

Photochemie von Eisen(III)-Dicarbonsäurekomplexen in wässriger Lösung

Motivation und Hintergrund - Eisenkomplexphotochemie in Wolken und wässrigen Partikeln

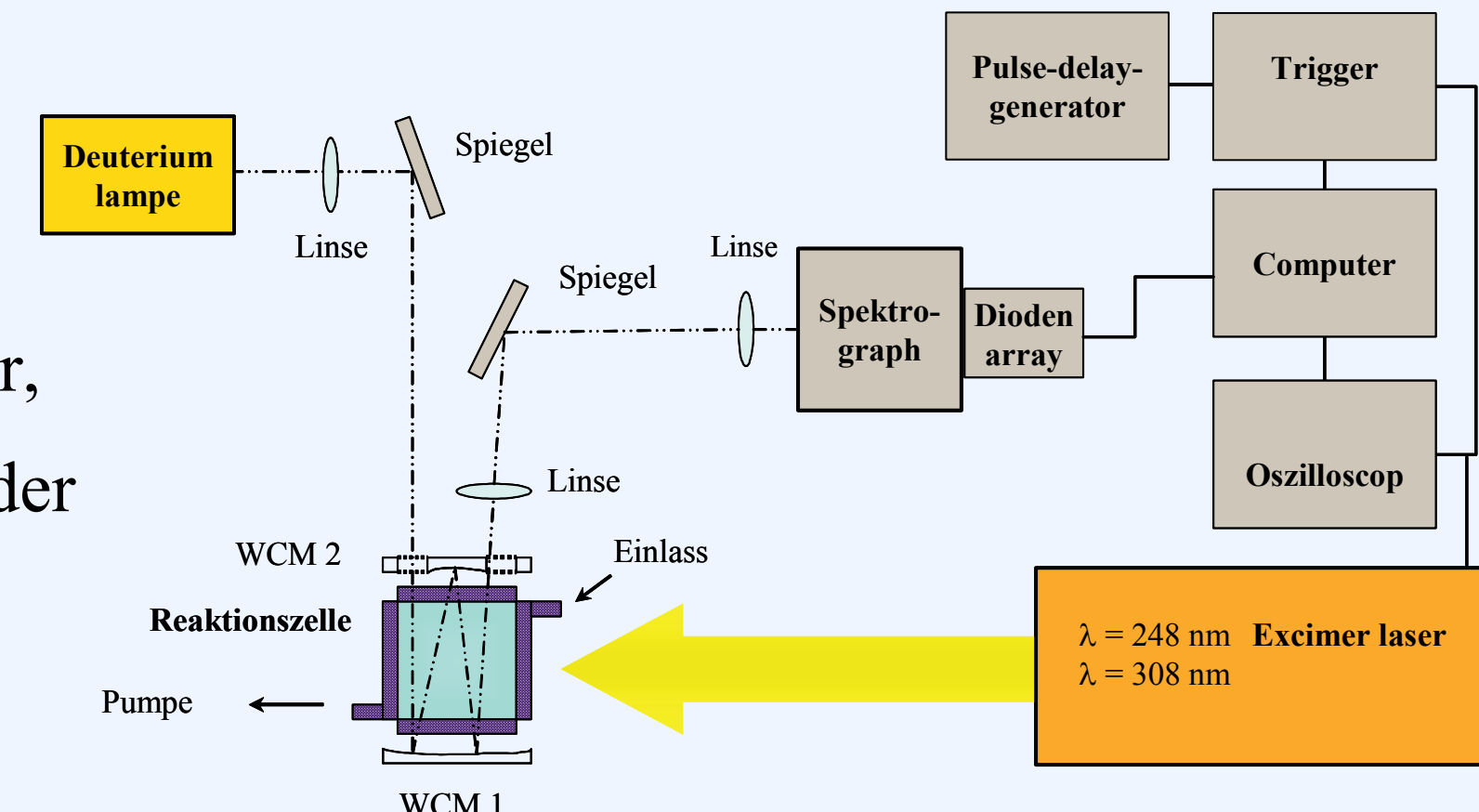
- Eisen aus Mineralstaubaufwirbelung oder anthropogenen Quellen
- Normalerweise Überschuss an koordinierenden Liganden vorhanden
→ Eisen zum größten Teil komplex gebunden
- Typische Liganden: Carbonsäuren (Oxalsäure, Malonsäure u.a.)
- Fe-Komplex-Photolyse führt zur Bildung organischer Radikale:
 $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^- + h\nu \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{C}_2\text{O}_4^{2-} + \text{C}_2\text{O}_4^{\cdot-}$
 $\text{C}_2\text{O}_4^{\cdot-} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{CO}_2^{\cdot-}$
 $\text{CO}_2^{\cdot-} + [\text{Fe}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^- \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{C}_2\text{O}_4^{2-} + \text{CO}_2$
- Theoretisch maximal zwei gebildete Fe^{2+} -Ionen pro absorbiertem Photon
- Gesamtquantenausbeuten $\Phi > 1$ möglich
- Nur wenige troposphärische Mehrphasenchemiemodelle berücksichtigen Fe-Oxalato-Komplex-Photochemie
- Im IFT-Mechanismus CAPRAM (Chemical Aqueous Phase RADical Mechanism) wird zu wenig Oxalat im Vergleich zu Feldproben modelliert, weil Oxalat hauptsächlich durch Fe-Komplex-Photochemie im Modell zerstört wird
- Andere Modelle berücksichtigen keine Fe-Komplex-Photochemie und zeigen zuviel Oxalat im Vergleich zur Realität
- Aber: Fe-Komplex-Photochemie beeinflusst HO_x -Chemie und damit Oxidationskapazität der troposphärischen Flüssigphase!

