

Aufnahme des VIS-Spektrums von Holmium(III) in wässriger Lösung

Viele Lanthanoide zeigen charakteristische Absorptionspeaks im VIS-Bereich und teilweise im UV-A Bereich, sowie recht selten im N-IR Bereich.

Das Holmium wird zur Kalibration solcher Photospektrometer eingesetzt, da es sehr charakteristische Peaks zeigt. Normalerweise nimmt man für diesen Zweck einen Holmiumglasfilter oder in Ausnahmefällen auch eine Lösung von Holmiumoxid in Perchlorsäure. Hier sollen nun diese starken Banden gezeigt werden und zwar anhand einer Lösung von Holmiumoxid in Salpetersäure, also einer Holmium(III)-nitratlösung.

Geräte:

Becherglas 10 mL, Spatel, Waage, Brenner, Pipette, Papier und Stift, PC mit Plotterprogramm zum Erstellen des Spektrums, VIS-Spektrometer, Küvetten

Chemikalien:

Holmiumoxid (Xi)



Salpetersäure 65 % (C, O)



dest. Wasser

Holmium(III)-nitrat (O, Xi)



Hinweis:

Als Spektrometer ist ein digitales, jedoch nicht registrierendes Spektrometer benutzt worden. Die Vorgehensweise ist also auf ein solches Gerät abgestimmt.

Durchführung:

Man wiegt 0,1 g Holmiumoxid ab, gibt dieses in das Reagenzglas und pipettiert 2 mL Salpetersäure und 2 mL Wasser dazu. Nun wird solange gekocht, bis sich das Holmiumoxid vollständig gelöst hat, wozu immer wieder Salpetersäure hinzugegeben werden muss.

Wenn eine leicht gelbliche Lösung des entstandenen Holmiumnitrates vorliegt, wird diese in ein Becherglas überführt und auf der Bunsenflamme so eingekocht, das nur noch 2 mL Lösung übrig bleiben. Dieser Rest wird auf 10 mL aufgefüllt und wieder eingekocht.

Um die überschüssige Salpetersäure zu entfernen wird dieser Vorgang noch zweimal wiederholt. Dann wird die Lösung auf ein Volumen von 5 mL gebracht und zum Abkühlen in ein Rollreandglaschen gefüllt.

Entsorgung:

Die Lösung aus der Küvette wird verwahrt oder aufgearbeitet, wobei als Hydroxid gefällt, dann gewaschen und zum Oxid verglüht wird.

Erklärung:

Bei der VIS-Spektroskopie wird die Absorption der Probe bei verschiedenen Wellenlängen gemessen, oder es wird mit einem registrierenden Spektrometer ein gesamtes Spektrum aufgezeichnet.

Die Absorption entsteht dadurch, dass Elektronen auf ein bestimmtes Niveau angehoben werden, analog zur Flammenfärbung.

Diese energetischen Niveaus haben keine bestimmte Energiedifferenz, welche genau getroffen werden muss, sonst entsteht keine Anregung.

Die Energie eines Lichtquanten (Photon) ergibt sich aus:

$$E = h\nu$$

wobei h das Plancksche Wirkungsquantum und somit konstant ist. ν oder auch f ist die Frequenz des Photons, diese ergibt sich aus der Wellenlänge λ :

$$\nu = c/\lambda;$$

Somit gilt für die gesamte Energie:

$$E = h \cdot c/\lambda;$$

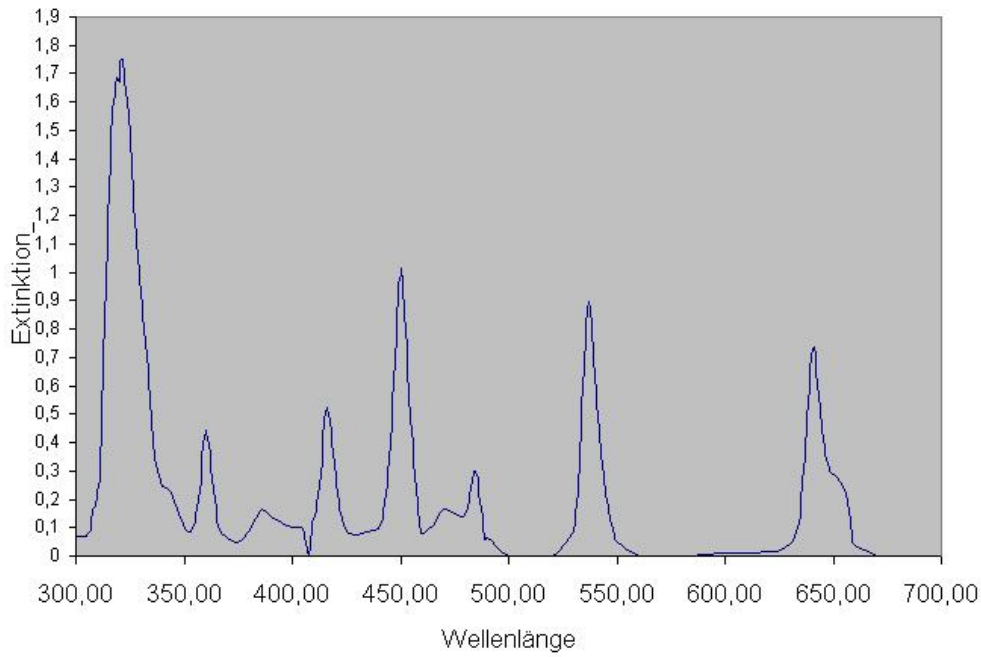
Die Energie ist also direkt von der Wellenlänge abhängig, nach der obigen Formel hat kurzwelliges Licht eine größere Energie als langwelliges Licht. Dies gilt generell für elektromagnetische Strahlung.

