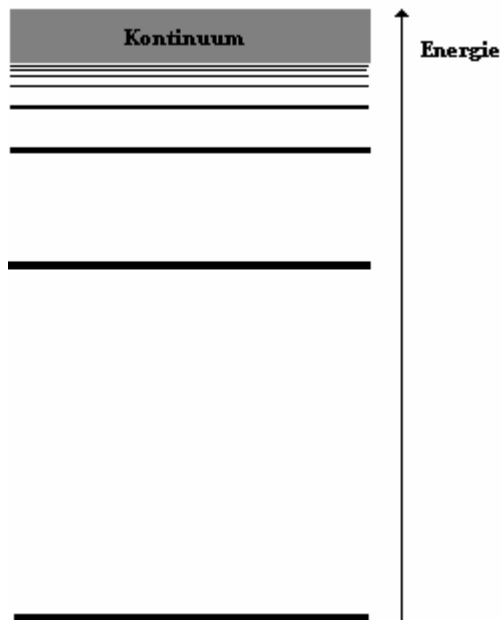


# Spektralanalyse

In diesem Versuch sollen mit Hilfe eines Prismenspektrometers verschiedene Substanzen anhand ihres Emissions- bzw. Linienspektrums identifiziert werden. Bevor wir jedoch Versuchs-aufbau, -durchführung und -auswertung behandeln, werden noch einige grundlegende physikalische Begriffe und Phänomene, die für das Verständnis und die Funktionsweise des Versuchs unerlässlich sind, erläutert.

## 1. Theoretische Grundlagen

Wie stellt man sich heute den Aufbau der Materie vor? Sämtliche Substanzen sind Kombinationen von Atomen der verschiedenen chemischen Elemente, wobei die Atome eines Elementes untereinander denselben Aufbau<sup>1</sup> aufweisen. Als Atom bezeichnet man einen Atomkern ( $\varnothing < 5 \cdot 10^{-14} \text{m}$ ) mit der ihn umgebenden Elektronenhülle ( $\varnothing \approx 10^{-10} \text{m}$ ), falls die Zahl der Elektronen in der Hülle gleich der Zahl der Protonen im Kern ist. Die Rutherford'schen Streuversuche mit  $\alpha$ -Teilchen zeigen, daß der Atomkern positiv geladen und sehr klein im Vergleich zur Atomhülle ist. Nils Bohr entwickelt daraufhin das Bohrsche Atommodell. Die Elektronen in der Atomhülle sollen den Kern umkreisen, wobei die elektrostatische Anziehung (Coulombkraft) der Zentripetalkraft entspricht, die die Elektronen auf ihren Kreisbahnen hält. Damit dieses Modell mit der klassischen Physik übereinstimmt, hat Bohr zusätzlich strahlungsfreie Bahnen postuliert, die für die Elektronen nur ganz bestimmte Energiezustände sog. Quantenzustände zulassen.

