub>2</sub> def. sy.	668	CO <sub>2</sub> def. sy.

Tab. 9: Spektrum von CO<sub>2</sub> (siehe Anhang Spektrum A13).

Wellenzahl [cm <sup>-1</sup> ]	Interpretation	Wellenzahl [cm <sup>-1</sup> ]	Interpretation
3017	C-H st.	1340	C-H def. asy.
2364	Verunreinigung	1303	C-H def. sy.
2331	Verunreinigung		

Tab. 10: Spektrum von Methan (siehe Anhang Spektrum A14 und A15).

Wellenzahl [cm <sup>-1</sup> ]	Interpretation	Wellenzahl [cm <sup>-1</sup> ]	Interpretation
1217	C-H def.	769	C-Cl

Tab. 11: Spektrum von Chloroform (siehe Anhang Spektrum A16).

## 4. Diskussion

Die verschiedenen Aufnahmetechniken zeigen deutlich Unterschiede je nach Wahl der zu untersuchenden Substanz. Für Vanillin war die Aufnahme in Lösung am besten, weil es dort nicht zur Ausbildung von Wasserstoffbrücken kam. Auf dem erhaltenen Spektrum lässt sich eine scharfe OH-Bande erkennen. Im Falle des KBr- und des ATR-Spektrums führt die Bildung von Wasserstoffbrücken dazu, dass die Spektren oberhalb von  $1800\text{ cm}^{-1}$  nicht mehr gut zu interpretieren sind. Die Schwingung der Wasserstoffbrücken überlagert andere Schwingungen oberhalb  $1800\text{ cm}^{-1}$ , wodurch dort schwingende Gruppen nur noch zu erahnen sind. Diese Schwingungen lassen sich bei Aufnahme in Lösung gut erkennen und zuordnen. Unterhalb von  $1800\text{ cm}^{-1}$  sind die Spektren alle identisch.

Die Aufnahme in Lösung eignet sich aber nur gut, falls sich die Substanz gut im Lösungsmittel löst. Im Falle der 4-Aminobenzoesäure in Chloroform war dies nicht der Fall. Die niedrige Konzentration im Lösungsmittel führte zu einem nicht brauchbaren Spektrum. Die Aufnahme in Kaliumbromid zeigte für 4-Aminobenzoesäure das Spektrum mit der besten Feinstruktur. Alle charakteristischen Banden lassen sich gut erkennen und zuordnen. Das Spektrum mittels ATR-Zelle ist ebenfalls von minderer Qualität. Die Schwingungen des Amids lassen sich noch gut erkennen, eine Zuordnung von Schwingungen zwischen  $3000$  und  $1800\text{ cm}^{-1}$  ist nicht jedoch nicht mehr möglich.

Die gewählte Konzentration einer Substanz spielt bei der Aufnahme ebenfalls eine große Rolle. Das Spektrum von unverdünnten Propanol zeigt eine sehr hohe Absorbanz, welche die Interpretation unmöglich macht. Mit zunehmender Verdünnung nimmt die Absorbanz ab und die Intensität der Banden ändert sich. Sehr deutlich sieht man dies an den Schwingung der isolierten OH-Gruppe ( $\sim 3600\text{ cm}^{-1}$ ) und der Schwingung der Wasserstoffbrücken ( $\sim 3500\text{ cm}^{-1}$ ). Bei hoher Konzentration gehen die beiden Banden fast ineinander über. In verdünnter Lösung ist ein scharfe und starke Bande der isolierte OH-Gruppe zu erkennen und ein viel schwächerer OH-Bauch (siehe Anhang Spektrum A12).

### **Hintergrund der Gaszelle**

Es wurden zwei Hauptbanden festgestellt. Die Erste von  $\text{CO}_2$ , welche relativ einfach aus dem Spektrum entfernt werden konnte, in dem der Aufnahmeraum von einem konstanten Stickstoffstrom gespült wurde. Eine weitere Verunreinigung wurde im Bereich der C-H Streckschwingung festgestellt werden, welche auf eine Verunreinigung durch Fette hinweist, da diese nicht von der Umgebungsluft stammte. Zur Aufnahme eines Spektrums wurde die Zelle mehrmals evakuiert und mit dem zu untersuchendem Gas gewaschen. Um nicht allzu intensive Banden zu erhalten, wurde die Zelle mit dem Probegas anschliessend bis zu einem Druck von circa 30mbar evakuiert und so eine verdünnte Lösung des Gases hergestellt. Zur Messung des Untergrunds wurde Stickstoff verwendet, da dies nicht IR aktiv ist.