Experimentelle Methoden

Methode 1

- Photolyse von Fe-Komplexlösungen mit Excimerlaser,
- Messung der UV-Absorptionsspektren vor und nach der Photolyse

Abb. 1 Laser-Photolyse mit Optical-Multichannel-Analyser



Methode 2

- Direkte Photolyse in Quarzküvette
- Messung der Excimerlaser-Energie
- Mischen eines photolysierten Aliquotes mit starkem Fe^{2+} Komplexor

Phenanthrolin

Stabiler Fe^{2+} -Komplex zwischen pH 2-9
 $\epsilon_{\lambda=510\text{ nm}} = 11\,100\text{ l mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$

Ferrozin

Stabiler Fe^{2+} -Komplex zwischen pH 4-9
 $\epsilon_{\lambda=562\text{ nm}} = 27\,900\text{ l mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$

- Messung der Fe^{2+} -Komplex Absorption mit UV-Vis-Spektrometer

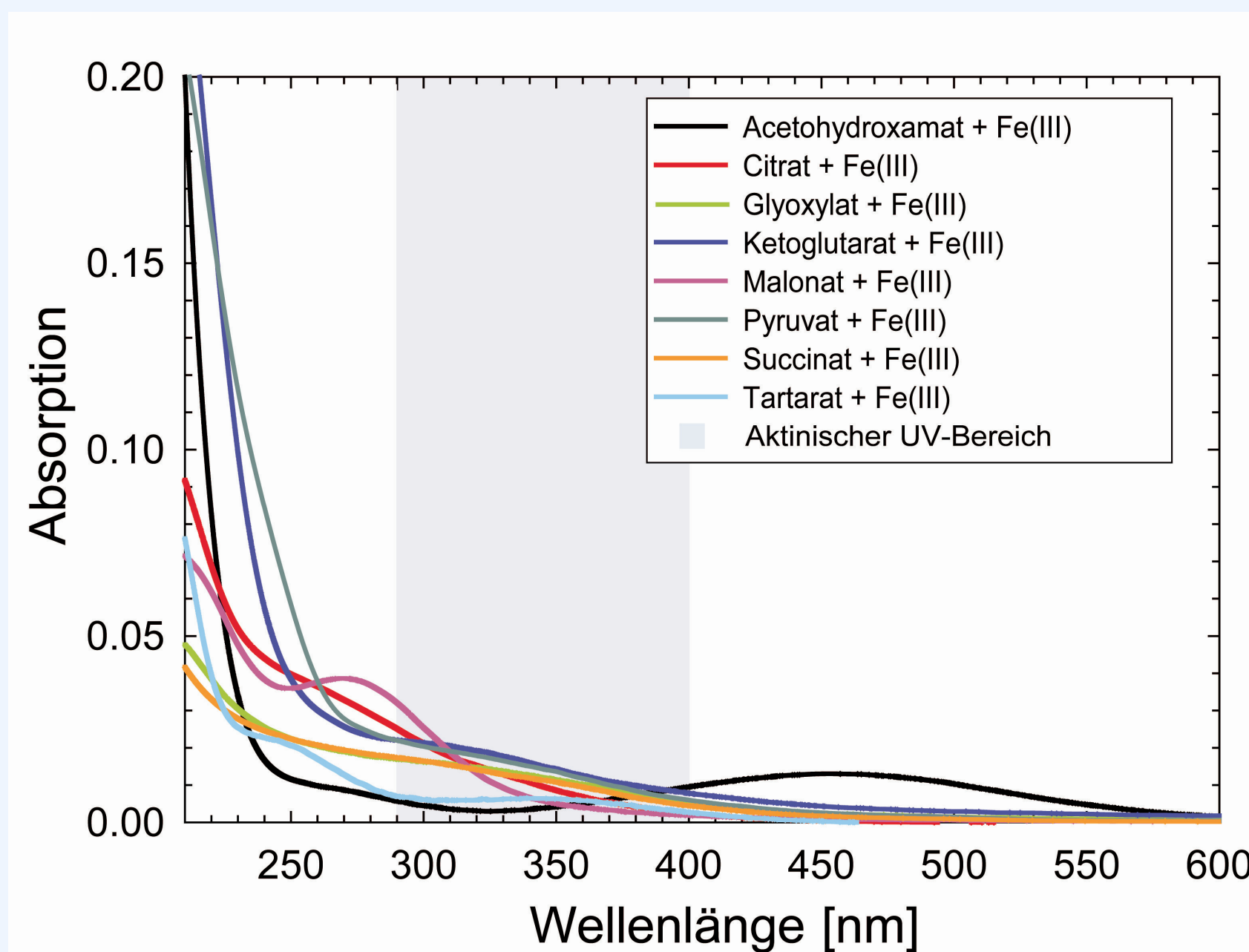


Abb. 2 Gemessene UV-VIS-Absorptionsspektren von verschiedenen Fe(III)-Komplexen bei pH = 5

- Abb. 2 zeigt UV-VIS-Spektren umweltrelevanter Fe^{3+} -Komplexe mit Dicarbonsäuren
- Überblick über Fe^{2+} Gesamtquantenausbeuten von Fe(III)-Oxalato Komplexen aus der Literatur zeigt z.T.breite Streuung, auch bei gleichen Wellenlängen, aber mitunter verschiedenen experimentellen Bedingungen (Abb. 3) → deshalb Untersuchung der Konzentrationsabhängigkeit (→ Abb. 5)
- Abb. 5 zeigt klare Abhängigkeit der Fe^{2+} Gesamtquantenausbeuten von der Fe^{3+} Konzentration

Mögliche Erklärungen für Verringerung von Φ mit der Konzentration:

- Sekundäre thermische Reaktion (R3) von $\text{CO}_2^{\cdot-}$ mit nicht photolysiertem Fe(III)-Oxalat ist weniger effektiv bei geringen Fe^{3+} Konzentrationen
- Änderung im primärem Photoreduktionsschritt (R1), unterschiedlicher Beitrag von mono-, bis- und tris-Oxalatoferat aufgrund veränderter Speziation?