Um nun ein Spektrophotometer zu kalibrieren muss man eine Substanz haben, welche charakteristische Banden (Peaks) zeigt. Solch eine Substanz ist Holmiumglas, also in Glas eingetragenes Holmiumoxid, was dort in silicatischer Umgebung vorliegt. Holmiumoxid in Perchlorsäure ist auch ein Standard, hier wurde allerdings ein Spektrum von Holmiumoxid in Salpetersäure mit einem Spektrum von einem Holmiumglasfilter verglichen.

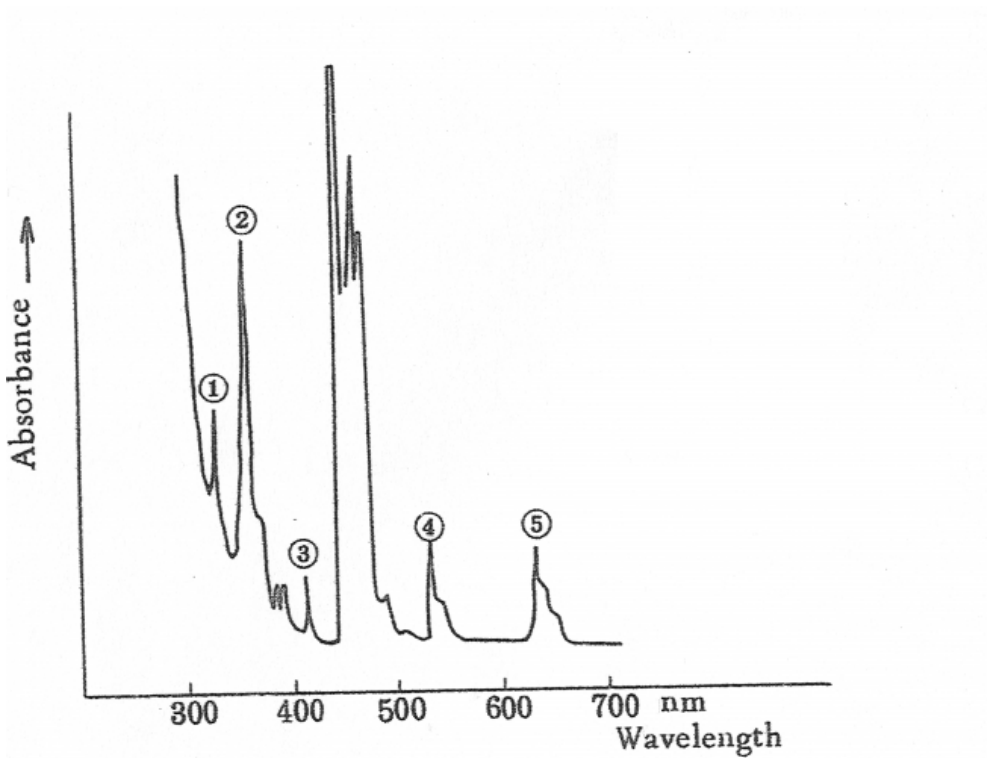
Mangels Quarzküvetten wurde nur ein VIS und kein UV-VIS Spektrum gemacht, wobei Holmiumglas im UV-Bereich kein Licht durchlässt, bei Holmiumlösungen müsste eine Bande im UV-A Bereich liegen.

Anhand der Peakform, welche für typische Peaks im Glas und in Lösung identifiziert wurde kann Holmium in Lösung nachgewiesen werden. Das Spektrum der Holmium(III)-nitratlösung:

VIS-Spektrum von Holmium(III)



Das Spektrum eines Holmiumglasfilters:



(Quelle: Gebrauchsanweisung des Spektrometers)

Man vergleiche die Peakform und die Folgepeaks.

