

Oberflächen-Koordinationschemie und Redox-Prozesse: Zur Auflösung von Eisen(III)-oxiden unter Lichteinfluss**

Barbara Sulzberger*, Christophe Siffert und Werner Stumm

Abstract: The solubility of iron in surface waters and atmospheric water is partially controlled by photochemical processes. The increase in the solubility of iron in natural aquatic systems occurs most efficiently through reductive dissolution of iron(III) (hydr)oxides. In the presence of light and suitable organic ligands, this process is not restricted to anoxic hypolimnetic water but may also take place in oxic epilimnetic water. As has been shown, processes at the surface and not transport processes control the dissolution kinetics. In light-induced dissolution of iron(III) (hydr)oxides, ligands may act both as electron donors and as surface complex-formers, thereby facilitating the detachment of reduced iron centers from the surface. Part of the photochemically formed iron(II) is reabsorbed onto the iron(III) (hydr)oxide surface, probably through ternary surface complexes, and catalyzes the dissolution in a dark reaction. Thus, under certain circumstances, the light-induced dissolution of iron(III) (hydr)oxides is an autocatalytic process, since the dissolution rate depends in part on the concentration of reabsorbed iron(II).

Heterogene Photoredox-Reaktionen spielen in unserer Umwelt eine wichtige Rolle. Das dafür wohl wichtigste Beispiel sind die Primärprozesse bei der Photosynthese der Pflanzen. Sie sind eine Voraussetzung für das Leben auf der Erde. Ein weiteres Beispiel ist die photochemische Umwandlung von natürlich vorkommenden oder xenobiotischen Substanzen an der Partikel/Wasser-Grenzfläche^[1]. Auch die Spezierung von Schwermetallen wie Eisen und Mangan wird in einem natürlichen aquatischen System zum Teil über heterogene Photoredox-Prozesse kontrolliert^[2-5]. In der Umwelt, unter anderem in Seen und

deren Sedimenten, ist es von Bedeutung, in welcher chemischen Form Eisen und Mangan vorliegen^[2-10], z.B. für die Aufnahme dieser Schwermetalle durch das Phytoplankton^[2-6].

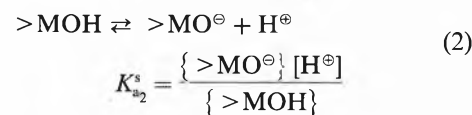
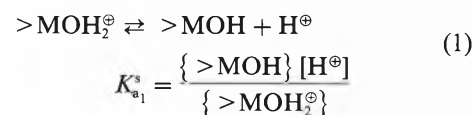
In natürlichen Gewässern wird die Verteilung zwischen dem partikulären und dem gelösten Eisen durch mehrere Faktoren beeinflusst: pH, Redoxbedingungen, Anwesenheit von Komplexbildnern, Lichteinstrahlung. Die Löslichkeit des dreiwertigen Eisens wird im wesentlichen durch die Löslichkeit seiner Hydroxide und Oxid-hydroxide begrenzt, die Löslichkeit des zweiwertigen Eisens durch die Löslichkeit von FeCO_3 ^[6]. Bei einem pH-Wert, wie er in einem durchschnittlichen schweizerischen Gewässer vorkommt (pH 7-8), ist Fe^{II} um einige Zehnerpotenzen löslicher als Fe^{III} . Die Erhöhung der Eisenlöslichkeit in einem natürlichen aquatischen System erfolgt daher am wirkungsvollsten durch reduktive Auflösung von Eisen(III)-oxiden. (Unter dem Begriff «Oxide» werden hier auch die Hydroxide und die Oxid-hydroxide zusammengefasst.) In einem eutrophen See spielt sich dieser Prozess an der Grenzfläche Sediment/Wasser ab, wo während der Stagnationsperiode oder permanent stark reduktive Bedingungen herrschen. Die reduktive Auflösung von Eisenoxiden kann zur Remobilisierung von Phosphat führen, da an Eisenoxide adsorbiertes Phosphat bei der Mobilisierung des

Eisens aus dem Sediment auch in Lösung gelangt und – falls keine geeigneten Oberflächen zur Readsorption vorhanden sind – die Wassersäule erreicht. Dieser Rücklösungsprozess führt zu einer zusätzlichen Phosphatbelastung des Sees^[6-9]. Unter Lichteinfluss wird die reduktive Auflösung von Eisenoxiden in Gegenwart von organischen oder anorganischen Spezies als Elektronendonoren beschleunigt oder erst ermöglicht. Zahlreiche Untersuchungen weisen darauf hin, dass im sauerstoffhaltigen, lichtzugänglichen Teil von Oberflächengewässern eine stationäre Fe^{II} -Konzentration weitgehend durch photochemische Prozesse aufrechterhalten wird^[2-4].