Bei dem Spektrum von Methan liess sich sehr gut die Feinstruktur der Rotationsübergänge erkennen (siehe Anhang Spektrum A14 und A15). Diese kommen durch die zusätzlichen Freiheitsgrade des gasförmigen Moleküls zustande. Das Spektrum weist auch die oben erwähnten Verunreinigungen auf.

Das Spektrum von gasförmigem Chloroform weist charakteristische C-H und C-Cl-Schwingungen auf. Die Banden sind sehr stark und sind leicht zuzuordnen (siehe Anhang Spektrum A16).

Das Spektrum von Kohlendioxid zeigt deutlich die verschiedenen Streck- und Deformationsschwingungen des Moleküls (siehe Anhang Spektrum A13). Problem gab es nur bei der Zuordnung der Banden unterhalb von  $650\text{ cm}^{-1}$ .

Methode	Vorteil	Nachteil
ATR-Zelle	Schnelle und einfache Methode.	Bildung von Wasserstoffbrücken und keine Messung von flüchtigen Substanzen möglich.
KBr-Zelle	Messung von Substanzen die sich schlecht lösen.	Schlechter Hintergrund und aufwändige Herstellung.
Flüssigkeitsfilm	Keine Ausbildung von Wasserstoffbrücken	Messung von schwer löslichen Substanzen nicht möglich. Banden des Lösungsmittels können stören.

### Spektrum von flüssigen und gasförmigen Chloroform

Beim gasförmigen Spektrum konnten mehr Feintöne beobachtet werden als im einem vergleichbaren flüssigen Chloroform-Spektrum, dies weil die Moleküle in der Gasphase viel beweglicher sind als in der kondensierten Phase. In der kondensierten Phase werden die Schwingungen des Moleküls durch andere Moleküle abgefangen, das Molekül kommt somit schneller zu Ruhe (siehe Anhang Spektrum A16 und Abb. 2).

### Treibhausgase

Wir haben folgende Gase untersucht: Methan, Kohlenstoffdioxid, Stickstoff und Chloroform. Da Stickstoff knapp 80% der Atmosphäre ausmacht und in keinem vom Menschen verursachten Prozess in grossen Mengen entsteht, kann Stickstoff kein Treibhausgas sein. Zusätzlich kommt hinzu, dass Stickstoff keine Infrarotstrahlung absorbieren kann und somit auch die Wärme, welche von der Erde zurückgestrahlt wird nicht absorbieren kann.

Um die anderen verwendeten Gase zu klassifizieren müsste die mittlere Lebensdauer eines solchen Moleküls in der Atmosphäre, sowie die gesamte Absorption im Infrarotbereich der Erde bekannt sein. Aus diesen Parametern könnte zusammen mit der Ausstossmenge pro Jahr die Gefährlichkeit jedes einzelnen Treibhausgases bestimmen werden. Methan und Kohlenstoffdioxid befinden sich bereits auf der Liste des Kyoto-Protokolls als Treibhausgase. Chloroform ist jedoch auch ein Treibhausgas, da es im Infrarotbereich absorbiert und dank der relativ unreaktiven C-Cl Bindung lange in der Atmosphäre vorkommt.

### Beobachtungen beim Stickstoff Spektrum

Stickstoff gehört zu den homonuklearen Zweiatomigen Molekülen und ist somit IR Inaktiv. Die beobachteten Banden im Hintergrund können auf Verunreinigungen der Probenzelle zurückgeführt werden.

## 5. Literaturverzeichnis

[1] P. Setz, *Infrarot Spektroskopie mit modernen FT-IR Spektrometer*.