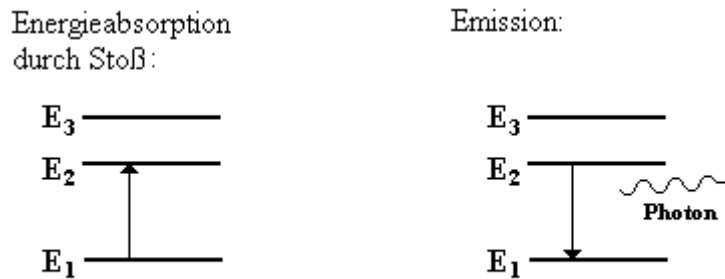


Die Energie dieser Zustände nimmt mit zunehmender Entfernung vom Atomkern zu, der energetische Abstand jeweils benachbarter Bahnen jedoch ab. Dieser Sachverhalt wird in der nebenstehenden Skizze veranschaulicht. Dabei repräsentieren die waagerechten Balken immer einen bestimmten, festen Energiezustand den ein Elektron annehmen kann. Befinden sich alle Elektronen eines Atoms im niedrigsten Energiezustand, so spricht man von dem Grundzustand des Atoms. Durch Stöße mit Ionen oder Elektronen können Atome jedoch in einen „angeregten“ Zustand versetzt werden. Experimentell bewerkstelligt man diesen Vorgang, indem Dämpfe von Flüssigkeiten oder Festkörpern bei Unterdruck in ein evakuiertes Gefäß gebracht werden. An gegenüberliegenden Enden des Gefäßes befinden sich Elektroden zwischen denen eine hohe Spann-

ung angelegt wird. Geladene Teilchen erfahren in dem elektrischen Feld eine starke Beschleunigung und können an den Gasatomen gestreut werden. Was geschieht bei diesem Streuvorgang?

<sup>1</sup>Diese Formulierung ist nicht exakt, da zu einem Element verschiedene Isotope existieren können. Die Atome eines Elementes müssen lediglich dieselbe Protonenzahl besitzen.

Wir wissen, daß die Elektronen in der Hülle der Gasatome nur bestimmte definierte Energiezustände bzw. Bahnradien annehmen dürfen. Bei dem Stoßvorgang wird auf das Elektron eine Energie  $\Delta E$  übertragen, die genau der Differenz zweier möglicher Energieniveaus entspricht, d.h. es wird von der innersten Bahn mit Energie  $E_1$  auf eine höhere Bahn mit Energie  $E_2$  gehoben (Absorption). Es befindet sich nun im angeregten Zustand. Der angeregte Zustand ist jedoch instabil und nach kurzer Zeit nimmt das Elektron unter Aussendung eines Lichtquants (Photon) wieder den energetisch günstigen Grundzustand an. Das Elektron „fällt“ auf die innere Bahn zurück (Emission).



Die bei der Emission freigesetzte Energie  $\Delta E$  wird als Lichtwelle (Photon) abgestrahlt, dessen Frequenz sich über folgende Beziehung berechnen läßt:

$$\Delta E = E_2 - E_1 = h \cdot \nu \quad \text{mit} \quad h = 6.626 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$$