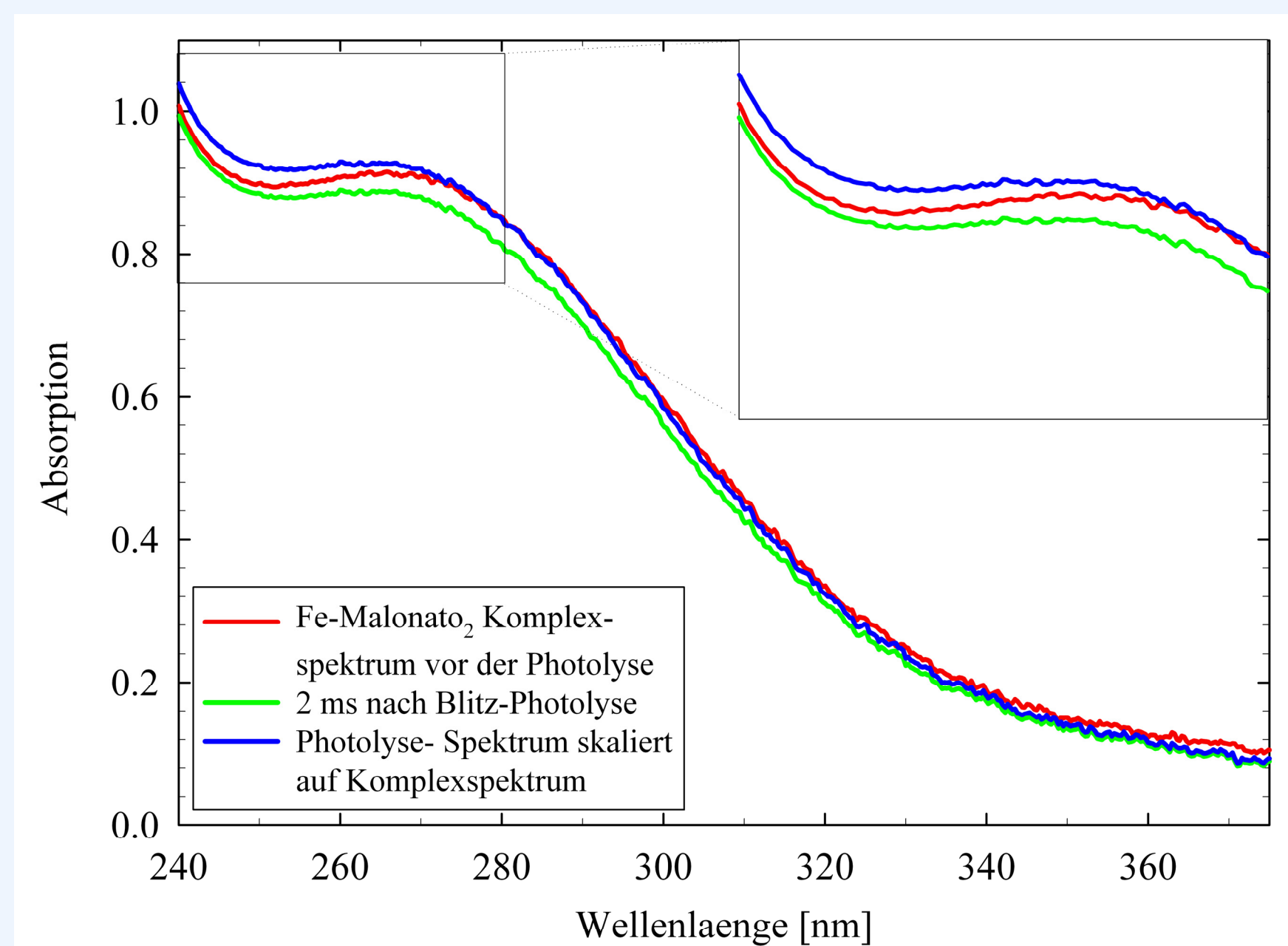


Abb. 6 UV-Spektren des Fe(III)-Malonato₂-Komplexes bei pH = 5, vor und nach Photolyse bei 308 nm, Methode 1

