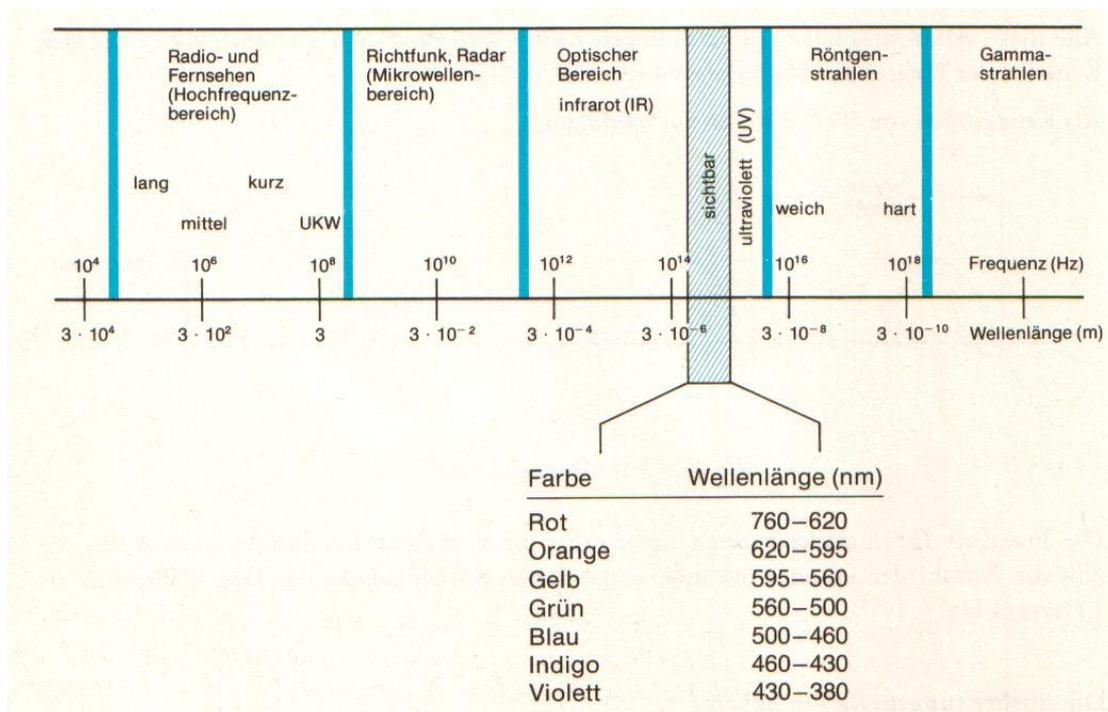


## Was ist Licht ?

Licht ist derjenige Anteil der elektromagnetischen Wellen, die für das Auge sichtbar sind. Das ist der Bereich von Wellenlängen zwischen 400 und 800 Nanometern. Jeder Körper strahlt elektromagnetische Wellen aus. Der Grund ist die thermische, ungeordnete Bewegung seiner Moleküle. Je heißer ein Körper ist, umso schneller werden diese thermischen Bewegungen und auch die Energie seiner Strahlung.



Die Wellenlänge  $\lambda$  bezeichnet den Abstand eines Wellenberg und Wellentales. Die Frequenz gibt die Anzahl der Schwingungen pro Sekunde an. Die Maßeinheit ist 1 Hertz (Hz). In der Spektroskopie wird auch noch der Begriff Wellenzahl gebraucht. Man versteht darunter die Anzahl der Wellen die gerade in einen Zentimeter passen.

Je kleiner die Wellenlänge, umso größer werden Frequenz und Wellenzahl. Das bedeutet aber auch das die Energie der Strahlung zunimmt.

