

Speziationsanalytik von Eisenverbindungen

Polarographische Eisen(II)-/Eisen(III)-Speziesanalyse in gemischtvalenten Eisenphosphaten



► Prof. Dr. Christoph Janiak, Institut für Anorganische und Analytische Chemie Universität Freiburg

Die Polarographie kann als Bestimmungsmethode für die leicht zugänglichen Oxidationsstufen Fe(II) und Fe(III) vorteilhaft die komplexeren magnetischen, UV/Vis-spektroskopischen und Mössbauer-Untersuchungen ergänzen. Die unterschiedlichen Wirkungen von Metallverbindungen mit verschiedenen Metall-Wertigkeitsstufen, z.B. Cr(III) und Cr(VI), erfordern eine wertigkeitsselektive Analytik [1]. Eisenverbindungen sind in der belebten und unbelebten Natur von grundlegender Bedeutung. Eisen ist in seinen Hauptoxidationsstufen Fe(II) und Fe(III) Bestandteil zahlreicher Proteine und Mineralien (Abb.1) [2].

Tab. 1: Berücksichtigung des Anteils Fe(II) im Fe(III)-Standard von $(\text{NH}_4)\text{Fe}^{\text{III}}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

c[Fe(II)+Fe(III)] in Fe(III)-Standard aus $(\text{NH}_4)\text{Fe}^{\text{III}}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	Anteil Fe(II) in %	c[Fe(III)]-Standards	c[Fe(II)] = c[Fe(II) in Fe(III)-Standard] + c[Fe(II)]-Standard
1 g/L	6.0(6)	0.94(6) g/L	= 0.060(6) + c[Fe(II)]
0.5 g/L	6.0(6)	0.47(3) g/L	= 0.030(3) + c[Fe(II)]
0.25 g/L	6.0(6)	0.235(2) g/L	= 0.0150(2) + c[Fe(II)]

► Dr. Engelbert Redel, Institut für Anorganische und Analytische Chemie Universität Freiburg

Das industrielle Interesse an synthetischen Eisen- u.a. Metallphosphaten beruht auf Ihren hervorragenden Ionenaustauschigenschaften sowie auf den ausgezeichneten Adsorptions- und katalytischen Eigenschaften [3]. Eisenphosphate treten auch als Mineralien in der Natur auf (Abb. 1) [4,5].

Es wurden gemischtvalente Eisen(II/III)-phosphatverbindungen des Typs $\{[\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2][\text{Fe}^{\text{II/III}}_4(\text{OH})_2(\text{HPO}_4)_5]\}_n$ zur Verwendung als Oxidationskatalysatoren hergestellt (Abb. 2). Die kristallinen Verbindungen wurden mit unterschiedlichen Fe(II)- und Fe(III)-Gehalten hydrothermal aus $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Cl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Phosphorsäure und Piperazin synthetisiert (Gleichung 1). Für eine Bewertung des katalytischen Effekts der Eisen(II,III)phosphate ist eine Speziesanalytik unabdingbar. Wir vergleichen hier polarographische und Mössbauer-Untersuchungen zur Bestimmung der unterschiedlichen Oxidationsstufen Fe(II) und

Fe(III) in gemischtvalenten Eisenphosphaten. Probenvorbereitung und polarographische Bestimmung: Zur Fe(II)-/Fe(III)-Speziesanalyse wurden die erhaltenen gemischtvalenten Verbindungen unter Argon in entgaster halbkonzentrierter H_2SO_4 im Ultraschallbad gelöst und direkt anschließend vermessen. Die Messungen erfolgten in einer zuvor mit Stickstoff (5.0) (mind. 15 min) entgasten 0,1 mol/l Natriumpyrophosphat-Lösung. Die Konzentration der Standards c[Fe(II)/Fe(III)] wurden den Proben angepasst. Der Gesamtisenanteil sowie der Anteil des Eisens in den Oxidationsstufen Fe(II) und Fe(III) wurde an einer Multi-Mode-Quecksilberelektrode (MME-Hg-Elektrode) im Differentialpulsmodus (DME) eines 797 VA Computrace der Firma Metrohm Ionenanalytik im Spannungsbereich von -1,4 bis -0,1 V bestimmt (Abb. 3) [6].