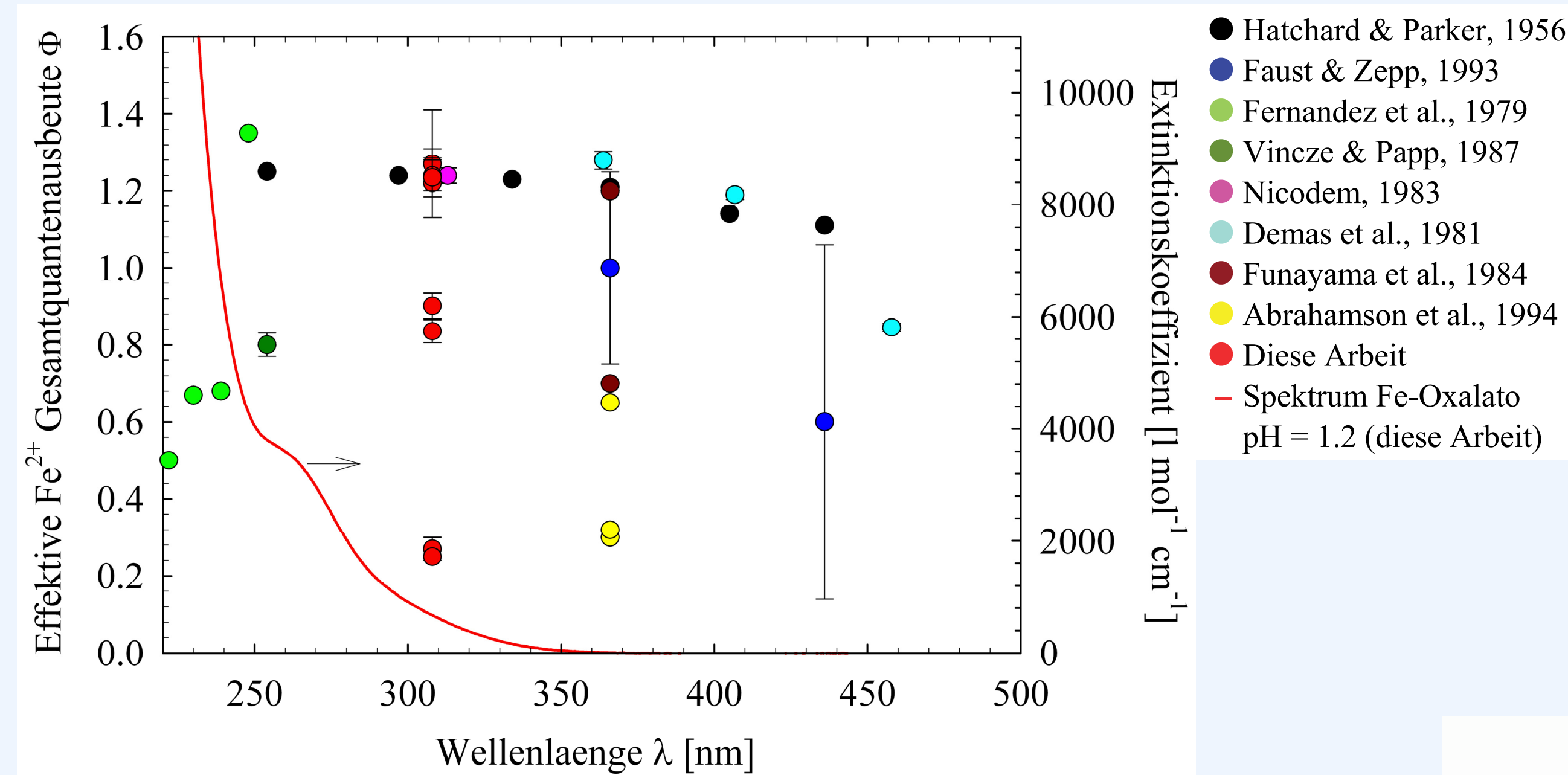


Abb. 3 Effektive Fe^{2+} Gesamtquantenausbeuten aus Fe(III)-Oxalato-Komplex Photolyse