Insgesamt lässt sich sagen, dass das Spektrum des Holmiumglasfilters zur größeren Wellenlänge, also zur kleineren Anregungsenergie verschoben ist, oder wenn man die Anderen Peaks betrachtet, von der Mittelbande aus nach außen gestreckt ist.

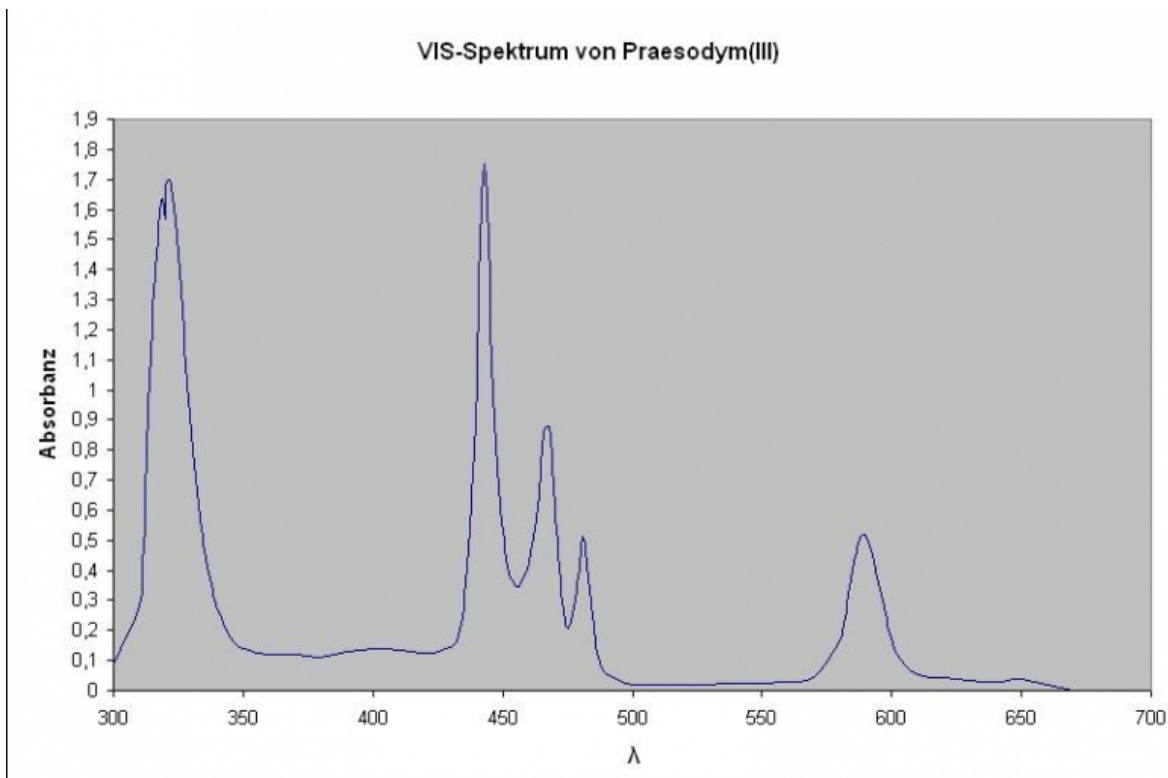
Peak/ Bande im Filterspektrum Peak/Bande im Lösungsspektrum

1 – 333,9 nm	theoretisch im N-UV Bereich, aus technischen Gründen nicht gemessen.
2 – 360,9 nm	Peak bei 321,4 nm , Absorptionsmaximum
3 – 418 nm	Wahrscheinlich der zweite, scharfe Folgepeak von 2
Breite Bande bei 450 – 470 nm	Ebenso Breite Bande bei 410 – 500 nm, vielleicht Fingerprint Bereich (Anion?)
4 – 536,3 nm	Von der Form eher zum letzten Peak bei 640 nm
5 – 637,5 nm	nicht mehr im Spektrum

Das Spektrum scheint also gestreckt zu sein, wobei im N-IR Bereich keine nennenswerte Extinktion sichtbar war.

Laut Remy, "Anorganische Chemie", stimmen die Absorptionsbanden recht genau überein. Die Theorie, dass die Absorption abhängig vom Anion sei ist somit falsch. Insgesamt lässt sich hieraus erkennen, dass man viele Seltene Erden mit der UV-VIS Spektroskopie erkennen und sogar quantitativ mit Hilfe einer Kalibrationsreihe bestimmen kann, z.B. zur Analyse von Gemischen.

Ein analoges Spektrum von einer Praesodym(III)-Lösung ist unten zu sehen. Wieder stimmen alle Banden mit den Literaturangaben überein.



Bilder:



Das Arbeitsgerät - Zweistrahlenspektrophotometer von Shimadzu mit Wolfram- und Deuteriumlampe