Problem der Fe(II)- und Fe(III)-Standards in der Polarographie

In der Literatur wird $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}^{\text{II}}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Mohr'sches Salz) als Fe(II)-Standard und $\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ als Fe(III)-Standard verwendet. Bei der Verwendung von $\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ als Standard für Fe(III) zeigte sich ein inhärenter Fe(II)-Gehalt in

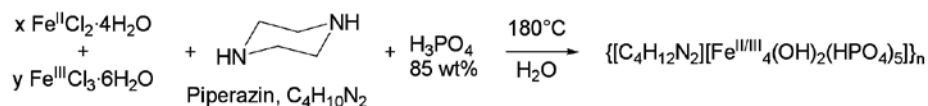
Höhe von etwa 12%. Unabhängig davon, ob dieser Fe(II)-Gehalt bereits im festen $\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ vorlag, konnte er jedenfalls in der Lösung gefunden werden. Fe(III) steht in wässriger Lösung immer mit etwas Fe(II) im Gleichgewicht. Auf der Suche nach einem Fe(III)-Standard mit möglichst geringen Fe(II)-Verunreinigungen bzw. Redoxstabilität in Lösung wurde das Doppelsalz $(\text{NH}_4)\text{Fe}^{\text{III}}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ verwendet, da es redoxchemisch inerte ist als andere Fe(III)-Quellen wie z.B. $\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Bei der Verwendung des $(\text{NH}_4)\text{Fe}^{\text{III}}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ -Standards konnten wir für unsere Messbedingungen den im Gleichgewicht vorhandenen Fe(II)-Anteil erheblich von 12% für $\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ auf 6% für $(\text{NH}_4)\text{Fe}^{\text{III}}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ senken (Abb. 4).

Für quantitative Fe(II)-/Fe(III)-Speziesanalysen muss diese im Gleichgewicht stehende Fe(II)-Menge aus dem Fe(III)-Standard zum eingesetzten Fe(II)-Standard hinzuaddiert werden (Tab. 1).

^{57}Fe -Mössbauer-Spektroskopie

^{57}Fe -Mössbauer-Spektren (Abb. 5) wurden mit einem Laser-kalibrierten Wechsel-Spektrometer im Sinus-Geschwindigkeitsmodus mit einer $^{57}\text{Co}[\text{Rh}]$ Quelle bei Raumtemperatur aufgenommen. Die Isomerieverschiebungen (IS) beziehen sich auf α -Fe. Die 1024 experimentellen Messpunkte wurden iterativ als Summe von Lorentz-Funktionen angepasst. Erhaltene Isomerieverschiebungen und Quadrupolaufspaltungen (QS) waren jeweils typisch für Fe(II) und Fe(III) high-spin Systeme [7].



Gleichung 1: Synthese von gemischtvalenten Eisenphosphaten.