Die photochemischen und photoelektrochemischen Eigenschaften von Eisenoxid-Kolloiden sind verschiedentlich untersucht worden^[11-14]. Einige Arbeiten befassen sich spezifisch mit der lichtinduzierten Auflösung von Eisenoxid-Kolloiden^[15-18]. In diesem Beitrag diskutieren wir unter dem Aspekt der Oberflächen-Koordinationschemie den Einfluss von Licht auf die Auflösungskinetik von Eisenoxiden. Zuerst gehen wir auf das Koordinationsmodell oxidischer Grenzflächen ein und erörtern Faktoren, welche die Auflösungskinetik von Eisenoxiden im Dunkeln kontrollieren. Danach berichten wir über vorläufige Ergebnisse aus Laborexperimenten zur lichtinduzierten Auflösung von Eisen(III)-oxiden, die mit kolloidalem Hämatit in Anwesenheit von Oxalat bei pH 3 als Modellsystem durchgeführt wurden.

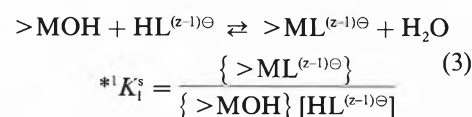
Koordinationsmodell oxidischer Grenzflächen^[19]

In einer wässrigen Lösung ist die Oberfläche von Metalloxiden mit OH-Gruppen bedeckt. Diese Hydroxygruppen haben amphoterer Charakter:



{ } bzw. [] bezeichnen Konzentrationen der Oberflächenspezies (mol kg^{-1} , mol m^{-2} oder Molenbruch) bzw. der Spezies in der Lösungsphase (mol L^{-1}); > symbolisiert die Koordination des oberflächenständigen Metallzentrums ins Innere des Oxids.

Die Chemisorption einer anionischen Spezies an eine Metalloxydoberfläche kann als Ligandenaustauschreaktion beschrieben werden, bei der oberflächenständige Hydroxygruppen durch ein anderes Anion, zum Beispiel Oxalat, ersetzt werden:



* Korrespondenz: Dr. B. Sulzberger
Institut für Gewässerschutz und Wassertechnologie und Eidgenössische Anstalt für Wasserversorgung, Abwasserreinigung und Gewässerschutz (EAWAG), Eidgenössische Technische Hochschule Zürich, Überlandstrasse 133, CH-8600 Dübendorf

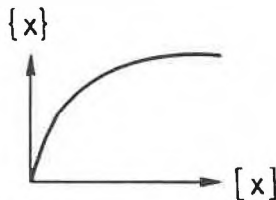
** Nach einem Vortrag beim Workshop «Photochemical Transformation and Storage of Solar Energy; Conversion of CO_2 and Fuel Cells» im Kulturzentrum Appenberg in Zäziwil, 9./10. November 1987, organisiert von Prof. G. Calzaferri (Universität Bern) und gefördert durch das Bundesamt für Energiewirtschaft. – Wir danken Gion Calzaferri sowie Jürg Hoigné für Diskussionsbeiträge und Willi Suter für die Untersuchung unserer Kolloide in bezug auf Wasserstoffentwicklung. Die Röntgen-Strukturanalysen sowie die elektronenmikroskopischen Untersuchungen wurden im Laboratorium von Rudolf Giovanoli (Universität Bern) durchgeführt, wofür wir ebenfalls danken.

Das Konzept der Oberflächen-Komplexbildung erlaubt es, Adsorptionsgleichgewichte gleich zu behandeln wie die entsprechenden Gleichgewichte in Lösung. Die Gleichgewichtskonstanten sind aus Adsorptionsisothermen experimentell bestimmbare Größen und ermöglichen, den Bedeckungsgrad als Funktion von pH-Wert und anderen Lösungsmittelvariablen vorauszusagen^[20]. Diese mikroskopischen Gleichgewichtskonstanten sind konditionale Konstanten und wegen kooperativen Effekten an der Metalloxydoberfläche (Oberflächenladung) vom Bedeckungsgrad abhängig:

$$K_x^s = K_x^s(\text{intr.}) \exp(-\alpha \{x\}) \quad (4)$$

K_x^s ist die konditionale Stabilitätskonstante der Oberflächenspezies x , $K_x^s(\text{intr.})$ die eigentliche Stabilitätskonstante, welche unabhängig vom Bedeckungsgrad ist, α eine empirische Konstante, deren Grösse vom betrachteten System abhängt, und $\{x\}$ die Oberflächenkonzentration der adsorbierten Spezies x .