## Welle-Teilchen Dualismus

Neben der Beschreibung von Licht als Welle (Maxwell) gibt es auch die Beschreibung als Teilchen. Man stellt sich das Licht als Teilchen vor, die nur abgepackte Mengen von Energie transportieren können. Diese Teilchen heißen Photonen (griech.: leuchten) und ihre Energiepäckchen Quanten (lat= wie viel). Das Licht nicht nur eine Welle ist, kann dadurch bewiesen werden, das ein Metall, das mit UV Licht bestrahlt wird, Elektronen abgibt (Photoelektrischer Effekt). Diese müssen aus dem Atom geschlagen worden sein. Es hat sich gezeigt, dass die Erzeugung und Aufnahme von Licht am besten durch das Teilchenbild und die Lichtausbreitung am besten durch das Wellenbild beschrieben werden kann.

## Lichtquellen

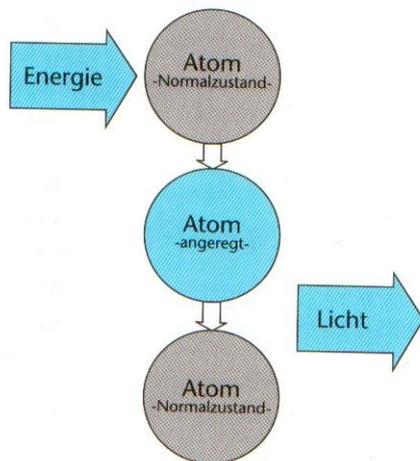
### 1.) Anregung von Atomen

#### 1.1) Die Flammenfärbung

**Versuch:** Ein Magnesia-Stäbchen wird in der Bunsenbrennerflamme erhitzt und in Kochsalz getaucht. Das Stäbchen wird erneut in die Flamme gehalten.

**Beobachtung:**

**Erklärung:**



#### 1.2.) Anwendung der Flammenfärbung in der Analytik

### 2.) Lumineszenz

Wie schon unter 1 erklärt lassen sich Atome (aber auch Moleküle anregen). Die Farbe des ausgestrahlten Lichtes ist von dem Atomgas abhängig. Dabei wird auch immer Licht frei, das für uns nicht sichtbar ist, ultraviolettes Licht (UV). In Leuchtstoffröhren wird Gas durch elektrische Spannung zum Strahlen angeregt. Der Anteil an UV- Licht ist dabei sehr groß. Das UV-Licht trifft auf der Röhrenwand auf eine Leuchtstoffschicht. Die Moleküle werden angeregt und strahlen Licht mit einer größeren Wellenlänge aus. Somit wird das Licht für uns sichtbar. Diesen Vorgang nennt man Lumineszenz.

### 3.) Laser

Beim Laser wird nur Licht einer einzigen Wellenlänge ausgestrahlt. Außerdem ist das Laserlicht kohärent, d.h. die einzelnen Wellen sind aneinander gekoppelt und in einer Richtung ausgerichtet.

## Emission elektromagnetischer Strahlung

Ein Platindraht, an dem sich etwas konzentrierte Salzsäure befindet, wird in eine gepulverte Substanz getaucht und dann in die nichtleuchtende Flamme eines Bunsenbrenners gehalten. Einige Stoffe erzeugen dabei charakteristische Flammenfärbungen:

Na : gelb

K : violett

Cu, Ba : grün

Sr, Ca, Li : rot

Die Flammenfärbung des Kaliums wird meist überdeckt von der gelben Natriumfärbung. Betrachtet man die Flamme durch ein blaues Kobaltglas, so wird das gelbe Natriumlicht von diesem Glas absorbiert, wodurch die Kalium-Flammenfärbung wieder sichtbar wird. Sie erscheint durch das Kobaltglas karmesinrot.

Mit dem Flammentest können nur wenige Elemente nachgewiesen werden, da die Flamme des Bunsenbrenners nicht heiß genug ist, um die meisten anorganischen Verbindungen zu verdampfen und zum Leuchten anzuregen. Da von den Salzen die Chloride die relativ flüchtigsten sind, überführt man die vorliegenden Stoffe durch Benetzen mit konz. Salzsäure in die Chloride.

Die einfache Beobachtung der Flammenfärbung offenbart noch nicht, dass die Atome neben den genannten Farben auch Licht anderer Wellenlängen aussenden.

