



EUROPA-FACHBUCHREIHE
für Chemieberufe

Instrumentelle Analytik

Theorie und Praxis

4. Auflage

Heinz Hug

VERLAG EUROPA-LEHRMITTEL · Nourney, Vollmer GmbH & Co. KG
Düsselderger Straße 23 · 42781 Haan-Gruiten
Europa-Nr.: 72116

Autor:

Dr. rer. nat. Heinz Hug

Diplom-Chemiker

Wiesbaden

Verlagslektorat:

Dr. Astrid Grote-Wolff

Bildbearbeitung:

Grafische Produktionen Jürgen Neumann, 97222 Rimpar

Zeichenbüro des Verlags Europa-Lehrmittel, 73760 Ostfildern

4. Auflage 2020

Druck 5 4 3 2 1

Alle Drucke derselben Auflage sind parallel einsetzbar, da sie bis auf die Behebung von Druckfehlern untereinander unverändert sind.

ISBN 978-3-8085-2960-7

Alle Rechte vorbehalten. Das Werk ist urheberrechtlich geschützt. Jede Verwendung außerhalb der gesetzlich geregelten Fälle muss vom Verlag schriftlich genehmigt werden.

© 2020 by Verlag Europa-Lehrmittel, Nourney, Vollmer GmbH & Co. KG, 42781 Haan-Gruiten
<http://www.europa-lehrmittel.de>

Satz: Grafische Produktionen Jürgen Neumann, 97222 Rimpar**Umschlaggestaltung:** braunwerbeagentur, Radevormwald unter Verwendung eines Fotos der Bruker Optik GmbH, Ettlingen**Druck:** optimal media GmbH, 17207 Röbel/Müritz

Vorwort

Die Entwicklung moderner, hoch wirksamer Pharmazeutika, leistungsfähiger Werkstoffe, spezifisch wirkender Pflanzenschutzmittel und zahlreicher anderer spezialisierter Chemieprodukte setzt nicht nur eine effiziente Forschung sowie Entwicklung aufwändiger Synthesetechniken und Trennmethode voraus. Sie stellt auch hohe Ansprüche an die Methoden der instrumentellen Analytik, denn immer komplexere Molekülstrukturen müssen aufgeklärt und gesichert werden. Auch ist die Messung von Ultraspuren im Submikrogrammbereich innerhalb kürzester Zeit Voraussetzung für die kontinuierliche Qualitätssicherung hoch spezialisierter Produkte (z. B. Halbleiter für Computerchips) und unabdingbar für eine moderne, zeitgemäße Umweltpolitik.

Mit den stetig steigenden Anforderungen an chemische und pharmazeutische Produkte geht eine rasante Weiterentwicklung der instrumentellen Analytik einher. Bestehende Analysemethoden werden verfeinert, neue Methoden entwickelt, und durch moderne Gerätetechnik werden innerhalb kurzer Zeit genaue Informationen über die Zusammensetzung einer Probe erzielt. Wegen der anspruchsvollen Aufgabenstellung muss sich der Mitarbeiter eines chemisch-analytischen Labors auf seinem fundierten Grundwissen aufbauend permanent aktuelles Fachwissen aneignen, um den an ihn gestellten Anforderungen gerecht zu werden.

Das vorliegende Buch „**Instrumentelle Analytik – Theorie und Praxis**“ richtet sich an **Studierende an Fachschulen, Schwerpunkt Chemietechnik**, sowie an **Hochschulen**. Darüber hinaus ist es für den im Beruf stehenden **Praktiker** bestens geeignet, der sich einen Überblick über die Methoden der modernen instrumentellen Analytik verschaffen will oder auch sich eingehend in einen Teilbereich einarbeiten möchte.

Aufgrund seiner an der beruflichen Praxis ausgerichteten Struktur und der besonderen didaktischen Darstellungsweise eignet sich das Buch gut zum **Selbststudium**. Eine **reichhaltige vierfarbige Bebilderung**, **zahlreiche Merksätze**, **Tabellen** und **Musteraufgaben** tragen zum Verständnis und zum Lernerfolg der oftmals anspruchsvollen naturwissenschaftlich-technischen Zusammenhänge bei. **Zahlreiche Übungsaufgaben mit vollständigen Lösungen** im Anhang ermöglichen das Vertiefen und praktische Anwenden des erlernten Stoffes. Aufgrund des **umfangreichen Sachwortverzeichnisses** stellt das Buch darüber hinaus einen wertvollen aktuellen Wissensspeicher dar. Fachbegriffe können zügig nachgeschlagen werden. Dadurch kann Fachwissen im Hinblick auf konkrete Aufgabenstellungen in der beruflichen Praxis zielgerichtet wieder aufgefrischt werden.

Schwerpunktthemen des Buches sind: UV/Vis-Spektroskopie, IR-Spektroskopie, NMR-Spektroskopie, Massenspektrometrie, Atomspektroskopie, Elektroanalytik sowie Chromatographie. Auch solche Themen werden behandelt, die oft wegen ihrer Komplexität gemieden werden: die präzise Unterscheidung von kontinuierlichen Spektren, Linien- und Bandenspektren, das *Jablonski*-Schema, die *Fourier*-Transformation, die Faltung und die Auswahlregeln in der Spektroskopie. Ziel des Autors ist es, ein fundiertes und umfassendes Verständnis für die **Theorie der instrumentellen Analytik** zu schaffen. Auch der **Praxis der instrumentellen Analytik** kommt in dem Buch eine große Bedeutung zu. Deshalb wird auf die Schritte der **Probenvorbereitung** genauso intensiv eingegangen wie auf die Prinzipien der **Qualitätssicherung** und ihre gesetzlichen Grundlagen (z. B. GLP). Aufbau und Funktion klassischer Apparate, aber auch von Neuentwicklungen wie das Orbitrap-Massenspektrometer, werden eingehend beschrieben. Zusätzlich vermittelt eine Auswahl moderner, marktgängiger Geräte im Anhang des Buches dem Leser einen guten Überblick über die **aktuelle Gerätetechnik**.

In der **4. Auflage** wurden Leserhinweise aufgegriffen und Text sowie Bilder nach gründlicher Durchsicht optimiert. Darüber hinaus wurde die Auswahl marktgängiger Geräte im Anhang aktualisiert.

Wir wünschen unseren Leserinnen und Lesern viel Erfolg und Freude beim Einstieg und der Vertiefung seines Fachwissens zur aktuellen instrumentellen Analytik. Hinweise und Ergänzungen, die zur Verbesserung und Weiterentwicklung des Buches beitragen, werden unter der Verlagsadresse oder per E-Mail (lektorat@europa-lehrmittel.de) dankbar entgegengenommen.

1	Emission sowie Absorption elektromagnetischer Strahlung	9
1.1	Entstehung elektromagnetischer Strahlung und Influenz	9
1.2	Frequenz, Wellenlänge, Lichtgeschwindigkeit und Wellenzahl	11
1.3	Quantenprinzip und <i>Plancksche</i> Strahlungsgleichung	15
1.4	Fotometrische Grundgrößen	19
1.5	Das <i>Bouguer-Lambert-Beersche</i> Gesetz	20
1.6	Spektrenarten	26
1.6.1	Linienspektren	27
1.6.2	Bandenspektren	29
1.6.3	Kontinuierliche Spektren	29
	Übungen zu Kapitel 1	30
2	UV/Vis-Spektroskopie	32
2.1	Elektronenübergänge in Molekülen	32
2.2	UV/Vis-Spektren	35
2.3	Chromophore, Auxochrome und Lösemiteleinflüsse	37
2.4	Fotometrie als quantifizierende UV/Vis-Spektrometrie	41
2.5	Funktion und Aufbau von Spektralapparaten	44
2.5.1	Das Auflösungsvermögen dispersiver Spektralapparate	50
2.6	Küvetten und Lösemittel	51
2.7	Detektoren in der UV/Vis-Spektrometrie	52
2.8	Vorgänge nach der Absorption	58
2.9	Fluoreszenz-Spektrometrie und Trübungsmessung	61
	Übungen zu Kapitel 2	64
3	Infrarot-Spektroskopie	68
3.1	Rotationsspektroskopie und Rotationsquantenzahl	69
3.2	Schwingungs-Rotations-Spektroskopie	74
3.2.1	Die Schwingungsquantenzahl	76
3.2.2	Feinstruktur von Schwingungs-Rotations-Spektren	79
3.2.3	Kombinationen und Wechselwirkungen von Molekülschwingungen	82
3.2.4	Bandenbreite und Faltung	84
3.3	Spektrometer im Mikrowellen- und IR-Bereich	87
3.3.1	Mikrowellenspektrometer	87
3.3.2	Dispersive IR-Spektrometer	88
3.3.3	Strahlungsquellen	91
3.3.4	Detektoren in der IR-Spektroskopie	92
3.3.5	Präparationsmethoden	93
3.3.6	Nichtdispersive IR-Spektrometrie (NDIR)	94
3.3.7	<i>Fourier</i> -Transform-Infrarotspektrometer (FT-IR-Spektrometer)	98
3.3.7.1	Die <i>Fourier</i> -Transformation	98
3.3.7.2	Das <i>Michelson</i> -Interferometer	100
3.3.7.3	Die Signalverarbeitung in einem FT-IR-Spektrometer	103
3.3.7.4	Die Vorteile der FT-IR-Spektrometer	106
3.4	Interpretation von IR-Spektren	106
3.4.1	Kurze Anleitung zur IR-Spektreninterpretation	108
3.5	Quantifizierende IR-Spektroskopie	113
3.6	IR-Emissionsspektroskopie	115
3.7	Ferninfrarotspektroskopie (FIR)	117
3.8	NIR-Spektroskopie	117
	Übungen zu Kapitel 3	122