Die Konstante  $h$  wird Plancksches Wirkungsquantum genannt. Mit

$$c = \lambda \cdot \nu$$

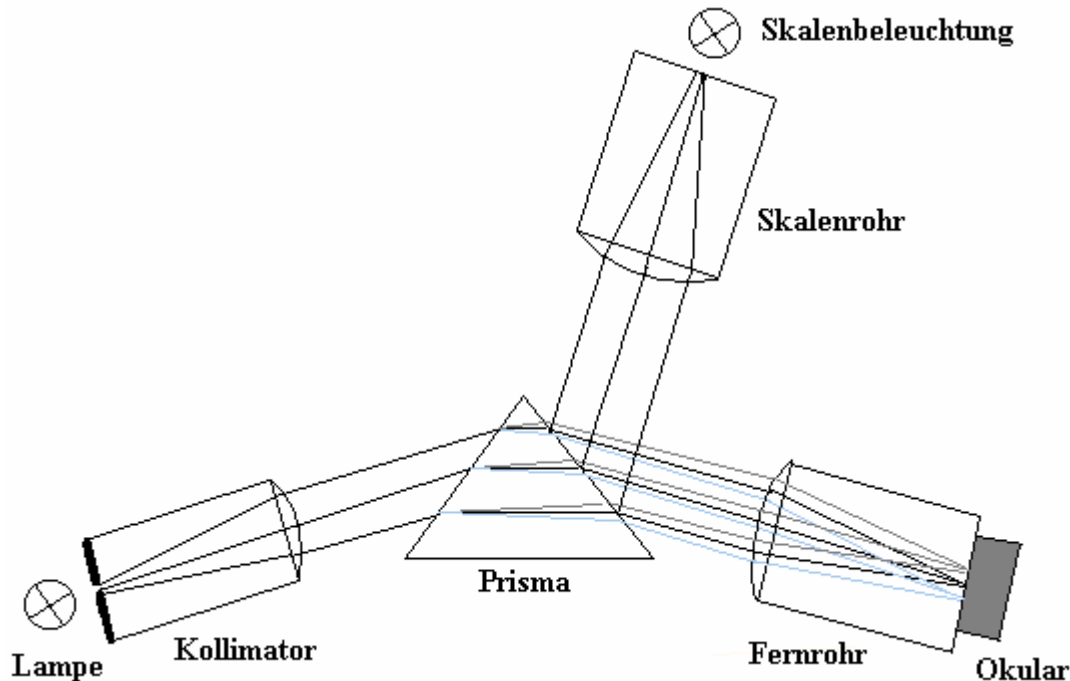
ist damit auch die Wellenlänge  $\lambda$  des Lichts eindeutig bestimmt, da die Lichtgeschwindigkeit  $c$  im Vakuum eine Konstante ist. Die Lage der Energieniveaus bzw. Elektronenbahnen ist für alle Atome eines Elements charakteristisch. Weiterhin können durchaus mehrere Elektronen eines Atoms gleichzeitig angeregt werden, wobei auch unterschiedliche Energiedifferenzen (im Bild:  $\Delta E = E_3 - E_1$  oder  $\Delta E = E_3 - E_2$ ) möglich sind. Diesen Energiedifferenzen entsprechen nach den obigen Gleichungen bestimmte Wellenlängen, so daß die Atome eines Elements jeweils ein für sie elementspezifisches Gemisch von Lichtwellen verschiedener Wellenlänge ausstrahlen. Liegen diese Wellenlängen im sichtbaren Bereich von 400 bis 800 nm, handelt es sich in der Regel um Zustandsänderungen der Valenzelektronen<sup>2</sup>. Selektiert man das ausgesandte Licht noch mit Hilfe eines Spektralapparates nach seinen Spektralfarben, so erhält man das sogenannte elementspezifische *Linienspektrum*.

In diesem Versuch wird zur spektralanalytischen Untersuchung ein *Prismenspektrometer* verwendet. Das Prismenspektrometer sortiert das ausgesandte Licht gruppenweise nach einem gemeinsamen Kriterium verschiedener Größe - hier der Wellenlänge  $\lambda$ . Dabei wird die *Dispersion* des Lichts durch ein Prisma ausgenutzt. Unter Dispersion versteht man die Abhängigkeit der Phasengeschwindigkeit des Lichts bzw. der Brechzahl des Prismas von der Wellenlänge. Diese Abhängigkeit ist für jedes Prisma kennzeichnend. Nimmt die Brechzahl mit wachsender Wellenlänge ab, spricht man von *normaler* Dispersion, d.h. blaues Licht wird stärker gebrochen als rotes.

<sup>2</sup>Elektronen der äußeren Schale

## 2. Versuchsaufbau und Versuchsdurchführung

Der gesamte Versuchsaufbau besteht lediglich aus einem Prismenspektrometer, dessen schematischer Aufbau in nachfolgender Abbildung aufgezeigt wird.