## Spektralanalyse

Mit einem Spektralapparat lässt sich das von einer Lichtquelle ausgesandte Licht genauer untersuchen als mit dem bloßen Auge. Ein Spektralapparat ist z. B. ein Prismengerät, durch das das einfallende Licht in seine Einzelbestandteile zerlegt wird. Das durch die Lichtzerlegung entstehende farbige Band heißt Spektrum.

Enthält das untersuchte Licht alle Spektralfarben, so spricht man von einem kontinuierlichen Spektrum. Die von leuchtenden Dämpfen („Flammenfärbung“) ausgesendete Strahlung und das von bunten Gegenständen zurückgesendete Licht sind Beispiele für nicht-kontinuierliche Spektren.

Das **Spektroskop** ist das einfachste Gerät zur Durchführung der qualitativen Spektralanalyse. Das Spektrum wird durch ein Objektiv mit dem Auge beobachtet. Spektrometer sind Geräte, die - im Unterschied zum menschlichen Auge- objektiv die Helligkeit der ausgesendeten Strahlung messen. Dies geschieht durch lichtelektrische Messung. Die nachfolgende Abbildung zeigt den prinzipiellen Aufbau eines Spektrometers. Wie beim Spektroskop wird das Licht z. B. durch ein Prisma zerlegt und durch eine nachfolgende Sammellinse gebündelt. Anstelle des vom Auge beobachteten Schirms tritt aber im Spektrometer eine Fozelle, in der durch die Strahlung ein Fotostrom hervorgerufen wird. Dieser Fotostrom, der anschließend noch verstärkt wird, ist ein Maß für die Intensität der einfallenden Strahlung und damit für die Konzentration der strahlenden Atome bzw. Ionen. Wird nun die Fozelle am gesamten Spektrum entlang bewegt, so kann die Intensität jeder Lichtfrequenz, die in diesem Spektrum enthalten ist, gemessen werden. Üblicher jedoch, als die Fozelle zu bewegen, ist es, durch Drehen des Prismas nacheinander jeden Teil des Spektrums am Spalt der Fozelle vorbeizudrehen. Trägt man das elektrische Detektorsignal über der Wellenlänge als Diagramm auf, so erhält man eine Kurve, die Aufschluss über Art und Intensität des beobachteten Spektrums gibt.

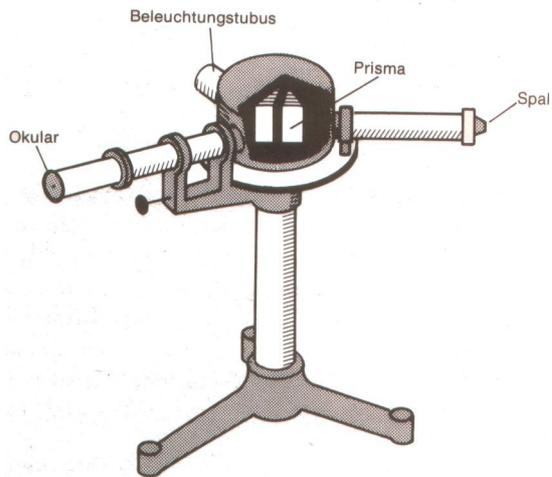
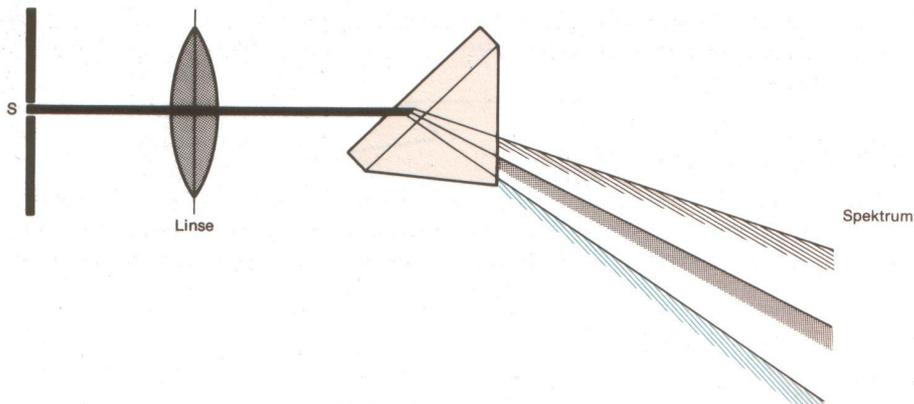