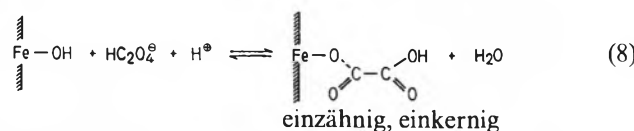
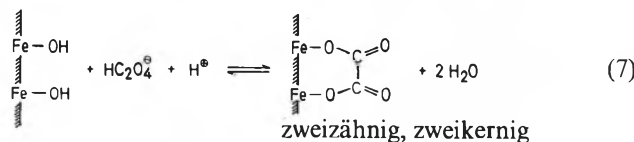
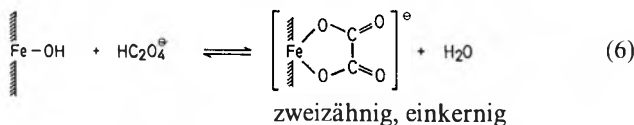
Adsorptionsgleichgewichte, wie sie durch die Reaktionsgleichung (3) wiedergegeben sind, können auch in Form der Langmuir-Adsorptionsgleichung ausgedrückt werden:



$$\{x\} = \frac{K^s S [x]}{1 + K^s [x]} \quad (5)$$

wobei $\{x\} \equiv \{>ML^{(z-1)\ominus}\}$, $[x] \equiv [HL^{(z-1)\ominus}]$, $K^s \equiv *^1 K_x^s$ und $S \equiv \{>MOH\} + \{>ML^{(z-1)\ominus}\}$ in Gleichung (3).

Je nach vorliegender Kristallstruktur des Metalloxyds und den Werten der Lösungsmittelparameter kann ein Ligand mit oberflächenständigen Metallzentren verschiedene innersphärische Oberflächenkomplexe bilden. Dies ist in den Ligandenaustauschreaktionen (6)–(8) am Beispiel der Chemisorption von Oxalat an eine Eisenoxidoberfläche schematisch dargestellt.



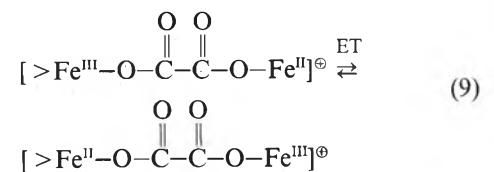
Die Strukturaufklärung solcher Oberflächenkomplexe gelingt mit spektroskopischen Methoden^[21]. Die Ablösung eines oberflächenständigen Metallzentrums wird vor allem durch die Bildung eines einkernigen Oberflächenkomplexes mit zweizählig gebundenem Liganden erleichtert^[22,23].

Faktoren, welche die Auflösungskinetik von Eisenoxiden im Dunkeln kontrollieren

Die Auflösung von Eisenoxiden kann durch verschiedene chemische Komponenten einer wässrigen Lösung induziert werden. Die wichtigsten Reaktanden sind neben dem Lösungsmittel H^{\oplus} oder OH^{\ominus} , Komplexbildner wie die Anionen der Oxalsäure oder anderer Carbon- und Hydroxycarbonsäuren, sowie Reduktionsmittel, welche imstande sind, Eisen(III)-Zentren an der Oxidoberfläche im Dunkeln zu reduzieren^[22,23]. Diese Reaktanden können zusammenwirken, so dass die Auflösung zu einer Reaktion höherer Ordnung werden kann. Wie Zinder et al.^[22] gezeigt haben, wird die Auflösungskinetik von Eisenoxiden wie auch von anderen schwerlöslichen Metalloxiden durch Oberflächenprozesse und nicht durch Transport- oder Diffusionsprozesse kontrolliert. Die Auflösungsrate hängt im allgemeinen von der Oberflächenkonzentration der Reaktanden und nicht von der Konzentration der gelösten Spezies ab. Bei der durch Protonen und/oder durch einen Komplexbildner induzierten nicht-reduktiven Auflösung eines Metalloxyds führt die Adsorption des Reaktanden an eine funktionelle Gruppe an der Oberfläche zu einer Polarisierung und Schwächung der Metall-Gitersauerstoff-Bindung, gefolgt von der Ablösung des Metallzentrums aus dem Oxidverband als geschwindigkeitsbestimmendem Schritt^[22,23]. Bei der reduktiven Auflösung werden Metallzentren an der Oxidoberfläche reduziert und – wegen der grösseren Labilität der $\text{Fe}^{\text{II}}-\text{O}^{\text{II}}$ -Bindung verglichen mit der $\text{Fe}^{\text{III}}-\text{O}^{\text{II}}$ -Bindung – leichter von der Oxidoberfläche abgelöst als nicht-reduzierte Metallzentren^[22-24]. Wie bei der nicht-reduktiven Auflösung wird auch die Ablösung der reduzierten Metallzentren durch die Oberflächen-Koordination mit einem Komplexbildner erleichtert. Die Rate der reduktiven Auflösung des Eisen-