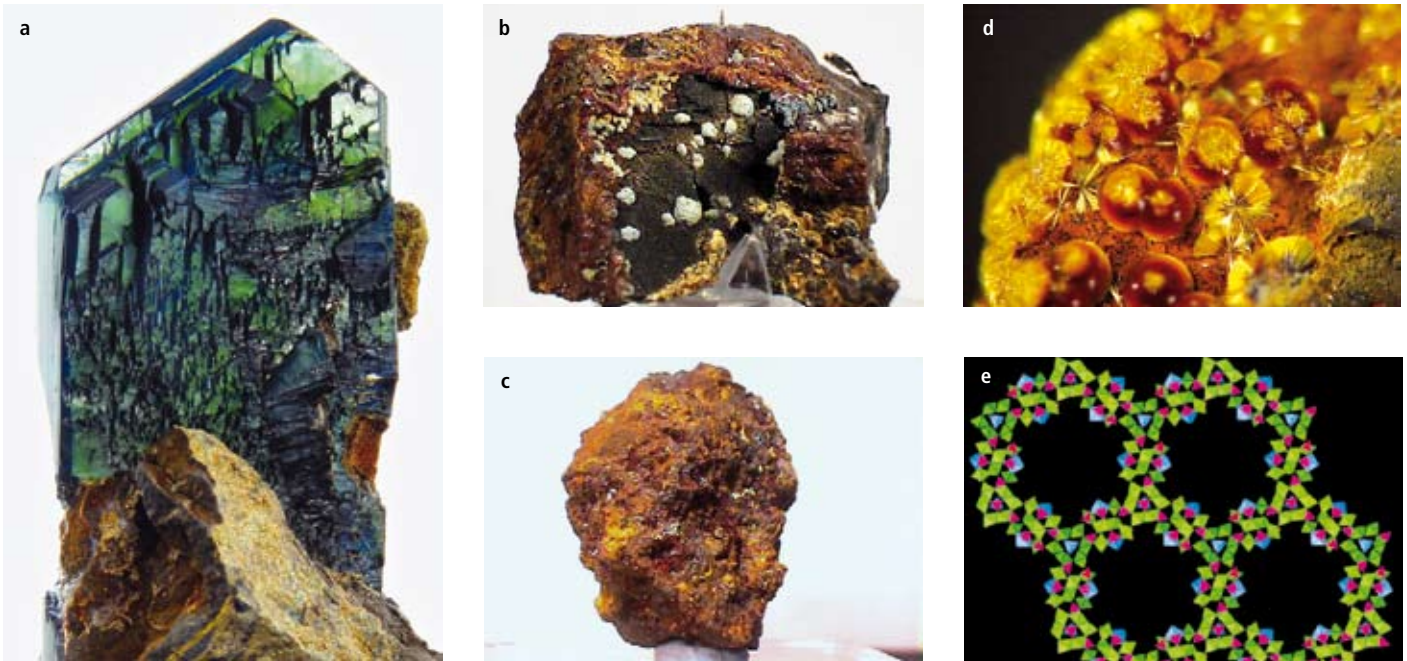


Abb. 1: Eisenphosphat-Mineralien (a) Vivianit, $\text{Fe}^{\text{II}}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. (b) Beraunit, $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}_5(\text{PO}_4)_4(\text{OH})_5 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. (c) Dufrenit, $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}_4(\text{PO}_4)_3(\text{OH})_5 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. (d) Caco Xenit, $\text{Fe}^{\text{III}}_{24}(\text{AlO}_6)(\text{OH})_{12}(\text{PO}_4)_{17} \cdot 75\text{H}_2\text{O}$ (e) Caco Xenit, Polyederstruktur des Atomgerüsts.

Tab. 2: Vergleich des Anteils an Fe(II) und Fe(III) aus den eingesetzten Eduktmengen in der Synthese mit polarographischen und Mössbauer-spektroskopischen Bestimmungen.

Vers.-Nr.	Syntheseansatz		Polarographie ^a			Mössbauer ^e	
	Fe(II) %	Fe(III) %	Fe(II) % ^b	Fe(III) % ^b	$\Sigma\text{Fe}_{\text{eff/theo}} \%$ ^{c,d}	Fe(II) %	Fe(III) %
HER-71	(500 ppm)~100		17.9(3)	82.1(3)	24.9(5)/25.5	0(1)	100(1)
HER-27	55	45	53.6(6)	46.4(6)	27.4(5)/27.1	44(6)	56(7)
HER-81	67	33	63.9(1)	36.1(1)	28.6(4)/27.1	48(3)	52(4)
HER-72	100	(50 ppm)	89.4(1)	10.6(1)	24.2(7)/(25.9)	-- ^f	-- ^f

a) Fehlerabschätzung aus Streuung von 3 Wiederholungen der Messung derselben Probe für HER-71 u. -27. Bei Fe(II)-reichen Proben nimmt der Fe(II)-Gehalt relativ schnell ab, entsprechend Fe(III) zu. Fehlerabschätzung bei HER-81 und -72 aus 3 Messkurven der jeweiligen ersten Einzelmessung. –

b) Flächenanteil ohne Standardaddition. –

c) Summe Flächenanteile mit Standardaddition. –

d) Theoretischer Wert aus Formeleinheit der Einkristallstrukturbestimmung. –

e) grundsätzliches Problem: höhere rückstoßfreie Kernresonanzabsorption für Fe(III) gegenüber Fe(II).

f) nicht bestimmt.