Abb. 279 Spektroskop

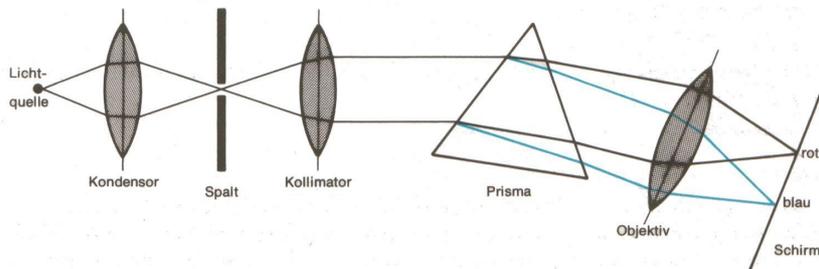


Abb. 280 Strahlengang in einem Spektroskop (es sind nur die roten und blauen Strahlen eingezeichnet)

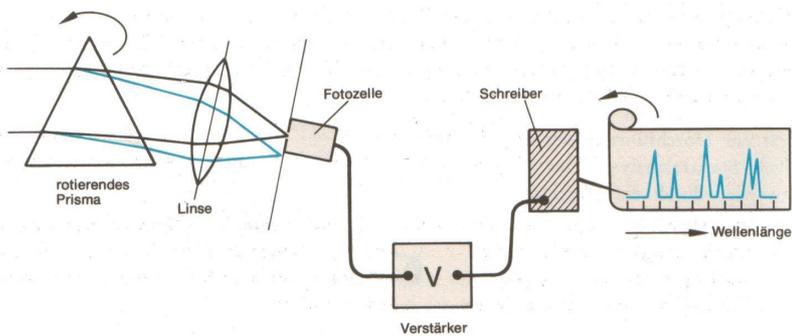


Abb. 281 Schema eines Spektrometers mit Fotozelle und Aufzeichnungsanordnung des Spektrums auf Papier

## Gesetz der Lichtabsorption

Für die Intensität einer Absorption in den bekannten Spektralbereichen gilt das

### Lambert-Beersche Gesetz:

$$E = \lg \frac{I_0}{I} = \varepsilon \cdot c \cdot d = \lg \frac{100}{D}$$

$E = \lg \frac{I_0}{I}$  heißt **Extinktion** (optische Dichte) der Probelösung (siehe Abbildung). Eine andere Größe ist die **Transmission** (Durchlässigkeit)  $D$  in %:

$$D = \frac{I}{I_0} \cdot 100$$

$I_0$  und  $I$  sind die Intensitäten eines monochromatischen (nur Licht einer Wellenlänge) Lichtstrahls vor und hinter der absorbierenden Probelösung.  $C$  ist die Konzentration der absorbierenden Substanz in  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , d.h. die Zahl der absorbierenden Teilchen.  $d$  ist die Weglänge des Gefäßes (=Küvette), das die Probelösung enthält.  $D$  wird in cm gemessen.  $\varepsilon$  ist der molare Extinktionskoeffizient und damit eine bei der Wellenlänge  $\lambda$  charakteristische Stoffkonstante. Für eine Substanz ist  $\varepsilon = 1 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{L}$ , wenn sie in der Konzentration  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  und der Schichtdicke 1 cm die Intensität von Licht der Wellenlänge  $\lambda$  auf 1/10 schwächt.