[2] [www.chemexper.com](http://www.chemexper.com), 05.05.2007

[3] [www.chemdat.de](http://www.chemdat.de), 05.05.2007

[4] [www.aist.go.jp](http://www.aist.go.jp), 13.05.2007

# 6. Anhang

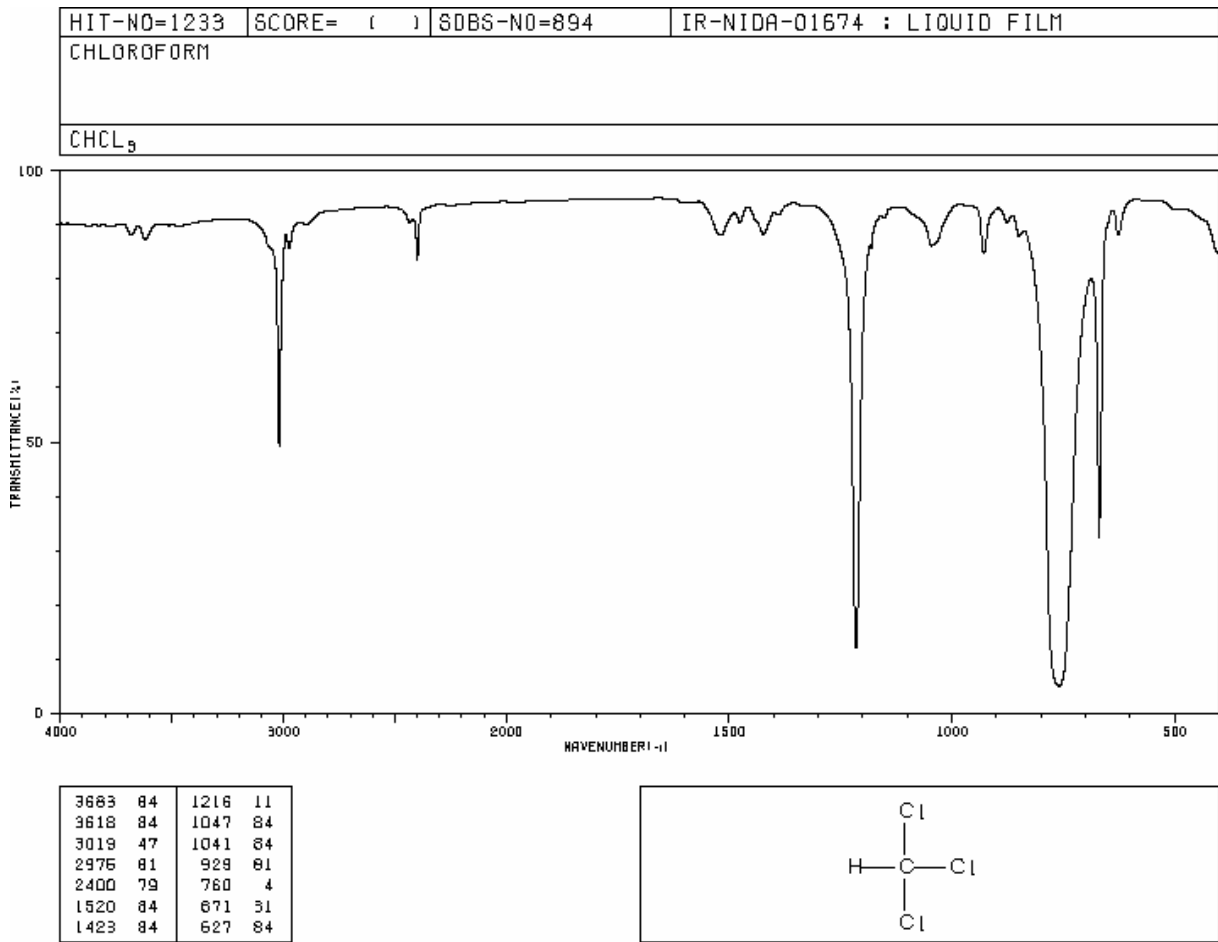


Abb. 3: Spektrum von flüssigem Chloroform. [4]