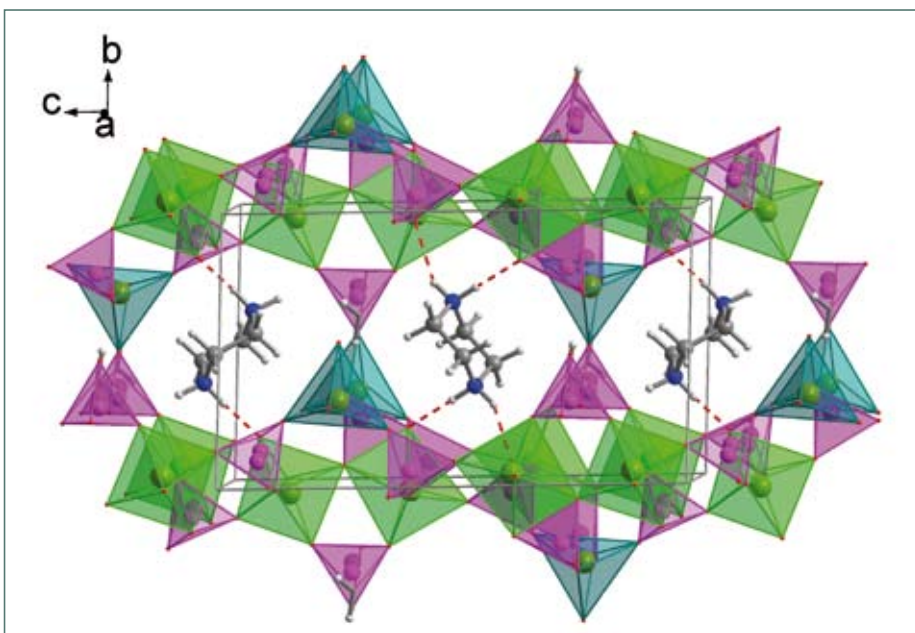


Abb. 2: Polyederstruktur eines synthetischen Eisenphosphats, $\{[\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2][\text{Fe}^{\text{II/III}}_4(\text{OH})_2(\text{HPO}_4)_5]\}_n$; grün {FeO₆}-Polyeder, blau {FeO₅}-Polyeder, violett {PO₄}-Polyeder; Piperazinium-Dikation, C₄H₁₂N₂⁺ als Kugel-Stab-Darstellung.

Fe(II)/Fe(III)-Anteile in synthetischen Eisenphosphaten

Für vier ausgewählte Proben werden die polarographisch erhaltenen Anteile an Eisen in den Oxidationsstufen II und III mit Mössbauer-spektroskopischen Untersuchungen verglichen (Tab. 2). Interessanterweise wiesen polarographische Messungen bei den ausgehend von „reinem“ $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Cl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ oder $\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dargestellten Eisenphosphat-Verbindungen (HER-72 und -71) erhebliche Anteile an der jeweils anderen Oxidationsstufe auf. Durch sorgfältige Probenvorbereitung unter Argon und Lösen der Probensubstanz in entgaster halbkonzentrierter H_2SO_4 sollte eine

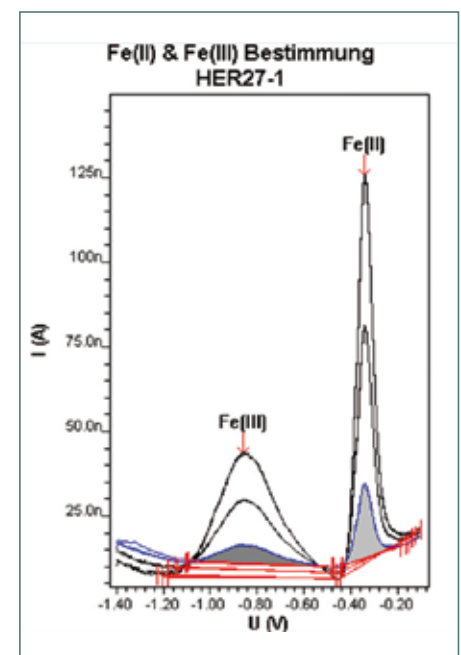


Abb. 3: Polarographische Bestimmung einer gemischvalenten Eisen(II/III)-phosphatverbindung.