**Wichtig : Das Gesetz gilt nur für verdünnte Lösungen (  $c < 10^{-2} \text{ mol/L}$  ) streng!!!!**

## Konzentrationsbestimmung gefärbter Lösungen

a) Kolorimetrie

2.) Fotometrie

## Die Arten der Emissionsspektren

Die Emissionsspektren lassen sich nach zwei Kriterien einteilen:

### b) Nach dem atomaren Zustand des leuchtenden Stoffes:

**Linienpektren** werden von einatomigen Gasen ausgesandt bzw. von Gasen, die aus Anionen und Kationen oder aus Kationen und Elektronen (sog. Plasma) bestehen. Die einzelnen Linien entstehen durch Rücksprünge von Elektronen von höheren auf niedrigere Energieniveaus.

**Bandenspektren** werden von mehratomigen Gasen ausgesandt. Bei diesen Molekülspektren sind die Linien so dicht nebeneinander angehäuft, dass sie im Spektrum fast zusammenhängende Banden bilden.

**Kontinuierliche Spektren** werden von glühenden Schmelzen und Feststoffen ausgesandt.

### b) Nach der Art der Heizquellen, durch die die Stoffe verdampft und zum Leuchten angeregt werden; danach unterscheidet man

Flammenspektrum

Bogenspektrum

Funkenspektrum

## Linienpektren:

Von den Emissionsspektren haben die Linienpektren für die Analytik die größte Bedeutung. Damit lassen sich Elemente auch in geringsten Mengen nebeneinander noch exakt identifizieren und im Spektrometer quantitativ bestimmen. Aus der riesigen Anzahl der Spektrallinien, die von den Atomen eines Elementes ausgesendet werden, wählt man dazu nur einige Hauptnachweislinien aus.

Das Auffinden neuer Spektrallinien in der Geschichte der Chemie war immer ein Hinweis auf ein neu entdecktes Element. Rubidium und Caesium waren die ersten Elemente, die diese Weise entdeckt wurden (durch Bunsen). Auch bei der Entdeckung der Edelgase spielte die Spektralanalyse die entscheidende Rolle.

Die Linienpektren der schwereren Elemente sind wesentlich linienreicher als das Spektrum des Wasserstoffatoms. Außerdem zeigt es sich, dass sie in bestimmter Weise von den Anregungsbedingungen abhängig sind.

Das **Flammenspektrum** erhält man, wenn man z. B. die Flamme eines Bunsenbrenners zum Verdampfen und Anregen der Substanz benutzt. Die Temperatur des Bunsenbrenners ist relativ niedrig, wodurch die Elektronen um nur kleinere Energiestufen angehoben werden. Dadurch erhält man auch nur relativ wenige Linien im Spektrum.

Bei vielen schwerflüchtigen Stoffen (u. a. auch die Sulfate der Erdalkalien) reicht die Temperatur des Brenners zum Verdampfen nicht aus, wodurch man gar kein Spektrum entsprechend beim Flammentest auch keine Flammenfärbung) erhält.

Das **Bogenspektrum** erhält man bei Verwendung eines elektrischen Lichtbogens als Heizquelle. Dazu wird die Substanz in den Krater einer Graphitelektrode eingefüllt und durch einen starken Gleichstrom-Lichtbogen auf hohe Temperaturen gebracht. Wird z.B. im Lichtbogen eine Metall-Legierung erhitzt, so besteht der Metaldampf aus neutralen Atomen, denen man dann das Spektrum erhält. Wegen der höheren Temperatur gegenüber der Bunsenbrennerflamme sind größere Anregungssprünge der Elektronen möglich, wodurch dann im Bogenspektrum neue Linien zu sehen sind, die diesen größeren Quantensprüngen der Elektronen entsprechen.

Im **Funkenspektrum** bei dem die Anregung durch einen elektrischen Funken erfolgt, erhält man die Spektren der einfach oder mehrfach geladenen Kationen. Je nachdem, ob der Substanzdampf aus einfach, zweifach oder dreifach positiven Ionen besteht, spricht man ersten, zweiten oder dritten Funkenspektrum.

Das Bogenspektrum eines Elementes ähnelt sehr stark dem 1. Funkenspektrums des Elementes mit der nächst höheren Ordnungszahl, da beide Atom und Ion, die gleiche Elektronenanzahl besitzen.