4	Raman-Spektroskopie	128
4.1	Strahlungslose Relaxation, <i>Stokes</i> -Verschiebung, <i>Rayleigh</i> -Streuung und <i>Raman</i> -Effekt	128
4.2	<i>Raman</i> -Verschiebung und <i>Raman</i> -Spektrum	130
4.3	Auswahlregeln der <i>Raman</i> -Spektroskopie	133
4.4	Interpretation von <i>Raman</i> -Spektren	137
4.5	Steckbrief der <i>Raman</i> -Spektroskopie	141
4.6	<i>Raman</i> -Spektrometer	143
4.6.1	Dispersive <i>Raman</i> -Spektrometer	144
4.6.2	<i>Fourier</i> -Transform- <i>Raman</i> -Spektrometer	147
4.7	Anwendungsbeispiele der <i>Raman</i> Spektroskopie	148
4.7.1	Strukturaufklärung und Identifizierung	148
4.7.2	<i>Raman</i> -Mikroskopie	150
4.7.3	<i>Raman</i> -Diagnostik in der Medizin	151
4.7.4	Untersuchung von Molekülschwingungen	151
4.7.5	Anwendungen in der Industrie	152
4.7.6	UV-Resonanz- <i>Raman</i> -Spektroskopie	153
	Übungen zu Kapitel 4	155
5	Kernresonanz-Spektroskopie (NMR-Spektroskopie)	156
5.1	Physikalische Grundlagen der Kernresonanz	156
5.1.1	Resonanzbedingungen	158
5.1.2	Besetzungshäufigkeit, Auflösung und Empfindlichkeit	160
5.2	Chemische Verschiebung	162
5.3	NMR-Spektrometer	166
5.3.1	CW-NMR-Spektrometer	166
5.3.2	FT-NMR-Spektrometer	169
5.3.3	Relaxation, FID-Kurve und <i>Fourier</i> -Transformation	170
5.3.4	Faltung des FT-NMR-Spektrums	174
5.3.5	Vorteile der FT-NMR-Spektroskopie	175
5.4	NMR-Spektren	175
5.4.1	Spin-Spin-Kopplung (Skalare Kopplung, <i>J</i> -Kopplung)	178
5.4.2	Lösemittel und Lösemittelleffekte	182
5.4.3	Aromatenprotonen	184
5.4.4	Äquivalente Kerne und stereochemische Einflüsse	186
5.4.5	Skalare Kopplungsmöglichkeiten und NMR-Spektrenordnung	190
5.4.6	Maßnahmen bei Spektren höherer Ordnung	195
5.5	Der Kern- <i>Overhauser</i> -Effekt	197
5.6	¹³ C-NMR-Spektroskopie	199
5.7	Zweidimensionale FT-NMR-Spektroskopie	204
5.8	Anwendungsbeispiele der Kernresonanz	207
	Übungen zu Kapitel 5	210
6	Massenspektrometrie	214
6.1	Das <i>Aston</i> -Massenspektrometer	215
6.2	Klassifizierung der Massenspektrometer entsprechend der Analysatoren	216
6.2.1	Einfach fokussierende Sektorfeldgeräte	217
6.2.2	Doppelfokussierende Massenspektrometer	218
6.2.3	Quadrupol-Massenspektrometer	219
6.2.4	Flugzeit-Massenspektrometer (TOF-MS)	221
6.2.5	Ioneneinfang-Analysator (Ion Trap)	223
6.2.6	<i>Fourier</i> -Transform-Massenspektrometer (FT-MS und FT-ICR-MS)	224

6.2.7	Der Orbitrap-Analysator	227
6.3	Ionisierung	229
6.3.1	Elektronenstoßionisation, Elektronenionisierung (EI)	229
6.3.2	Chemische Ionisierung im Vakuum (CI)	231
6.3.3	Vergleich harter und weicher Ionisierungsarten.	231
6.3.4	Elektrospray-Ionisation (ESI)	232
6.3.5	Chemische Ionisierung unter Atmosphärendruck (APCI)	233
6.3.6	MALDI	235
6.3.7	Fast Atomic Bombardement (FAB) und Sekundärionen-Massenspektrometrie (SIMS)	238
6.3.8	Feldionisation (FI) und Felddesorption (FD)	239
6.4	Probenzuführung	241
6.5	Detektoren	242
6.6	Vergleichende Übersicht der Massenspektrometer (MS)	245
6.7	Tandem- und Hybrid-Massenspektrometer	246
6.8	Interpretation von Massenspektren	248
	Übungen zu Kapitel 6	254

7 Atomspektrometrie 256

7.1	Atomabsorptionsspektrometrie (AAS)	256
7.1.1	Physikalische Grundlagen der Atomabsorption	256
7.1.2	Aufbau des Atomabsorptionsspektrometers	259
7.1.3	Strahlungsquellen	261
7.1.3.1	Die Hohlkathodenlampe (HKL)	261
7.1.3.2	Elektrodenlose Entladungslampen (EDL)	262
7.1.3.3	Kontinuierliche Strahlungsquellen	262
7.1.4	Atomisierung	263
7.1.4.1	Atomisierung in der Flamme (F AAS)	263
7.1.4.2	Elektrothermische Atomisierung (ET AAS, GF AAS)	264
7.1.4.3	Atomisierung durch Kaltdampftechnik (CV AAS)	265
7.1.4.4	Atomisierung durch Hydridbildung (HG AAS)	265
7.1.5	Monochromatoren	266
7.1.6	Systematische Fehler und Störungen der AAS-Messung	267
7.1.7	Korrektur der Untergrundabsorption und Kalibrierung	268
7.1.8	Hochauflösende Atomabsorptionsspektrometrie mit Kontinuumstrahlern (HR-CS AAS)	271
7.2	Optische Emissionsspektrometrie (OES)	273
7.2.1	Flammenfotometrie	274
7.2.2	Plasma-Emissionsspektrometrie (ICP-OES)	275
7.2.2.1	Plasmabrenner und optische Emission	276
7.2.2.2	Polychromatoren in der ICP-OES	278
7.2.3	Vergleich AAS und ICP-OES	278
7.3	Plasmabrenner und Massenspektrometer – die ICP-MS	279
7.4	<i>Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA)</i>	280
7.4.1	<i>Röntgenröhre und Bremsspektrum</i>	281
7.4.2	<i>Röntgenspektrallinien und Röntgenfluoreszenz</i>	281
7.4.3	<i>Das Röntgenfluoreszenzspektrometer</i>	283
7.4.4	<i>Quantifizierung mittel RFA</i>	285
	Übungen zu Kapitel 7	287

8 Elektroanalytik 289

8.1	Physikalisch-chemische Grundlagen der Elektroanalytik	289
8.1.1	Elektrolyse	289

8.1.2	Elektrochemische Spannungsreihe und Freie Enthalpie (ΔG)	291
8.1.3	Elektrolyse, Polarisation, Diffusion und Überspannung	296
8.1.4	Die <i>Nernstsche</i> Gleichung	300
8.1.5	Leitfähigkeit von Elektrolytlösungen	304
8.1.5.1	Ionenbeweglichkeit, Ionenleitfähigkeit und Grenzleitfähigkeit	308
8.1.5.2	Überführung	310
8.1.6	Physikalisch-chemischer Steckbrief der Elektroanalytik	311
8.2	Elektrogravimetrie	312
8.3	Potentiometrie	314
8.3.1	Bezugselektroden	314
8.3.2	Indikatorelektroden und Messelektroden	317
8.3.3	Potentiometrische Titration	320
8.4	Konduktometrie	322
8.5	Voltammetrie und Voltammetrie	324
8.5.1	Voltammetrie oder die Polarisationsspannungsindikation	324
8.5.2	Die Polarographie – ein voltammetrisches Verfahren	327
8.5.2.1	Messtechniken in der Polarographie	331
8.5.2.2	Anwendungen der Polarographie	332
8.5.3	Zyklische Voltammetrie (Cyclovoltammetrie)	333
8.5.4	Voltammetrische Sensoren	335
8.5.5	Dead Stop-Titration	336
8.5.6	Coulometrie	338
	Übungen zu Kapitel 8	342