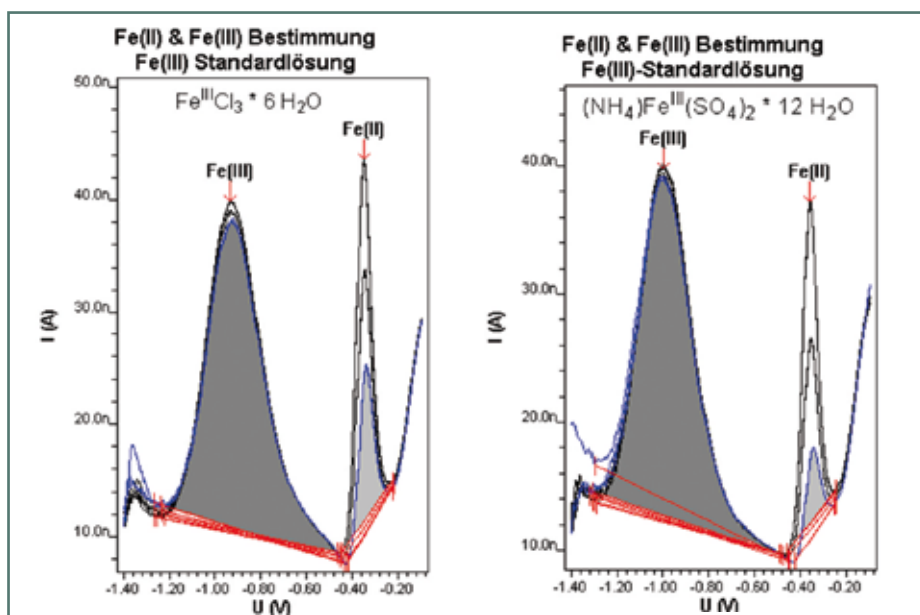


Abb. 4: Unterschied im Fe(II)-Anteil von zwei verschiedenen Fe(III)-Standards bei der Polarographie.

Oxidation von Fe(II) während der Fe-Speziesanalytik minimiert worden sein. Weiterhin stellten wir fest, dass Proben mit einem hohen Fe(II)-Anteil (HER-81 und -72) relativ rasch durch Luftsaauerstoff oxidiert werden, wenn kein Luftkontakt

während der Probenbearbeitung ausgeschlossen wird. Bei polarographischen Messungen ist die Bestimmung der Anteile an Eisen in den Oxidationsstufen II und III aus den relativen Flächenanteilen und die Bestimmung der Gesamteisen-