Mit einer Dampfampe wird ein Spalt  $S$  bestrahlt, der sich im Brennpunkt einer plankonvexen Linse befindet. Den Spalt und die Linse nennt man auch Kollimator. Er verwandelt das divergierende Lichtbündel in ein Parallellichtbündel. Dieses trifft anschließend auf das Prisma. Aufgrund der Dispersion des Prismenmaterials werden die Anteile verschiedener Wellenlänge verschieden stark gebrochen und somit selektiert. Lichtwellen gleicher Wellenlänge werden gleich stark gebrochen und verlassen das Prisma wiederum als parallele Strahlenbündel, wie es in obiger Abb. angedeutet worden ist. Nun treffen die Lichtstrahlen auf ein Fernrohr, das auf unendlich eingestellt ist, um die verschiedenen Parallellichtbündel in der Brennebene zu fokussieren. Dort sieht man bei der Beobachtung mit dem Auge die Bilder des Spaltes  $S$  als Linien verschiedener Farben, deren Schärfe noch durch das Okular eingestellt werden kann. Es entteht für das in der Dampfampe als Gasfüllung verwendete chemische Element das charakteristische Linienspektrum. Um die Lage der einzelnen Linien messen zu können, wird durch das Skalensrohr das Bild einer Skala in den Strahlengang des Fernrohres projiziert. Dies ermöglicht es dem Beobachter die Skalenteile der einzelnen Spektrallinien mühelos abzulesen.

Eine große Schwäche des Prismenspektrometers ist die Tatsache, daß die Dispersion für jedes Prisma und Prismenmaterial unterschiedlich ist. Ein Prisma aus Kochsalz ( $\text{NaCl}$ ) besitzt eine andere funktionale Abhängigkeit  $n(\lambda)$  von Brechungsindex  $n$  und Wellenlänge  $\lambda$  als ein Prisma aus Flintglas oder einem Flußspatkristall ( $\text{CaF}_2$ , Calciumfluorit). Deshalb muß die Skala eines solchen Spektrometers erst mit Hilfe von Spektrallinien **bekannter** Wellenlänge geeicht werden, bevor eine absolute Wellenlängenmessung möglich ist.

Diesen Umstand berücksichtigen wir bei der Versuchsdurchführung. Im ersten Aufgabenteil benutzen wir zur Eichung der Skala eine Cadmium-Gaslampe. Die Lagen  $s$  der sichtbaren Spektrallinien lesen wir an der eingblendeten Skala ab. Nun ordnen wir diesen Skalenteilen

s, die uns aus der Literatur bekannten Wellenlängen  $\lambda$  zu. Der Eichvorgang ist damit abgeschlossen.

Im zweiten Aufgabenteil tragen wir die beobachteten Skalenteile s gegen den Kehrwert der entsprechenden Wellenlängen zum Quadrat  $1/\lambda^2$  auf. Durch geeignete Extrapolation der Meßwerte erhalten wir eine glatte Eichkurve, die auch *Winkeldispersionskurve* genannt wird. Aus diesem Diagramm können wir nun zu beliebigen Skalenteilen s die korrespondierende Wellenlänge  $\lambda$  ermitteln.

Das machen wir uns im letzten Aufgabenteil des Versuch zunutze. Hier versuchen wir das chemische Element der Gasfüllung einer Dampfampe aufgrund seines Emissionsspektrums zu identifizieren. Dazu notieren wir die Lage, den Farbeindruck und den Helligkeitseindruck der Spektrallinien, ordnen den gemessenen Skalenteilen s über die Winkeldispersionskurve die entsprechenden Wellenlänge zu und vergleichen zuletzt das Linienspektrum mit den Emissionsspektra, die in den Tabellen der einschlägigen Spezialliteratur aufgeführt werden. Durch diesen Vergleich können die Substanzen eindeutig bestimmt werden. In diesem Versuch untersuchen wir mittels verschiedener Dampfdrucklampen drei unterschiedliche Stoffe.

### 3. Versuchsauswertung

#### Aufgabenteil 1 und 2

Die Literaturwerte für die Spektrallinien von Cadmium lauten:

Wellenlänge $\lambda$ in nm	Farbeindruck	Helligkeitseindruck
643,85	rot	stark
635,99	gelbrot	schwach
508,58	grün	stark
479,99	blaugrün	stark
467,82	blau	stark
441,46	blau	mittel

Unsere Meßwerte lauten:

Farbeindruck	Helligkeitseindruck	Zuordnung der Wellenlänge $\lambda$ in nm	Skalenteil s	$\frac{1}{\lambda^2} \cdot \frac{1}{\mu\text{m}^2}$
rot	stark	643,85	3,00	2,412
grün	stark	508,58	5,25	3,866
blau-grün	stark	479,99	6,05	4,340
violett	stark	467,82	6,40	4,569

Aus diesen vier Zahlenpaaren bestimmen wir die Winkeldispersionskurve. Diese ist mit Hilfe des Computerprogramms für symbolische Mathematik „Maple V“ erstellt worden! Durch Interpolation ist die Kurve durch folgendes Polynom  $f(s)$  genähert worden (siehe Diagramm).

$$f(s) = 0.02098251589 \cdot s^3 - 0.3176638206 \cdot s^2 + 2.16930088 \cdot s - 1.803456183$$

Damit haben wir die Eichkurve bestimmt.

### Aufgabenteil 3

Wir haben die Emissionsspektren von drei verschiedenen Gasdrucklampen aufgenommen. Über die Winkeldispersionskurve bzw.  $f(s)$  können wir den einzelnen Linien sowohl graphisch als auch rechnerisch die entsprechenden Wellenlängen zuordnen. Hier wird der rechnerische Weg gewählt. Unsere Messungen für Lampe 4 ergeben:

Farbeindruck	Helligkeits-eindruck	Skalenteil s	$\frac{1}{\lambda^2} \cdot \frac{1}{\mu\text{m}^2}$	Wellenlänge $\lambda$ in nm
rot	mittel	2,70	2,151	681,84
rot	stark	3,30	2,650	614,30
gelb-rot	mittel	3,55	2,833	594,12
gelb	mittel	3,80	3,004	576,97
hellgrün	mittel	4,08	3,184	560,42
hellgrün	mittel	4,12	3,209	558,23
grün	mittel	4,35	3,349	546,44
grün	mittel	4,40	3,379	544,01
violett	stark	6,80	4,857	453,75
violett	stark	6,70	4,782	457,29

Der Vergleich mit den Literaturwerten zeigt, daß es sich hier trotz einiger Abweichungen um Helium (He) handelt.

Meßwerte für Lampe 2:

Farbeindruck	Helligkeits-eindruck	Skalenteil s	$\frac{1}{\lambda^2} \cdot \frac{1}{\mu\text{m}^2}$	Wellenlänge $\lambda$ in nm
gelb	stark	3,9	3,070	570,73
grün	stark	4,45	3,408	541,69
grün-blau	mittel	5,25	3,866	508,59
blau	stark	6,05	4,340	480,01
dunkel-blau	stark	6,40	4,569	467,83
violett	stark	7,6	5,546	424,46

Das ist das Linienspektrum von Quecksilber (Hg) !

Meßwerte für Lampe 1:

Farbeindruck	Helligkeits-eindruck	Skalenteil s	$\frac{1}{\lambda^2} \cdot \frac{1}{\mu\text{m}^2}$	Wellenlänge $\lambda$ in nm
rot	mittel	3,35	2,688	609,94
gelb-orange	sehr stark	3,7	2,937	583,51
grün	mittelstark	4,05	3,166	562,01
grün	schwach	5,05	3,753	516,12
blau	mittel	5,50	4,009	499,44

Hierbei handelt es sich wohl um Natrium (Na), obwohl die blaue Spektrallinie im Na-Spektrum nicht auftaucht.