9 Trennmethode der Instrumentellen Analytik 344

9.1	Wurzeln der Chromatographie und erste Grundbegriffe	344
9.2	Physikalisch-chemische Grundlagen der Chromatographie	347
9.2.1	Adsorptionsgleichgewicht und Adsorptionsisotherme	348
9.2.2	Das <i>Henry-Dalton</i> -Gesetz	349
9.2.3	<i>Nernstscher</i> Verteilungssatz	350
9.3	<i>Craig</i> -Verteilung und Flüssig-Flüssig Chromatographie	352
9.4	Chromatogramm	356
9.4.1	Inneres und äußeres Chromatogramm	356
9.4.2	Retention	357
9.4.3	Verteilungskonstante und Retentionsfaktor	360
9.4.4	Trennfaktor	361
9.4.5	Peakauflösung, Trennvermögen und Zahl der Trennstufen	362
9.4.6	Lineargeschwindigkeit und Bandenbreite	366
9.5	Merkmale stationärer Phasen	368
9.6	Merkmale mobiler Phasen	370
9.7	Gradientenelution	371
9.8	Wege zur verbesserten Auflösung	374
9.9	Peaksymmetrie, Peakschiefe	375
9.10	Detektoreigenschaften	376
9.11	Qualitative Analyse	378
9.12	Quantitative Analyse	378
9.12.1	Methode des externen Standards	380
9.12.2	Methode der 100 %-Normierung	382
9.12.3	Quantifizierung mittels internen Standards	383
9.12.4	Additionsverfahren	384
9.13	Papierchromatographie	385

9.14	Dünnschichtchromatographie	386
9.14.1	Stationäre und mobile Phasen in der DC	388
9.14.2	Zweidimensionale Entwicklung	390
9.14.3	Detektion in der DC	390
9.14.4	Quantifizierung	392
9.14.5	Gängige Anwendungen der Dünnschichtchromatographie	394
9.15	Gaschromatographie	395
9.15.1	Auswahlkriterien für Trägergase	396
9.15.2	Probeneinlasssysteme in der GC	397
9.15.3	Trennsäulen in der Gaschromatographie	400
9.15.4	Temperaturprogramm statt Fließmittelgradient	406
9.15.5	Detektoren in der Gaschromatographie	406
9.15.6	Make-up-Gas	410
9.15.7	Anwendungsbeispiele der Gaschromatographie	410
9.16	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC)	412
9.16.1	Eluentförderung bei der HPLC	414
9.16.2	Säulen in der HPLC	416
9.16.3	Detektoren in der HPLC	418
9.17	Anwendungsbeispiele der HPLC	423
9.18	Spezielle chromatographische Methoden	424
9.19	Klassische Elektrophorese	430
9.20	Kapillarelektrophorese	433
	Übungen zu Kapitel 9	437

10 Probenbehandlung und Qualitätsmanagement 442

10.1	Probenahme	443
10.2	Probenvorbereitung	446
10.3	Qualitätsmanagement in der Analytik	450
10.3.1	Gute Laborpraxis (GLP) und Gute Herstellungspraxis (GMP)	452
10.3.2	Auditierung, Zertifizierung, Akkreditierung	454
10.3.3	LIM-Systeme (LIMS)	455
10.4	Qualitätssicherung und Statistik	456
10.4.1	Lageparameter	458
10.4.2	Streuparameter	459
10.4.3	Vertrauensbereich des Mittelwertes	461
10.4.4	Ausreißertests	463
10.5	Methodenvalidierung	465
10.5.1	Präzision und Richtigkeit	466
10.5.2	Linearität, Arbeitsbereich	468
10.5.3	Nachweisgrenze und Bestimmungsgrenze	469
10.5.4	Robustheit	470
10.5.5	Spezifität und Selektivität	471
10.6	Regelkarten	472
	Übungen zu Kapitel 10	475

Anhang 478

Auswahl marktgängiger Geräte 2019	478
Lösungen zu den Übungsaufgaben	502

Sachwortverzeichnis 537

1 Emission sowie Absorption elektromagnetischer Strahlung

Üblicherweise enthält eine Probe, z. B. eine Wasserprobe aus dem Rhein, eine Vielzahl Bestandteile. Man findet aber nur diejenigen, nach denen gezielt gesucht wird. Dies sind die **Analyten** bzw. die **Prüfsubstanzen**. Ein Beispiel zeigt der Glykolskandal von 1985. Weil man in den Prüflaboratorien nicht nach Diethylenglykol (3-Oxapentan-1,5-diol) suchte, konnte die Verbindung auch nicht im Wein als verbotener Zusatzstoff gefunden werden.

Tatsächlich hat die Analytik zwei Hauptaufgaben zu lösen: die Trennung (z. B. mittels Chromatographie) sowie der Nachweis bzw. die Quantifizierung der Analyte. Da viele Methoden der instrumentellen Analytik auf dem Absorptions- und Emissionsverhalten von Substanzen gegenüber elektromagnetischer Strahlung beruhen, muss man sich zunächst mit dieser fundamentalen Naturerscheinung auseinandersetzen.

1.1 Entstehung elektromagnetischer Strahlung und Influenz

Zu Beginn des 19. Jahrhunderts fand man heraus, dass ein enger Zusammenhang zwischen dem elektrischen Strom und einem Magnetfeld besteht. *H. Chr. Oersted* (1777–1851) machte dazu die entscheidende Entdeckung. Während einer Physikvorlesung beobachtete er, wie eine Magnetnadel ausschlug, die zufällig in die Nähe eines stromdurchflossenen Drahtes kam. Er folgerte daraus, dass ein elektrischer Strom I stets mit einem magnetischen Feld verbunden ist. Weitere Untersuchungen ergaben: Während ruhende elektrische Ladungen lediglich **elektrische Felder E** erzeugen, verursachen bewegte Ladungsträger immer geschlossene Magnetfelder mit der **magnetischen Flussdichte B** . Solche kreisförmigen Felder bezeichnet man als **Wirbelfelder** (Bild 1).

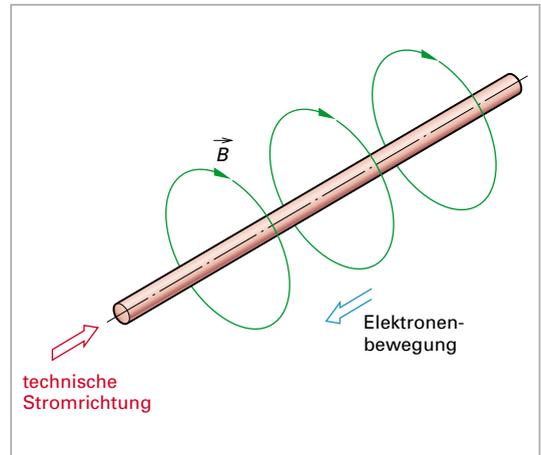


Bild 1: Magnetfeld durch bewegte Ladungen

Umgekehrt bewirken sich **zeitlich ändernde** Magnetfelder eine Verschiebung der Ladungsträger (Elektronen) in einem Leiter, z. B. einem Kupferdraht. Wird dieser in einer bestimmten Richtung durch ein Magnetfeld bewegt (Bild 2), verschieben sich gemäß der in Physiklehrbüchern beschriebenen Dreifingerregel die Elektronen in dem Leiter. Dies beruht darauf, dass der Draht während der Bewegung die Magnetfeldlinien schneidet und dadurch eine **Änderung der magnetischen Flussdichte B** erfährt. Da die technische Stromrichtung gilt, fließt der Strom vom positiven Pol (Elektronenmangel) in Richtung des negativen Pols (Elektronenüberschuss). Es verhält sich somit genau umgekehrt wie beim realen Stromfluss.

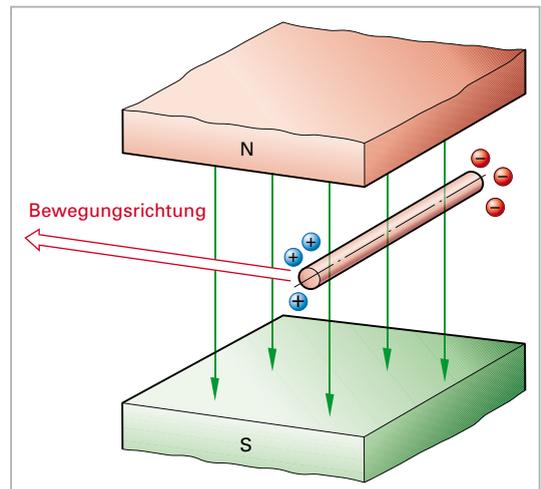


Bild 2: Elektronenverschiebung durch Bewegung eines Drahtes im Magnetfeld

Die Interpretation dieser und anderer Beobachtungen führte über einen langwierigeren Erkenntnisprozess zu vier grundlegenden Gesetzen, mit denen sich die elektromagnetische Strahlung beschreiben lässt:

■ Durchflutungssatz

Elektrische Ströme I und auch sich zeitlich verändernde elektrische Felder E werden gemäß dem Durchflutungssatz von magnetischen Feldern B umschlossen. So entsteht während der Aufladung eines Kondensators um den metallischen Leiter, aber auch um das zwischen den Platten befindliche elektrische Feld ein **magnetisches Wirbelfeld** (Bild 1).

■ Induktionsgesetz

Sich zeitlich verändernde magnetische Felder erzeugen entlang eines Drahtes eine Spannung (Potential). Infolgedessen wird der Leiter von **elektrischen Wirbelfeldern** umschlossen.

■ Gaußscher Satz

Elektrische Ladungen sind Quellen eines elektrischen Flusses. Deshalb haben die elektrische Ladung Q und der elektrische Fluss Ψ dieselbe Einheit: $A \cdot s$.