oxids ist bei konstantem pH und konstantem Redoxpotential direkt proportional zur Oberflächenkonzentration des Komplexbildners. Dies ist in Fig. 1 am Beispiel der durch einen Komplexbildner katalysierten, reduktiven Auflösung von $\alpha\text{-FeOOH}$ im Dunkeln gezeigt^[22].

Einfluss von Fe^{II} auf die Auflösungsrate von Eisenoxiden: Durch zweiwertiges Eisen wird die Auflösung von Eisenoxiden in Anwesenheit eines Komplexbildners wie z. B. Oxalat stark beschleunigt^[24, 25]. Fig. 2 zeigt den zeitlichen Verlauf der Hämatitauflösung im Dunkeln bei verschiedenen Fe^{II} -Konzentrationen und konstanter Oxalat-Konzentration. Fe^{II} hat nur in Gegenwart eines Komplexbildners wie Oxalat, Malonat oder Citrat, wenn dieser in genügend hoher Konzentration vorliegt, einen Einfluss auf die Auflösungskinetik von Eisenoxiden^[24]. Es erscheint uns wahrscheinlich, dass ein Elektronentransfer via Bildung eines ternären Oberflächenkomplexes erfolgt:



Dadurch entstehen an der Oxidoberfläche Fe^{II} -Zentren, welche schneller abgelöst werden als die Fe^{III} -Zentren. Die Fe^{II} -Konzentration in Lösung bleibt dabei konstant, während die Konzentration des gelösten Fe^{III} zunimmt. Diese Erklärung ist eine Variation des von Blesa et al.^[25] vorgeschlagenen Mechanismus.

Experimente zur lichtinduzierten Auflösung von Hämatit in Gegenwart von Oxalsäure

Kolloidales $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ stellten wir mit einer etwas modifizierten Methode nach Matijević et al.^[26] her. Wie die Röntgenstrukturanalyse und elektronenmikroskopische Aufnahmen bestätigen, bildete sich reines $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ von enger Teilchengrößenverteilung. Die Form der Partikel ist rundlich-würfelig oder rhomboedrisch, der Durchmesser beträgt ca. 0.1 μm . Die totale Austauschkapazität der Hämatitoberfläche wurde mit der Methode der Fluoridadsorption^[27] bestimmt; dies ergab eine Austauschkapazität von 1.2%, bezogen auf Fe (tot.). Der Ladungsnullpunkt (zero point of charge) wurde durch Säure-Base-Titration^[20] bei pH 9.8 ermittelt. Als Lichtquelle verwendeten wir eine 1000 W Xenon-Hochdrucklampe und zur Erzeugung von monochromatischem Licht einen Gittermonochromator mit einer Bandbreite von 20 nm bei 5 mm Spaltbreite. Die relativen Lichtintensitäten wurden mit einer kompensierten Thermosäule, die absolute Lichtintensität bei $\lambda = 405$ nm mit dem Eisen(III)-Oxalato-Aktinometer^[28] bestimmt. Als Photoreaktor diente eine thermostatisierbare Pyrexglaszelle mit einem optischen Pyrexglasfenster, durch welches

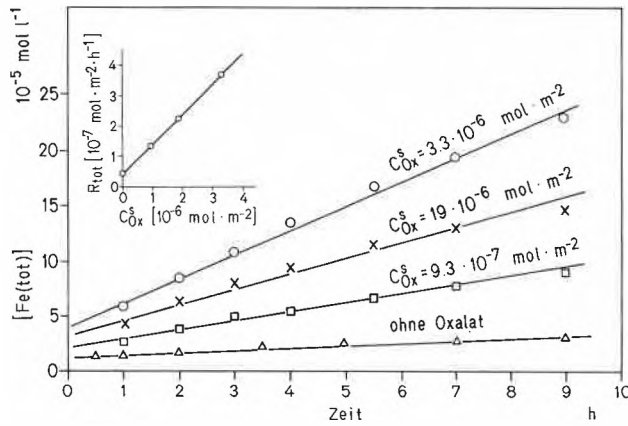


Fig. 1. Auflösung von kolloidalem α -FeOOH in Gegenwart eines Reduktionsmittels (Ascorbinsäure) und eines Komplexbildners (Oxalat) im Dunkeln. Die Auflösungsrate (vgl. eingeschobene Figur) ist bei konstantem pH und konstanter Ascorbinsäurekonzentration direkt proportional zur Oberflächenkonzentration von Oxalat, C_{Ox}^s . Die einzelnen Raten wurden aus Auflösungssexperimenten erhalten, bei welchen die Konzentration des totalen gelösten Eisens $[Fe(tot.)]$ als Funktion der Zeit bestimmt wurde (pH 4; 10^{-3} mol L^{-1} Ascorbinsäure; 3 g L^{-1} α -FeOOH). Mit Erlaubnis reproduziert aus [22].