## 4. Fehlerrechnung

Beim Ablesen der Skala durch das Okular treten natürlicherweise Ablesefehler auf. Nehmen wir an, daß der Fehler in der Größenordnung  $\Delta s = \pm 0.01$  Skalenteile liegt. Dann können wir mittels der Dispersionskurve den Fehler in der Wellenlängenbestimmung abschätzen. Da die Dispersionskurve in guter Näherung einer Geraden entspricht, errechnen wir ihre Steigung. Dazu benötigt man zwei weit auseinanderliegende Punkte auf der Kurve. Hier wählen wir  $P_1(3,0; 2,412)$  und  $P_2(6,4; 4,569)$ . Dann gilt für die Steigung:

$$m = \frac{4,569 - 2,412}{6,4 - 3,0} \cdot \frac{1}{\mu\text{m}^2} \approx 0,6344 \frac{1}{\mu\text{m}^2}$$

Für die Wellenlängenänderung gilt dann mit  $\lambda_1(s=3) = 643,85$  nm:

$$\Delta\lambda = \lambda_{\Delta s} - \lambda_1 = \frac{\lambda_1}{\sqrt{1 + m \cdot \Delta s \cdot \lambda_1^2}} - \lambda_1 \approx \left( \frac{643,85}{\sqrt{1 + 0,6344 \cdot 10^{-6} \cdot 643,85^2}} - 643,85 \right) \text{nm} \approx -71 \text{nm}$$

Die Fehler aus der Ableseungenauigkeit betragen also ungefähr 70-80 nm. Nun ermitteln wir zu jeder Meßreihe den mittleren Fehler zwischen den aus der Eichkurve ermittelten Wellenlängen und den Werten in der Spektraltafel.

Helium-Dampflampe		Quecksilber-Dampflampe		Natrium-Dampflampe	
$\lambda_{\text{Mess}} - \lambda_{\text{Lit}}$ in nm	$ \Delta\lambda $ in nm	$\lambda_{\text{Mess}} - \lambda_{\text{Lit}}$ in nm	$ \Delta\lambda $ in nm	$\lambda_{\text{Mess}} - \lambda_{\text{Lit}}$ in nm	$ \Delta\lambda $ in nm
681,84-706,54	24,7	570,73-579,07	8,34	609,94-616,08	6,14
614,30-667,82	53,52	541,69-546,07	4,38	583,51-589,59	6,08
594,12-587,56	6,56	508,59-491,60	16,99	562,01-589,00	26,99
546,44-504,77	41,67	480,01-435,84	44,17	516,12-567,57	51,45
453,75-447,15	6,6	467,83-407,78	60,05		
457,29-438,79	18,5	424,46-404,66	19,8		
$\langle \Delta\lambda \rangle = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n  \Delta\lambda_i $	25,26	$\langle \Delta\lambda \rangle = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n  \Delta\lambda_i $	25,62	$\langle \Delta\lambda \rangle = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n  \Delta\lambda_i $	22,67

Der Vergleich der mittleren Fehler unserer Messungen mit dem aus der Ableseungenauigkeit folgenden Schwankung zeigt:

$$\langle \Delta\lambda \rangle_{\text{He}} \approx \langle \Delta\lambda \rangle_{\text{Hg}} \approx \langle \Delta\lambda \rangle_{\text{Na}} < 80 \text{nm}$$

Das bedeutet, daß unsere Meßergebnisse doch recht genau sind und gut mit den Literaturwerten übereinstimmen. Offensichtlich beschreibt unsere Eichkurve die Dispersion des Prismas gut.

Es sei jedoch noch auf einige Fehlerquellen hingewiesen. Die einzelnen Spektrallinien sind wie schon zuvor erwähnt, Bilder des Spaltes S, die eine gewisse Breite besitzen und somit das Ablesen der Skala erschweren. Desweiteren ist die verwandte Skala relativ grob gewesen. Skaleneinteilungen für die letzte Nachkommastelle von S sind nicht vorhanden gewesen. Die größte Schwäche bei der Versuchsdurchführung liegt jedoch bei der Bestimmung der Winkeldispersionskurve, die lediglich auf vier Meßwerten basiert. Dies ist für eine detaillierte Beschreibung der Dispersion des Prismas zu wenig. Um das zu vermeiden, müßte man mehrere Lampen zur Eichung verwenden, oder zumindest eine Lampe benutzen, die wesentlich mehr Spektrallinien aufweist.