■ Satz vom magnetischen Fluss

Es gibt keine „Magnetladungen“ als Gegenstück zu den elektrischen Ladungen. Daher besitzen Magnetfelder im Gegensatz zu elektrischen Feldern keine Quellen.

J. C. Maxwell (1831–1879) hat diese vier Gesetzmäßigkeiten in den **Maxwellschen Gleichungen** zu einer Theorie der **elektromagnetischen Strahlung** zusammengefasst, deren experimenteller Beweis nach Maxwells Tod dem Physiker *Heinrich Hertz* 1886 durch die Entdeckung der Funkwellen gelungen ist. Nach der **Maxwellschen Theorie der elektromagnetischen Strahlung** gilt:

Magnetische und elektrische Wirbelfelder erzeugen sich bei periodischen Vorgängen wechselseitig.

Wichtig ist hierbei, dass im zeitlichen Verlauf ständig eine Veränderung stattfindet. Dadurch entsteht, wie in Bild 2 und 3 dargestellt, eine Kette senkrecht aufeinander stehender, sich periodisch ändernder elektrischer Felder E und magnetischer Felder B . Diese Erscheinung wird als elektromagnetische Strahlung bezeichnet.

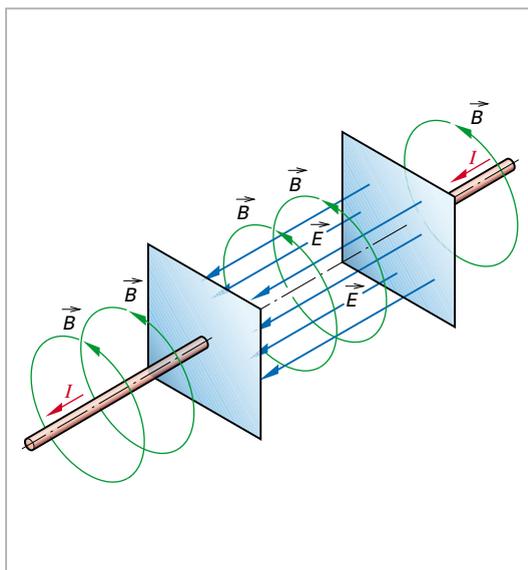


Bild 1: Magnetisches Wirbelfeld bei der Aufladung eines Kondensators

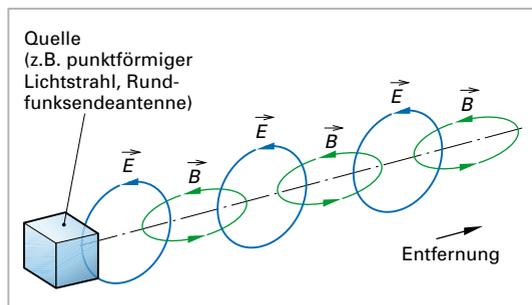


Bild 2: Sich wechselseitig erzeugende elektrische und magnetische Felder, von einer Quelle ausgehend (linear gezeichnet)

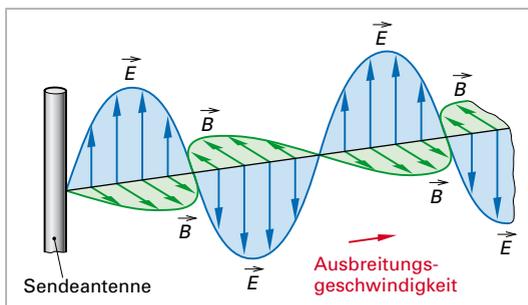


Bild 3: Elektromagnetische Welle mit senkrecht aufeinander stehenden Feldern, deren Stärke durch Pfeile gekennzeichnet ist

- Periodische Bewegungen elektrischer Ladungsträger sind die Ursache einer elektromagnetischen Strahlung. Eine solche Strahlung kann auch emittiert werden, wenn ein Atom oder Atomkern von einem höher angeregten Zustand in einen energieärmeren übergeht.
- Elektromagnetische Strahlung kann in Wechselwirkung mit elektrisch geladenen Teilchen treten und dadurch den energetischen Zustand derselben beeinflussen.

Dieser Zusammenhang ist für die Spektroskopie von größter Bedeutung, denn jedes Atom und jedes Molekül besitzt elektrische Ladungen in Form von Elektronen in der Hülle und Protonen im Atomkern. Letztendlich sind deshalb die Elektronen in der Hülle und die Protonen in den Atomkernen die Ursache dafür, dass die zu untersuchenden Analytteilchen elektromagnetische Strahlung absorbieren und emittieren können. In der **Tabelle 1a** sind einige wichtige spektroskopische Methoden zusammengestellt, die auf der Anregung elektrisch geladener Atombauusteine beruhen.

Tabelle 1a: Auswahl spektroskopischer Methoden	
Spektroskopische Methode	Angeregte Teilchen
UV/Vis-, Fluoreszenz-Spektroskopie	Elektronen in Molekülorbitalen
Atomabsorptions-/Atomemissions-Spektroskopie	Elektronen in Atomorbitalen
Kernresonanzspektroskopie	Protonen

Verwandt mit der magnetischen Induktion ist die **elektrostatische Induktion**, die man auch als **Influenz** bezeichnet. Sie ist grundlegend für viele Messwerte in der Instrumentellen Analytik und wird durch die Abstoßung gleichnamiger Ladungen (+/+ bzw. -/-) und Anziehung ungleichnamiger (+/-) Ladungen verursacht. So lassen sich durch ein elektrisches Feld die Ladungen bei einem Kondensator durch Influenz trennen (vgl. Lehrbücher der Physik).

1.2 Frequenz, Wellenlänge, Lichtgeschwindigkeit und Wellenzahl

In der Wellenlehre unterscheidet man zwischen **Transversal-** und **Longitudinalwellen**. Wie die **Bilder 1** und **2** verdeutlichen, breitet sich bei der Longitudinalwelle eine periodische Verdichtung und Verdünnung längs der Fortpflanzungsrichtung aus, während Transversalschwingungen durch sinusförmige Auslenkungen gekennzeichnet sind.

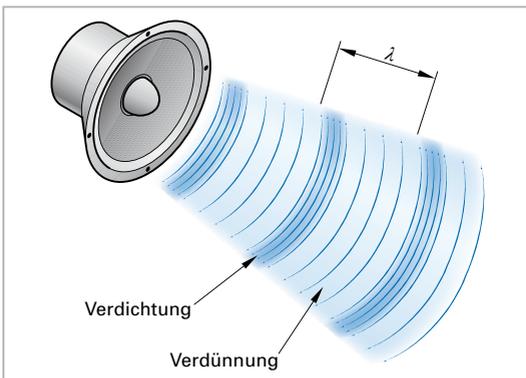


Bild 1: Longitudinalwelle bei einem Lautsprecher

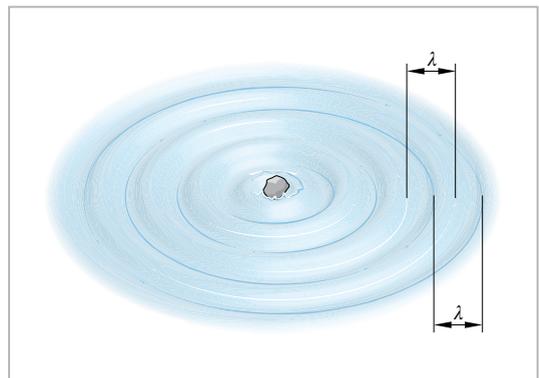


Bild 2: Transversalwelle durch einen Steinwurf in Wasser

Die Membran des Lautsprechers in Bild 1, Seite 11, erzeugt eine Longitudinalwelle, die sich als periodische Druckschwankung (Kompression und Expansion) in der Luft fortpflanzt. In diesem Fall ist die **Wellenlänge λ** der Abstand, der einen kompletten Verdünnungs- und Verdichtungs Vorgang abschließt. In der **nichtdispersiven IR-Spektroskopie (NDIR)** wandelt der photoakustische Detektor die Longitudinalwellen eines Schalls, der von der Probe nach Anregung emittiert wird, in ein elektrisches Signal (vgl. Kapitel 3.3.6, S. 95).

Bei der **Transversalwelle** erfolgt die Auslenkung (Schwingungsweite oder Phase) hingegen senkrecht zur Richtung der Fortpflanzung. So pflanzt sich eine Wasserwelle mangels Kompressionsmöglichkeit fort, indem sich das Medium Wasser an jedem Ort, vom Zentrum ausgehend, auf und nieder bewegt (Bild 2, Seite 11). Die **Wellenlänge λ** ist in diesem Fall gleich dem kürzesten Abstand zweier Punkte mit gleicher Schwingungsweite und Auslenkungsrichtung. Die größtmögliche Auslenkung heißt **Amplitude**.

Für die **elektromagnetische Strahlung** gilt:

- Es gibt keine longitudinalen elektromagnetischen Wellen.
- Elektromagnetische Wellen sind immer **Transversalwellen**.
- Elektromagnetische Wellen pflanzen sich räumlich von einer Quelle ausgehend **kugelförmig** fort.