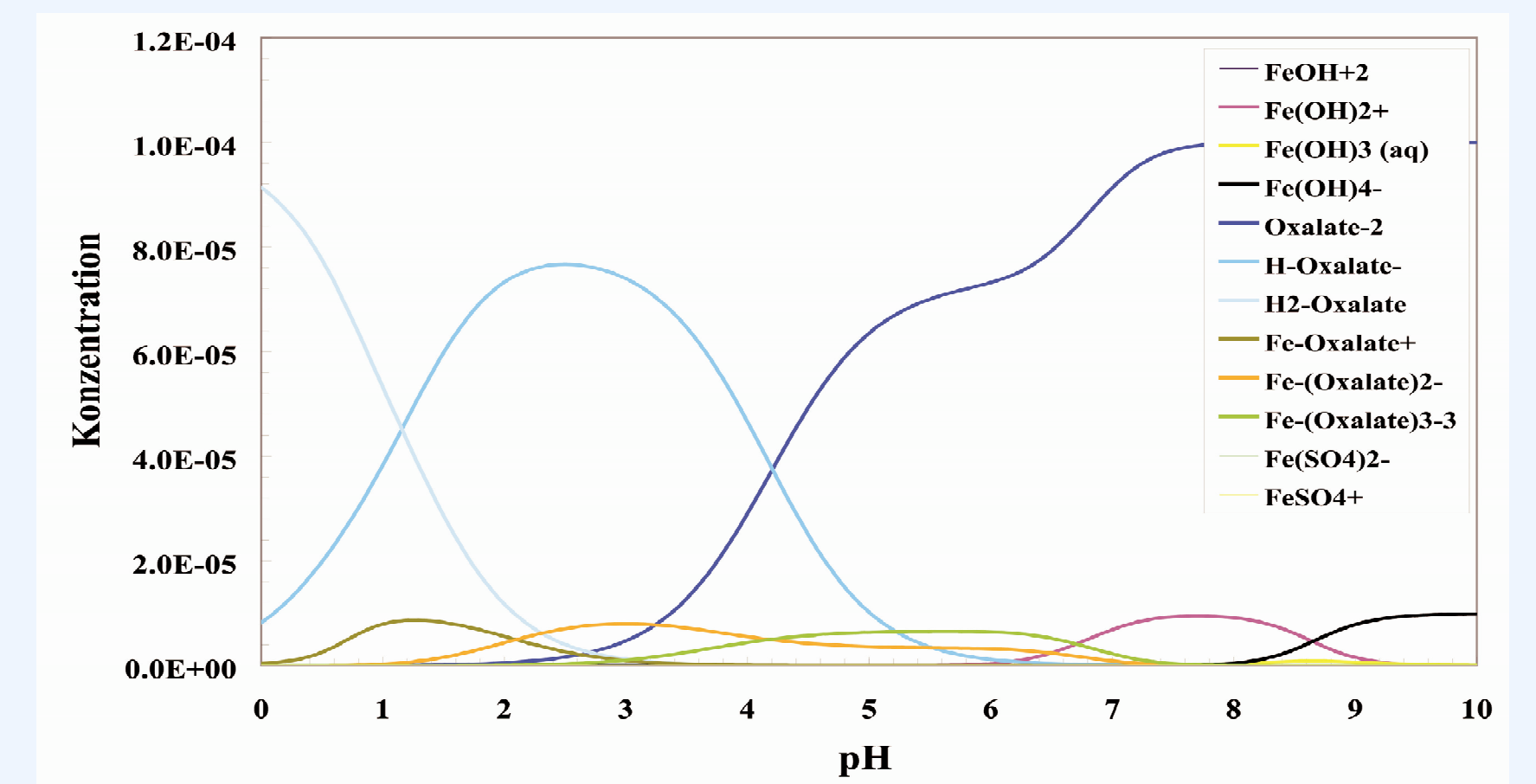


Abb. 4 pH-abhängige Speziation in Fe(III)-Oxalato-Lösung, Fe:Ox, 1:10

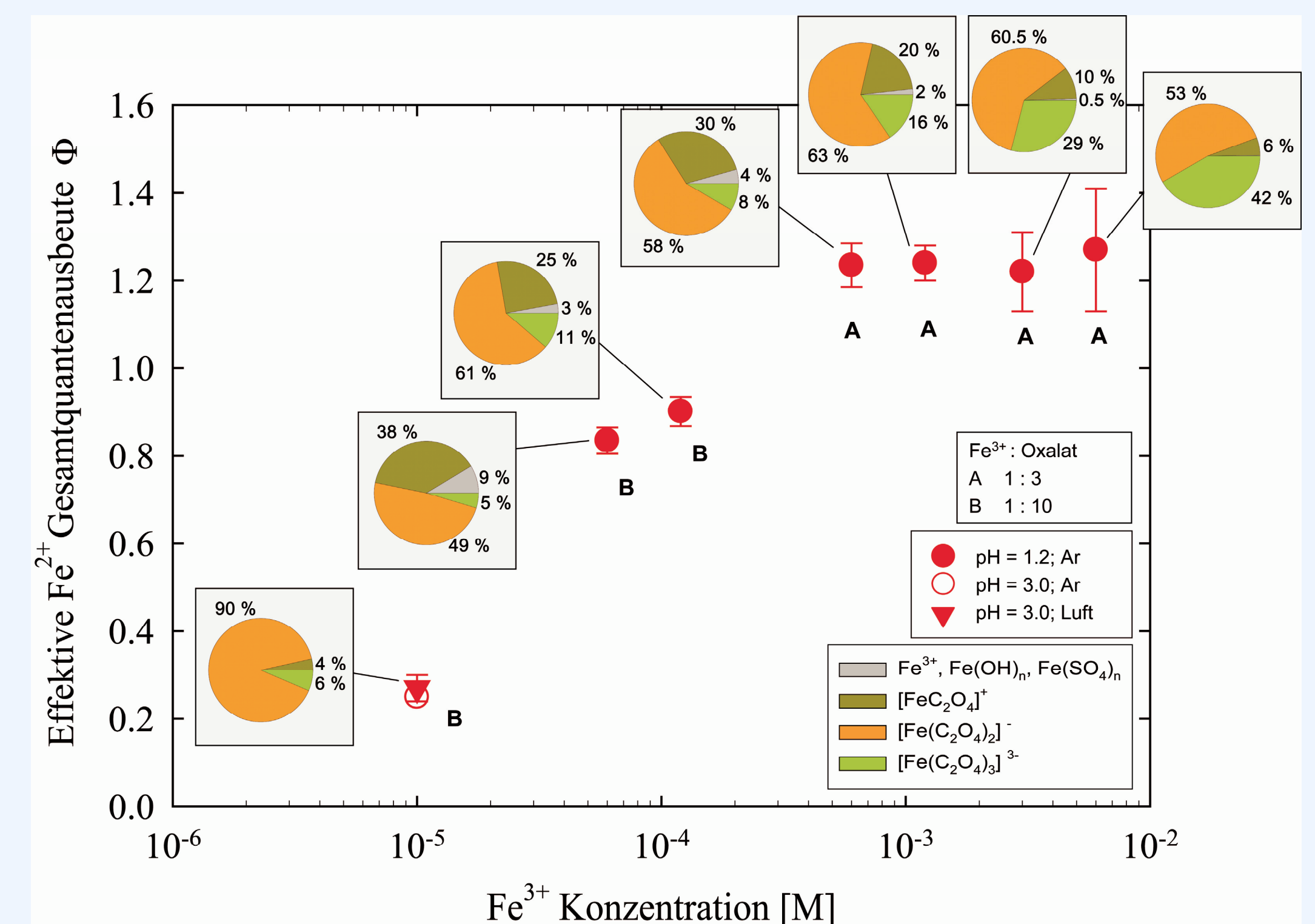


Abb. 5 Konzentrationsabhängigkeit von effektiven Fe^{2+} Gesamtquantenausbeuten aus Fe(III)-Oxalato-Komplex Photolyse bei 308 nm, Methode 2

- Abb. 6 zeigt Spektren des Fe(III)Malonato₂ Komplexes vor und nach der Photolyse
- Die Absorption nach der Photolyse ist geringer, aufgrund des Photoausbleichens der Lösung
- Eine Skalierung des Photolysespektrums auf das Ausgangsspektrum ist nicht einwandfrei möglich aufgrund überlappender Absorptionen von Produkten → Quantenausbeuten können nicht durch Messungen des Photoausbleichens berechnet werden