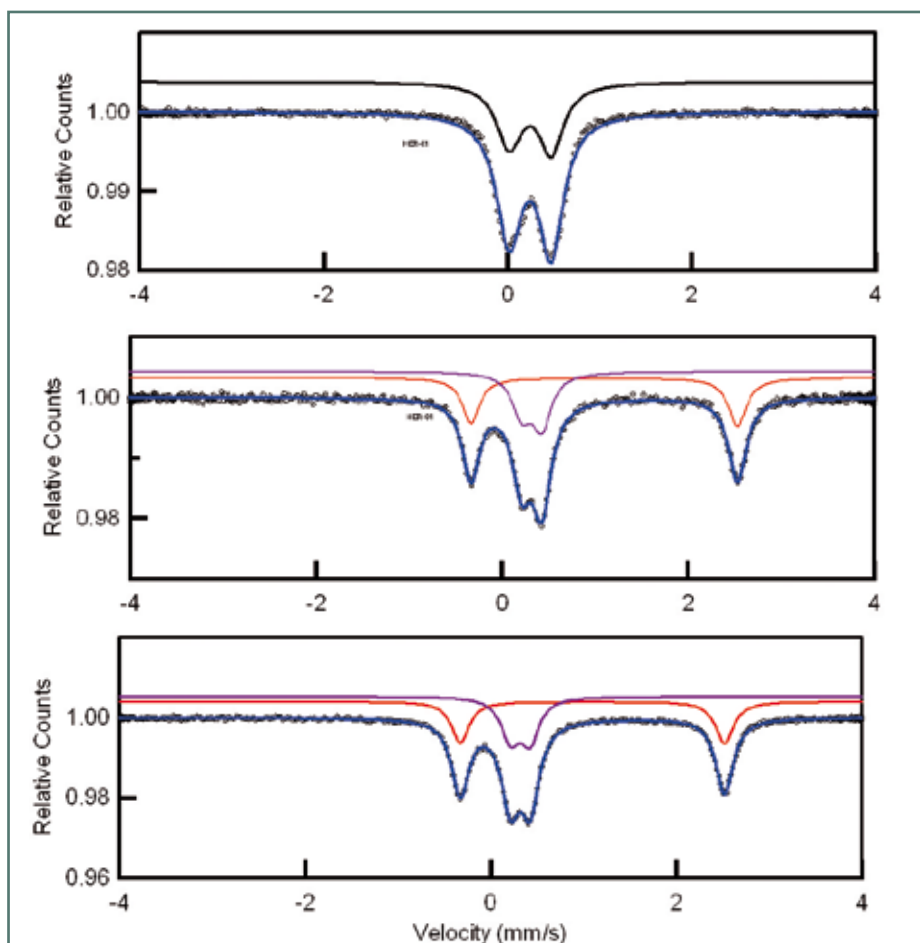


Abb. 5: Mössbauer-Spektren der Eisenphosphat-Proben; blau – angepasstes Gesamtspektrum; rot – angepasstes Teilspektrum für Fe(II); schwarz – angepasstes Teilspektrum für Fe(III)
Mössbauer-Hyperfeinparameter (in mm/s): HER-71: Fe(III): IS = 0.41(1), QS = 0.55(1).
HER-27: Fe(II): IS = 1.21(2), QS = 2.87(2); Fe(III): IS = 0.43(1), QS = 0.22(1).
HER-81: Fe(II): IS = 1.21(2), QS = 2.85(2); Fe(III): IS = 0.43(1), QS = 0.21(1).

menge mittels Standardaddition in der gelösten Probe möglich.

Mössbauer-spektroskopische Untersuchungen ermöglichen die Bestimmung der Anteile an Eisen in den Oxidationsstufen II und III direkt aus der festen Probensubstanz. Dabei ist zu berücksichtigen dass die Messzeiten erheblich länger sind (mehrere Tage). Weiterhin findet sich in Eisenphosphaten [8,9] im Vergleich zur Einkristall-Strukturanalyse häufig ein zu hoher Fe(III)-Anteil aus der Mössbauer-Untersuchung. Dies ist zum Teil auf eine höhere rückstoßfreie Kernresonanzabsorption (und damit höhere Signalintensität) für Fe(III) gegenüber Fe(II) zu erklären. Alternativ kann eine Einkristall-Strukturanalyse durch das Vorliegen von Überstrukturen oder isostrukturellen Phasen mit unterschiedlichen Anteilen der Oxidationsstufen fehlerbehaftet sein.

Fazit: Polarographie eignet sich als schnelle Methode zur Untersuchung des Gesamteisenanteils sowie des Fe(II)- und Fe(III)-Anteils in Lösung oder in gelösten Proben. Sie ist der Mössbauer-Spektroskopie (nur Bestimmung des Fe(II)- und Fe(III)-Anteils im Festkörper) in Bezug auf Genauigkeit und Schnelligkeit überlegen.

Literatur

- [1] Böhmer, W.; Kurzawa, B.: GIT Labor-Fachzeitschrift 1, 60-62 (2001). Schwedt, G.: Chem. unserer Zeit 31, 183-189 (1997). Andrie, C. M.; Broekaert J. A. C.: Nachr. Chem. Tech. Lab. 42, 1140-1146 (1994).
- [2] Riedel, E.; Janiak, C.: Anorganische Chemie, 7. Aufl., de Gruyter 2007.
- [3] Abu-Shandi, K.; Winkler, H.; Wu, B.; Janiak, C.: Cryst-EngComm 180-189 (2003). Cheetham, A.K.; Férey, G.; Loiseau, T.: Angew. Chem. Int. Ed., 38, 3268-3294 (1999).
- [4] Strübel, G.; Zimmer, S. H.: Lexikon der Mineralogie, Stuttgart: Enke-Verlag 1982.
- [5] Mineralieninformationen und -abbildungen: <http://www.mineralogische-sammlungen.de/exponate.htm>; <http://www.galleries.com/minerals/byname.htm>
- [6] Methrom Applikation 3-282-599 „Speziation Fe(II)/Fe(III)“. Methrom Applikation 3-221-0291 und 3-245-0194 Fe²⁺ and Fe³⁺ Determination Simultaneously“.
- [7] Abu-Shandi, K.; Winkler, H.; Gerdan, M.; Emmerling, F.; Wu, B.; Janiak, C.: Dalton Trans. 2815-2823 (2003)
- [8] Zima, V.; Lii, K.-H.; Nguyen, N.; Ducouret, A.: Chem. Mater. 10, 1914-1920 (1998).
- [9] Abu-Shandi, K.; Winkler, H.; Janiak, C.: Z. Anorg. Allg. Chem. 632, 629-633 (2006).

► KONTAKT

Dr. Engelbert Redel
Prof. Dr. Christoph Janiak
Universität Freiburg
Tel.: 0761/203-6127
Fax: 0761/203-6147
janiak@uni-freiburg.de