In **Bild 1** ist eine sinusförmige Welle dargestellt mit den zur Beschreibung notwendigen mathematisch-physikalischen Größen. Zunächst fällt auf, dass im Koordinatensystem sowohl positive als auch negative Werte der Auslenkung berücksichtigt werden.

Mit der **Phase** ist ein definierter Schwingungszustand in einem beliebigen Punkt gemeint. Deshalb kennzeichnen alle Punkte von A bis I jeweils eine bestimmte **Phase** der Schwingung. Die Punkte A, E und I besitzen die gleiche Schwingungsphase. Je paarweise gilt dies auch für die Punkte B/F, D/H sowie C'/G'. Obwohl es auf dem ersten Blick so erscheint, als gehörten die Punkte C und E zur gleichen Phase, ist dies falsch. Verfolgt man nämlich den Verlauf der Sinuskurve, so wird erkennbar, dass man sich dem Punkt C vom positiven, dem Punkt E hingegen vom negativen Koordinatenbereich her nähert. Beide Punkte haben demnach eine unterschiedliche Steigung.

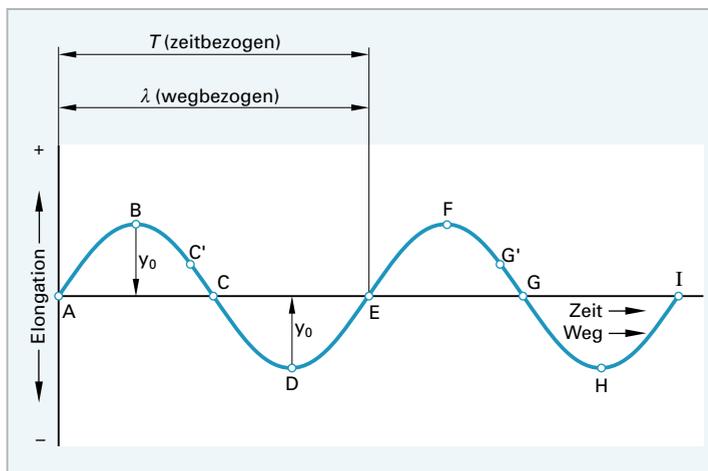


Bild 1: Transversalwelle mit Kenngrößen

Allgemein gilt:

Die **Wellenlänge λ** ist der räumliche oder zeitliche Abstand zweier gleicher, direkt aufeinanderfolgender Schwingungsphasen.

Der Abstand zwischen A und E, zwischen B und F sowie zwischen D und H oder C' und G' entspricht demnach jeweils der Wellenlänge λ . Die momentane Auslenkung in jedem Punkt bezeichnet man allgemein als **Elongation** und den maximale Wert davon (y_0 in den Punkten B und D) als **Amplitude**.

1.2 Frequenz, Wellenlänge, Lichtgeschwindigkeit und Wellenzahl

Man kann auf der Abszisse sowohl die Zeit als auch den Weg auftragen. Der Weg, den die Welle von ihrer Quelle aus zurückgelegt hat, entspricht immer einem x -Fachen ihrer Wellenlänge. Der für eine volle Schwingung benötigte Zeitraum wird als **Schwingungsdauer** bzw. **Periode** T bezeichnet. Ist T klein, dann ist die **Frequenz** f bzw. ν hoch.

Somit gilt:

$$T = \frac{1}{f} \quad \text{oder} \quad T = \frac{1}{\nu}$$

T	f bzw. ν
s	s^{-1} bzw. Hz

GI. 1.1

Da beliebige Punkte auf einer solchen Sinuskurve den gleichen Betrag (Zahlenwert) bei unterschiedlicher Steigung haben können (vgl. C und E in Bild 1, Seite 12), definiert man die Fortpflanzungsgeschwindigkeit über die Phase. Man hält eine bestimmte Phase fest, die sich nach der Zeit T und der Wellenlänge λ wiederholt. Für die Ausbreitung elektromagnetischer Wellen im Vakuum erhält man so die **Phasengeschwindigkeit** c_0 . Weil diese aber im materiefreien Raum und der Luft nahezu gleich groß ist, wird vereinfacht meist mit c gerechnet.

$$c = \frac{\lambda}{T}$$

c	T	λ
$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	s	m

GI. 1.2

Da gemäß der Gleichung 1.1 $f = \nu = 1/T$ ist, folgt:

$$c = f \cdot \lambda \quad \text{oder} \quad c = \nu \cdot \lambda$$

c	f bzw. ν	λ
$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	s^{-1} bzw. Hz	m

GI. 1.3

M 1.1

Eine rote Lampe emittiert elektromagnetische Strahlung der Wellenlänge $\lambda = 415 \text{ nm}$. Welche Frequenz f und welche Schwingungsdauer T besitzt diese Strahlung, wenn ihre Wellenlänge $\lambda = 4,15 \cdot 10^{-7} \text{ m}$ ist und die Phasenausbreitungsgeschwindigkeit $c = 3 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ beträgt?

Lösung: Gemäß der Gl. 1.3 folgt für die Frequenz:

$$f = \frac{c}{\lambda} = \frac{3 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}}{4,15 \cdot 10^{-7} \text{ m}} = 7,23 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}$$

Aus Gleichung 1.1 resultiert für die Schwingungsdauer:

$$T = \frac{1}{f} = \frac{1}{7,23 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}} = 1,38 \cdot 10^{-15} \text{ s}$$

Zur Vermeidung unhandlicher Zahlen hat man in der Spektroskopie zusätzlich den Begriff **Wellenzahl** $\tilde{\nu}$ eingeführt. Anschaulich ist damit die Zahl der Wellen pro Längeneinheit zu verstehen.

Der Kehrwert der Wellenlänge wird als **Wellenzahl** $\tilde{\nu}$ oder auch **Repetenz** σ bezeichnet. Beide Begriffe werden synonym verwendet.

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} \quad \text{oder} \quad \sigma = \frac{1}{\lambda}$$

$\tilde{\nu}$ bzw. σ	λ
m^{-1}	m

GI. 1.4

Jeder der Begriffe Frequenz, Wellenlänge, Schwingungsdauer und Wellenzahl beschreibt die periodischen Ausbreitungseigenschaften einer Welle vollständig. Daher können sie nebeneinander benutzt werden. So ist in der IR-Spektroskopie weniger die Wellenlänge λ als vielmehr die Wellenzahl $\tilde{\nu}$ gebräuchlich, die man in diesem Fall meist in cm^{-1} angibt.

M 1.2

In der IR-Spektroskopie wird eine Absorption bei der Wellenlänge $\lambda = 15 \mu\text{m}$ gemessen. Welche Wellenzahl ist dieser Wellenlänge zuzuordnen?

$$\text{Lösung: } \sigma = \frac{1}{\lambda} = \frac{1}{1,5 \cdot 10^{-5} \text{ m}} = 6,67 \cdot 10^4 \text{ m}^{-1} = \mathbf{667 \text{ cm}^{-1}}$$

Die für die analytische Chemie wichtigsten Bereiche des elektromagnetischen Spektrums sind in der folgenden **Tabelle 1b** angegeben.

Tabelle 1b: Strahlungsarten und Spektralbereiche				
Benennung der Strahlen	Spektralbereich			
	Kurzzeichen	Wellenlänge	Frequenzbereich	Wellenzahl
Röntgenstrahlung	X-Ray	0,01 ... 10 nm	$3 \cdot 10^{19} \dots 3 \cdot 10^{16} \text{ Hz}$	$10^{11} \dots 10^8 \text{ cm}^{-1}$
Fernes UV	FUV	200 ... 280 nm	$1,5 \cdot 10^{15} \dots 1,07 \cdot 10^{15} \text{ Hz}$	$5 \cdot 10^4 \dots 3,6 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$
Mittleres UV	UV-B	280 ... 315 nm	$1,07 \cdot 10^{15} \dots 9,5 \cdot 10^{14} \text{ Hz}$	$3,6 \cdot 10^4 \dots 3,2 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$
Nahes UV	UV-A	315 ... 380 nm	$9,5 \cdot 10^{14} \dots 7,9 \cdot 10^{14} \text{ Hz}$	$3,2 \cdot 10^4 \dots 2,6 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$
Sichtbarer Bereich (Licht)	Vis	380 ... 780 nm	$7,9 \cdot 10^{14} \dots 3,85 \cdot 10^{14} \text{ Hz}$	$2,6 \cdot 10^4 \dots 1,3 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$
Nahes Infrarot	NIR	780 ... 3000 nm	$3,85 \cdot 10^{14} \dots 10^{14} \text{ Hz}$	$1,3 \cdot 10^4 \dots 3,3 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$
Mittleres Infrarot	MIR	3 ... 50 μm	$10^{14} \dots 6 \cdot 10^{12} \text{ Hz}$	$3333 \dots 200 \text{ cm}^{-1}$
Radiofrequenz	UKW	0,33 ... 5,00 m	$60 \dots 900 \cdot 10^6 \text{ Hz}$	$3 \dots 0,2 \text{ m}^{-1}$

Wegen der besonderen physiologischen Wirkung unterscheidet man im UV-Spektralbereich:

- **Die UV-A-Strahlung**, die die Sofortbräunung sowie die Hautalterung bewirkt und Hautkrebs verursachen kann.
- **Die UV-B-Strahlung**. Sie löst den Sonnenbrand aus und kann ebenfalls Hautkrebs herbeiführen.