- Messungen von Quantenausbeuten des Fe(III)Malonato₂ Komplexes wurden stattdessen mit Methode 2 durchgeführt (siehe Tab. 1)

λ [nm]	Φ	T [°C]	O ₂ /Ar	pH	I [M]	[Fe ³⁺] [M]	Referenz
248	0.16	20	Luft	5	1 · 10 ⁻⁴	1 · 10 ⁻⁵	diese Arbeit
308	0.018	20	Luft	5	1 · 10 ⁻⁴	1 · 10 ⁻⁵	diese Arbeit
366	0.027	25	Ar	4	1 · 10 ⁻²	1 · 10 ⁻⁴	Faust & Zepp 1993

Tab. 1: Gemessene Quantenausbeuten aus Fe(III)-Malonato₂-Photolyse

Schlussfolgerungen

- Die Photochemie von Fe-Dicarbonsäurekomplexen und speziell des Oxalatoferates sind wichtig für die Oxidationskapazität der atmosphärischen Flüssigphase
- Gesamtquantenausbeuten des Oxalatoferates sind abhängig von der Eisenkonzentration, die in Wolken variiert
- Eine realistischere Parametrisierung dieser Quantenausbeuten ist die Voraussetzung für eine bessere Beschreibung der Chemie in Wolken und wässrigen Partikeln
- Genaue Ursachen der Konzentrationsabhängigkeit sollen in Zukunft weiter untersucht werden sowie die Photochemie anderer relevanter Fe-Komplexe

Literatur

- Abrahamson et al. (1994) *Inorg. Chim. Acta*, 226, 117-127
Demas et al. (1981) *J. Phys. Chem.*, 85 (19), 2766
Faust & Zepp (1993) *Environ. Sci. Technol.*, 27, 2517-2522
Fernandez et al. (1979) *J. Photochem.*, 11, 69
Funayama et al. (1984) *Kag. Kog. Ron.*, 10 (4), 534
Hatchard & Parker (1956) *Proc. R. Soc. Lond., Ser. A*, 235, 518
Nicodem (1983) *J. Photochem.*, 21 (3), 189
Vincze & Papp (1987) *J. Photochem.*, 36 (3), 289