Im **Bild 1** sind die unterschiedlichen elektromagnetischen Strahlungsarten den jeweiligen Molekulanregungen und wichtigsten Spektroskopiearten zugeordnet.

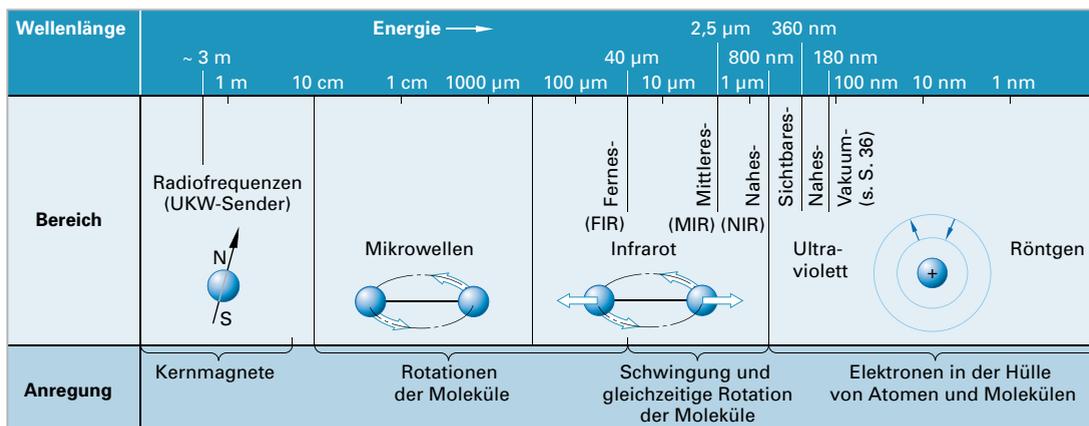


Bild 1: Elektromagnetischer Spektralbereich und Spektroskopie

1.3 Quantenprinzip und *Plancksche* Strahlungsgleichung

Aus dem bisher Beschriebenen folgt, dass **periodisch** bewegte elektrische Ladungsträger, wie Elektronen, die Ursache elektromagnetischer Wellen sind. Können diese auch von ungeladenen Atomen und Molekülen emittiert werden? Ja, nach außen hin sind diese Teilchen zwar neutral, aber sie besitzen neben positiv geladenen Atomkernen auch eine Elektronenhülle. Vollführen die Atome oder Moleküle Bewegungen (z. B. Schwingungen in einem Kristallgitter), so wird die Elektronenhülle deformiert und es entstehen „getrennte“ Ladungen. Diese werden zur Quelle eines elektrischen Flusses (Gaußscher Satz), aus dem wiederum ein Magnetfeld hervorgeht (Durchflutungssatz), das nach dem Induktionsgesetz elektrische Wirbelfelder hervorruft usw. (s. Bilder 2 und 3, S. 10). Somit gehen von ungeladenen Atomen und Molekülen, durch die **thermische Bewegung** bedingt, nach der *Maxwell'schen* Theorie ebenfalls elektromagnetische Wellen aus. Dies ist immer der Fall, sobald der Körper eine höhere Temperatur als 0 K hat. Sogar in der Eigenstrahlung des Mondes konnten thermisch bedingte elektromagnetische Kurzwellen nachgewiesen werden. Ein bekanntes Beispiel aus dem Alltag ist die erhitzte Wendel einer Glühbirne. Sie emittiert nicht nur sichtbares Licht, sondern ein breites Spektrum von der Infrarotstrahlung bis hin zur UV-Strahlung (s. Tabelle 1 b, S. 14).

Im **Bild 1** ist das **kontinuierliche Emissionsspektrum** einer Glühbirnenwendel bei 2700 K blau eingezeichnet. Die schwarze Hüllkurve darüber ist die *Plancksche* Strahlungskurve, die für einen idealisierten, sogenannten „**Schwarzen Strahler**“ („**Schwarzkörper**“) gilt. Dieser absorbiert auftreffende Strahlung ohne jegliche Reflexion. Da Absorptions- und Emissionsvermögen gleich groß sind, emittiert und absorbiert dieser Körper zu 100 %. Natürliche Körper wie die Lampen-glühwendel sind keine schwarzen Strahler. Dennoch folgt ihr Emissionsspektrum (blaue Kurve) in erster Näherung der *Planck*-Kurve. Auffallend ist, dass der sichtbare Bereich (Regenbogenfarben) zwischen 400 und 800 nm bei der Glühbirne relativ schmal ist. Tatsächlich werden von diesem Leuchtmitteltyp nur 5 % der Energie in Licht und 95 % in Wärme gewandelt (oberhalb 800 nm).

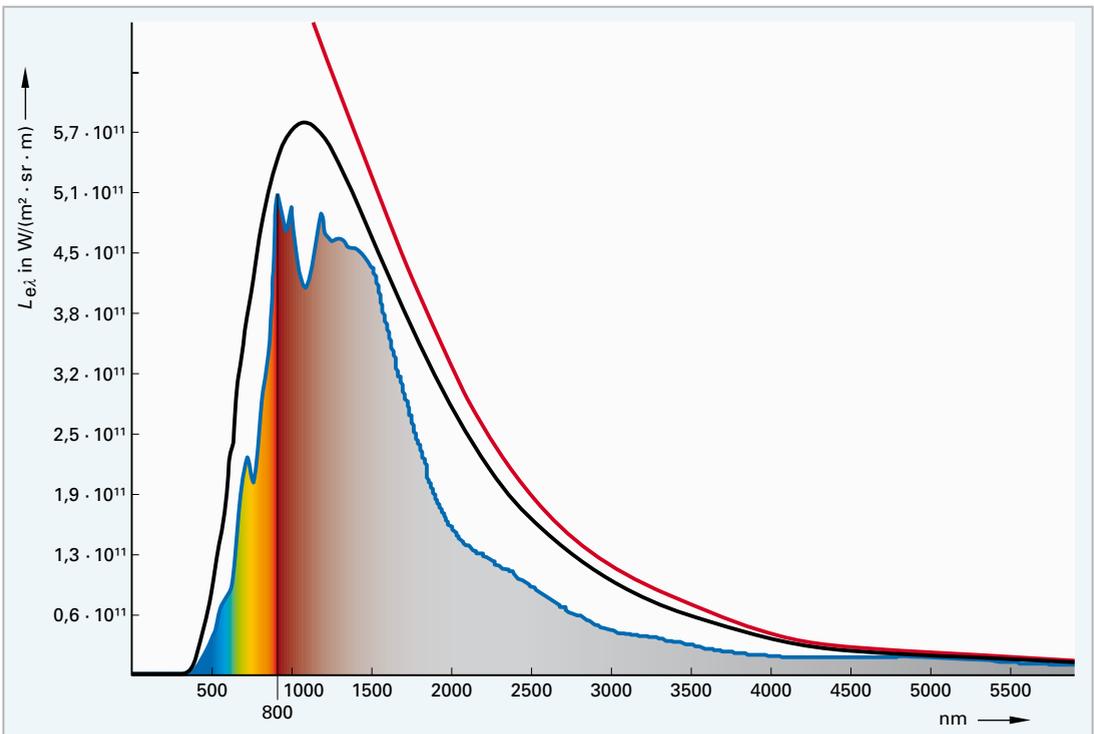


Bild 1: Emissionsspektrum einer Glühlampe bei 2700 K unterhalb der *Planck*-Kurve

Die klassische Physik konnte das Emissionsspektrum eines erwärmten Körpers nicht recht erklären. Zwar gab es Näherungsansätze wie die Rayleigh-Jeans-Formel, deren Graph in Bild 1 auf S. 15 rot eingezeichnet ist. Jedoch versagt diese vollkommen bei kurzen Wellenlängen. Die Physiker bezeichneten deshalb das Phänomen im 19. Jahrhundert als „Ultraviolettkatastrophe“.

Die Auflösung der besagten „Ultraviolettkatastrophe“ gelang *Max Planck* (1858–1947)¹ mithilfe eines unkonventionellen Denkansatzes. Zum Vergleich kann man sich einen Wasserstrahl vorstellen, der kontinuierlich aus einem Hahn fließt. Hierzu wusste man bereits damals, dass er aus kleinsten Einheiten besteht. Somit handelt es sich mikrokosmisch betrachtet um einen diskontinuierlichen Vorgang, bei dem „**diskrete Quantitäten**“² (H₂O-Moleküle) kontinuierlich erscheinend strömen. Im Gegensatz hierzu nahm man in der klassischen Physik des 19. Jahrhunderts an, es gäbe keine kleinsten Energieportionen, vielmehr erfolge der Energiefluss streng kontinuierlich. Der junge Physiker *Max Planck* erkannte, dass Strahlung eine ähnliche „atomare Struktur“ hat wie die Materie. Im Oktober 1900 erläuterte er vor der „Physikalischen Gesellschaft“ in Berlin seine neuartige Theorie der **Temperaturstrahlung** unter Berücksichtigung der Strahlungsentropie.

Max Planck benutzte folgende **Postulate**³:

- Energien werden in kleinsten Portionen („Energieatomen“) übertragen. Die Energie ε einer elektromagnetischen Strahlung kann deshalb nicht jeden beliebigen Wert annehmen, sondern sich immer nur um diskrete Energiebeträge erhöhen oder mindern.
- Die abgegebenen oder aufgenommenen Energiebeträge ε sind proportional zur Frequenz f .
- Der Proportionalitätsfaktor h hat die Einheit einer Wirkung und beträgt $h = 6,6261 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$

$$\varepsilon = h \cdot f$$

ε	h	f
J	J · s	s ⁻¹

Gl. 1.5

Früher bezeichnete man die Größe h als *Plancksches Wirkungsquantum*, heute spricht man von der **Planck-Konstante**. Die *Planckschen* Postulate sind für die gesamte Spektroskopie von fundamentaler Bedeutung. So erhält man beispielsweise in der IR-Spektroskopie nur deshalb definierte, unterscheidbare Absorptionsbanden für bestimmte funktionelle Gruppen, weil die Energie gequantelt ist. Und genau wegen dieses Quantenprinzips können auch in der NMR-Spektroskopie die Signale bestimmter Atome (z. B. H-Atome) definierten Bereichen eines Moleküls zugeordnet werden. Würde es sich nicht so verhalten, ließe sich mit der letztgenannten Spektroskopieart bestenfalls feststellen, dass das Molekül Wasserstoff enthält.

Ohne das Quantenprinzip gäbe es in der instrumentellen Analytik und Spektroskopie keine interpretierbaren Spektren.

M 1.3

Welche Energie besitzt das Photon eines blauen Lichtstrahls, der eine Frequenz von $f = 7,9 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}$ hat?

Lösung: $\varepsilon = h \cdot f = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s} \cdot 7,9 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1} = 5,23 \cdot 10^{-19} \text{ J}$

¹ Ursprünglich wollte *Planck* Musiker werden, weil es Ende des 19. Jh. in der Physik angeblich nichts mehr zu entdecken gäbe. Ein Plan, von dem er glücklicherweise Abstand nahm.

² Mit „diskret“ wird in der Mathematik und Philosophie eine unetstetige, nur in kleinen Schritten veränderliche Größe bezeichnet. „Diskret“ steht somit im Gegensatz zu kontinuierlich.

³ Mit einem Postulat ist eine unbeweisbare, aber unentbehrliche Annahme gemeint.

M 1.4

Die Dissoziationsenergie einer Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindung in einem Protein beträgt etwa $E_D = 410 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Kann eine Röntgen-Strahlung mit $\lambda = 8 \text{ nm}$ eine solche Bindung zerstören?

Lösung: Zunächst ist die Dissoziationsenergie eines Moleküls zu berechnen. Diese beträgt:

$$\varepsilon_D = \frac{E_D}{N_A} = \frac{410\,000 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}}{6 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}} = 6,83 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

Wendet man Gl. 1.3 auf die Gleichung 1.5 an, resultiert für die Energie der elektromagnetischen Strahlung:

$$\varepsilon = h \cdot f = \frac{h \cdot c}{\lambda} = \frac{6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s} \cdot 3 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}}{8 \cdot 10^{-9} \text{ m}} = 2,48 \cdot 10^{-17} \text{ J}$$

Dem Ergebnis nach ist die Energie der Röntgenstrahlung ca. 36-mal größer als die Dissoziationsenergie ε_D der C-H-Bindung und kann daher in einem Organismus Schäden verursachen.

M 1.5

Wie hoch ist die Strahlungsenergie eines Handys, das mit einer Wellenzahl von $\tilde{\nu} = 6 \text{ m}^{-1}$ sendet?

Lösung: Die Verknüpfung von Gl. 1.3 und 1.4 mit Gl. 1.5 ergibt für die Energie

$$\varepsilon = h \cdot c \cdot \tilde{\nu} = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s} \cdot 3 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1} \cdot 6 \text{ m}^{-1} = 1,19 \cdot 10^{-24} \text{ J}$$

Bereits bevor *Planck* die atomare Eigenschaft der Energie postulierte, war bekannt, dass jeder Körper oberhalb von 0 K (−273 °C) elektromagnetische Wellen in Form von **Temperaturstrahlung** emittiert. Ursache ist die bereits erwähnte kinetische Energie der Atome und Moleküle. Sie beträgt je schwingendes Teilchen: $\varepsilon_{\text{kinetisch}} = k \cdot T$. Hierbei ist T die thermodynamische Temperatur und k die **Boltzmann-Konstante**, die nichts anderes ist als die universelle Gaskonstante R bezogen auf ein einzelnes Teilchen. Sie hat den Wert $k = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$.

Weil jede Schwingung nach dem oben beschriebenen Postulat zu einem diskreten Emissionsereignis (Photon) beiträgt, bildete *Planck* das Verhältnis von $\varepsilon_{\text{elektromagnetisch}}$ zu $\varepsilon_{\text{kinetisch}}$:

$$\frac{\varepsilon_{\text{elektromagnetisch}}}{\varepsilon_{\text{kinetisch}}} = \frac{h \cdot f}{k \cdot T}$$

ε	h	f	k	T
J	J · s	s ⁻¹	J · K ⁻¹	K

Gl. 1.6

Zu beachten ist, dass der Quotient in Gl. 1.6 keine Einheit besitzt. Leider sind aber die Verhältnisse nicht ganz so einfach, denn ein Körper strahlt in alle Raumrichtungen. Deshalb muss der **Raumwinkel** Ω berücksichtigt werden, der in der abgeleiteten SI-Einheit Steradian (sr) angegeben wird (**Bild 1**). Üblicherweise wird nicht mit der Frequenz f , sondern mit der Wellenlänge λ gerechnet. Deshalb wird mithilfe der Gl. 1.3 die Wellenlänge λ in Gl. 1.6 eingeführt. Da es sich außerdem um eine unsymmetrische Glockenkurve handelt, liegt es nahe, für die von einer Körperoberfläche ausgehende **Strahldichte** L_e eine e-Funktion ähnlich der *Gauß*-Verteilung einzuführen. Gl. 1.6 erhält dadurch die folgende Exponentialform:

$$L_e \sim e^{-\frac{h \cdot c}{\lambda \cdot k \cdot T}}$$

Gl. 1.7

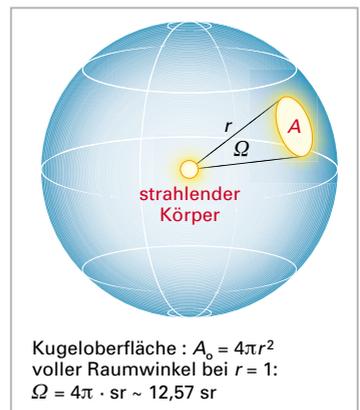


Bild 1: Räumliche Abstrahlung

In die Strahlendichte geht neben dem Raumwinkel Ω auch die emittierende Fläche A in einem bestimmten Abstand vom Objekt ein. Die Einheit dieser Größe ist deshalb $[L_e] = W/(m^2 \cdot sr)$. Allerdings hat L_e in der Gl. 1.7 noch keine Einheit. Somit fehlt noch ein geeigneter Proportionalitätsfaktor. Diesen erhielt *Max Planck*, indem er die skizzierte Überlegung auf alle Atome eines strahlenden Körpers anwandte; also gewissermaßen die Summe (mathematisch: das Integral) aller denkbaren Emissionen berücksichtigte. Im Ergebnis resultierte die **spektrale Strahlendichte** $L_{e\lambda}$, mit der das kontinuierliche Emissionsspektrum eines Schwarzstrahlers (*Planck-Kurve*) im Bild 1, S. 15 berechnet werden kann:

$$L_{e\lambda} = \frac{2 \cdot h \cdot c^2}{\lambda^5 \cdot \Omega} \cdot \frac{1}{e^{\frac{h \cdot c}{\lambda \cdot k \cdot T}} - 1} \quad \begin{array}{c|c|c|c|c|c|c} L_{e\lambda} & h & k & \lambda & \Omega & c & T \\ \hline W \cdot m^{-2} \cdot sr^{-1} \cdot m^{-1} & J \cdot s & J \cdot K^{-1} & m & sr & m \cdot s^{-1} & K \end{array} \quad \text{Gl. 1.8}$$

Eine Betrachtung der Einheiten ergibt:

$$[L_{e\lambda}] = \frac{J \cdot s \cdot (m \cdot s^{-1})^2}{m^5 \cdot sr} \cdot \frac{1}{\frac{J \cdot s \cdot m \cdot s^{-1}}{e \cdot m \cdot J \cdot K^{-1} \cdot K}} = \frac{J \cdot s \cdot m^2 \cdot s^{-2}}{m^5 \cdot sr} = \frac{W}{m^2 \cdot sr \cdot m^1} = W \cdot m^{-2} \cdot sr^{-1} \cdot m^{-1}$$

Anschaulich betrachtet handelt sich bei der spektralen Strahlendichte $L_{e\lambda}$ um eine von der Wellenlänge und der Temperatur abhängige Strahlungsleistung, die von der Oberfläche eines Körpers in einem bestimmten Raumwinkel Ω emittiert wird.

M 1.6

Die Temperatur des Metallfadens einer 75-W-Birne beträgt 2700 K. Aus dem Bild 1, S. 15 ist ersichtlich, dass das Maximum der *Planck-Kurve* bei ca. 1100 nm liegt.

- Wie hoch ist die spektrale Strahlendichte des schwarzen Strahlers (schwarze Hüllkurve in Bild 1, S. 15) bei dieser Wellenlänge und einem Raumwinkel von $\Omega = 1$ sr?
- Vergleichen Sie das Ergebnis mit der Strahlendichte des Osramdrahtes, die dem Bild 1, S. 15 bei $\lambda = 1100$ nm ca. $4,15 \cdot 10^{11} Wm^{-2} \cdot sr^{-1} \cdot m^{-1}$ beträgt.

Lösung: a) Setzt man die Zahlenwerte (ohne Einheit) in die Gleichung 1.8 ein, resultiert:

$$L_{e\lambda} = \frac{2 \cdot 6,626 \cdot 10^{-34} \cdot (3 \cdot 10^8)^2}{(1,1 \cdot 10^{-6})^5} \cdot \frac{1}{\frac{6,626 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^8}{e^{1,1 \cdot 10^{-6} \cdot 1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 2700} - 1}} = 5,84 \cdot 10^{11} Wm^{-2} \cdot sr^{-1} \cdot m^{-1}$$

- Die spektrale Strahlendichte des Wolframdrahtes beträgt bei dieser Wellenlänge

$$\frac{4,15 \cdot 10^{11} Wm^{-2} \cdot sr^{-1} \cdot m^{-1}}{5,84 \cdot 10^{11} Wm^{-2} \cdot sr^{-1} \cdot m^{-1}} = 0,71 \text{ bzw. } 71 \% \text{ der des schwarzen Strahlers.}$$

Der Betrag der spektralen Strahlendichte $L_{e\lambda}$ des Glühfadens der 75-W-Birne erscheint sehr hoch. Zum Verständnis muss man sich vor Augen halten, dass der Glühfaden keine Oberfläche von $1 m^2$ besitzt, sondern nur eine von wenigen mm^2 . Betrachtet man weiterhin den schmalen Wellenlängenbereich (nm und nicht m), in welchem die Lampe emittiert, dann relativiert sich der hohe Zahlenwert erheblich. Die spektrale Strahlendichte entspricht also keiner Leistungsangabe („Quantität“) in der Größenordnung von $P = 10^{11}$ W. Vielmehr verhält es sich ähnlich wie mit der Dichte eines Körpers, die als **intensive Größe** nicht von der Quantität abhängt.

Nach der *Planckschen* Strahlungsgleichung ist die Emission eines Strahlers von der Wellenlänge und der Temperatur des Körpers abhängig.

1.4 Fotometrische Grundgröße

Die spektrale Strahldichte ist eine etwas unanschauliche Größe. Bestimmt man die Fläche unter der Kurve im Bild 1, S. 15 über die gesamte Wellenlänge, dann erhält man die Strahlungsleistung (Strahlungsfluss) Φ_e . Diese wird durch das **Stefan-Boltzmann-Gesetz** beschrieben:

$$\Phi_e = \sigma \cdot A \cdot T^4$$

Φ_e	σ	A	T
W	W/(m ² · K ⁴)	m ²	K

Gl. 1.9

Mit A ist die Oberfläche des schwarzen Strahlers und mit σ die **Stefan-Boltzmann-Konstante** gemeint. Sie hat den Wert $\sigma = 5,671 \cdot 10^{-8} \text{ W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K}^4)$.

M 1.7

Die Wendeloberfläche einer Glühbirne beträgt $A = 24,9 \text{ mm}^2$. Welche Strahlungsleistung hat der Leuchtkörper, wenn der Draht eine Temperatur von $T = 2700 \text{ K}$ besitzt?

Lösung: Die Oberfläche der Glühwendel ist $A = 2,49 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2$. Eingesetzt in Gl. 1.9 ergibt sich:

$$\Phi_e = 5,671 \cdot 10^{-8} \text{ W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K}^4) \cdot 2,49 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2 \cdot (2700 \text{ K})^4 = 75 \text{ W}$$

M 1.8

Die Strahlungsleistung der Sonne beträgt an ihrer Oberfläche $\Phi_e = 3,961 \cdot 10^{23} \text{ kW}$. Der Radius des Himmelskörpers ist $r = 6,93 \cdot 10^8 \text{ m}$. Welche Oberflächentemperatur hat der Zentralstern?

Lösung: Die Kugeloberfläche A_K der Sonne errechnet sich mit

$$A_K = 4 \cdot \pi \cdot r^2 = 4 \cdot \pi \cdot (6,93 \cdot 10^8 \text{ m})^2 = 6,035 \cdot 10^{18} \text{ m}^2.$$

Die Umstellung der Gleichung 1.9 ergibt:

$$T = \sqrt[4]{\frac{\Phi_e}{\sigma \cdot A}} = \sqrt[4]{\frac{3,961 \cdot 10^{26} \text{ W}}{5,671 \cdot 10^{-8} \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-4} \cdot 6,035 \cdot 10^{18} \text{ m}^2}} = 5833 \text{ K}$$

1.4 Fotometrische Grundgrößen

Eine Glühbirne emittiert wie jeder andere Körper elektromagnetische Strahlung in alle Raumrichtungen. Deshalb muss der Raumwinkel Ω beachtet werden.



Bild 1: Glühbirne und physiologische Größen des Lichts

Die Glühlampe im Bild 1 soll eine Leistungsaufnahme von 100 W haben. Von ihr geht ein Lichtstrom von $\Phi_v = 1380 \text{ lm}$ ($\text{lm} = \text{Lumen}$) aus. Tatsächlich ist der Lichtstrom aber eine visuelle Größe, die physiologisch begründbar ist und mit der Empfindlichkeit des menschlichen Auges zusammenhängt.

Nun weiß man aus der Reihenuntersuchung sehr vieler Menschen, dass das Maximum der Augenempfindlichkeit nach DIN 5031 bei $\lambda = 555 \text{ nm}$ liegt. Darauf basierend unterscheidet man zwischen der strahlungsphysikalischen Größe Strahlungsleistung Φ_e und der lichttechnischen (physiologischen) Größe Lichtstrom Φ_v .

Im Maximum der Lichtempfindlichkeit des menschlichen Auges bei 555 nm entspricht die Strahlungsleistung $\Phi_e = 1 \text{ W}$ einem Lichtstrom von $\Phi_v = 683 \text{ lm}$.

Die physikalische Fotometrie (nicht die in der instrumentellen Analytik gemeinte) setzt mittels des **fotometrischen Strahlungsäquivalents** ($K = 683 \text{ lm}$) die messbare elektromagnetische Strahlungsleistung in Beziehung zum Sinneseindruck durch das menschliche Auge. Deshalb gibt es zu jeder strahlungsphysikalischen Größe ein lichttechnisches (physiologisches) Gegenstück, von denen die für die instrumentelle Analytik bedeutenden Größen in der **Tabelle 1c** aufgelistet sind.

Tabelle 1c: Vergleich der strahlungsphysikalischen und lichttechnischen Größen							
Strahlungsphysikalische Größe				Lichttechnische Größe			
Größe	Formelzeichen	Einheit	Name der Einheit	Größe	Formelzeichen	Einheit	Name der Einheit
Strahlungsleistung (Strahlungsfluss)	Φ_e	W	Watt	Lichtstrom	Φ_v	lm	Lumen
Strahlstärke	I_e	W/sr	Watt/Steradian	Lichtstärke	I_v	1 cd = 1 lm/sr	Candela
Strahldichte	L_e	W/(sr · m ²)	Watt/(Steradian · m ²)	Leuchtdichte	L_v	cd/m ²	Candela/m ²
Bestrahlungsstärke	E_e	W/m ²	Watt/m ²	Beleuchtungsstärke	E_v	lx = 1 lm/m ²	Lux

Die Candela (cd) ist übrigens im „*Système International d'unités*“ (SI) eine der sieben Basisgrößen.

1.5 Das Bouguer-Lambert-Beersche Gesetz

Bei diesem grundlegenden Gesetz der instrumentellen Analytik geht es um die spektroskopische Quantifizierung eines Analyten, der sich in einem Probenbehälter, einer sogenannten **Küvette**, befindet. Das Gesetz hat, wie der Name schon verrät, drei Väter, von denen nur zwei etwa zur gleichen Zeit lebten (**Bild 1** und **2**). *Pierre Bouguer* war ein vor der französischen Revolution in Paris forschender berühmter Astronom und Physiker, während der schweizerisch-schweizerische Mathematiker und Physiker *Johann Heinrich Lambert* neben seinen Arbeiten über die Intensitätsmessung des Lichts auch durch den Beweis der Irrationalität der Zahl „ π “ bekannt wurde. Der deutsche Chemiker und Physiker *August Beer* (1825–1863) verknüpfte die Gesetze von *Bouguer* und *Lambert* miteinander und brachte zusätzlich die „Stoffkonzentration“ ein.



Bild 1: *Pierre Bouguer* (1698–1758) (bpk, RMN, Jean-Gilles Berizzi)



Bild 2: *Johann Heinrich Lambert* (1728–1777) (Courtesy of Smithsonian Institution Libraries, Washington, DC)