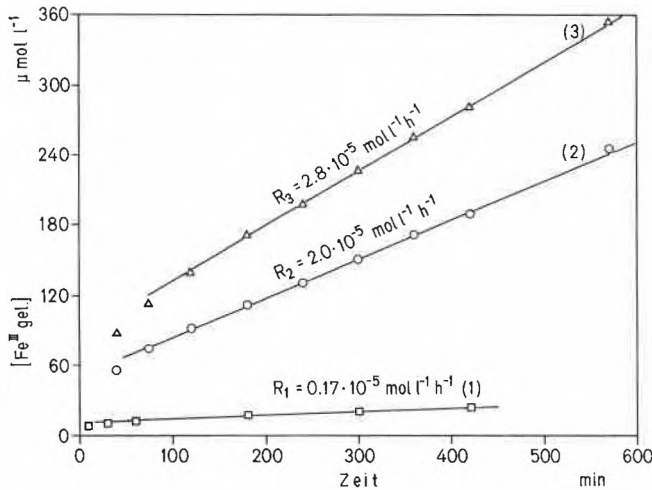
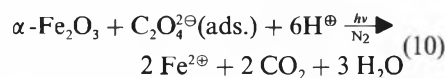


Fig. 2. Einfluss von Fe^{II} auf die Auflösungsrate (R_{1-3}) von kolloidalem α - Fe_2O_3 in Gegenwart von Oxalat im Dunkeln. Totale Oxalat-Konzentration: $3.3 \cdot 10^{-3}$ mol L^{-1} ; pH 3; 0.5 g L^{-1} α - Fe_2O_3 , (1) ohne Fe^{II} ; (2) $[Fe^{II}] = 2.5 \cdot 10^{-5}$ mol L^{-1} ; (3) $[Fe^{II}] = 1.3 \cdot 10^{-4}$ mol L^{-1} . Die Fe^{II} -Konzentration ist die Summe der Konzentration des gelösten Fe^{II} und des an der Hämatitoberfläche adsorbierten Fe^{II} , $[Fe^{II}] = [Fe^{II} gel.] + [Fe^{II} ads.]$. Die Auflösung ist wegen Inhomogenitäten der Eisenoxid-Oberfläche zu Beginn generell etwas schneller. Die Raten wurden im linearen Teil der Auflösungssexperimente bestimmt.

die kolloidale Suspension von unten belichtet wird. Die Suspension wurde während der Bestrahlung mit Stickstoff gespült und mit einem Stabührer gerührt. Die Bestimmung der Konzentration des gelösten zweiwertigen Eisens und des gelösten totalen Eisens erfolgte colorimetrisch mit der Phenanthrolinmethode [29]. Wir verwendeten 0.5 g α - Fe_2O_3 pro Liter und als Ionenmedium $5 \cdot 10^{-3}$ M $NaClO_4$; die Lösung wurde mit $HClO_4$ auf pH 3 eingestellt. Die Hämatit-Suspension wurde bei pH 3 während ca. 12 h vorkonditioniert. Deshalb ist die anfängliche Konzentration des gelösten Eisens bei den Auflösungssexperimenten grösser als null.

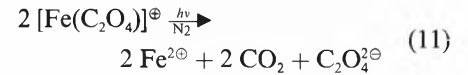
Je nach Lichtintensität und Photonenenergie müssen verschiedene Reaktionswege in Betracht gezogen werden:

1) Photochemische Reduktion von Fe^{III} -Zentren an der Hämatit-Oberfläche unter Oxidation des adsorbierten Oxalats und Ablösung der gebildeten Fe^{II} -Zentren aus dem Oxidverband:



Diese reduktive Auflösung von Hämatit unter Oxidation des Oxalats läuft nur unter Lichteinfluss mit messbarer Geschwindigkeit ab, wobei unsere vorläufigen Befunde den Schluss nahelegen, dass dazu der spektrale Anteil des nahen UV-Bereichs ($\lambda < 400$ nm) notwendig ist [31].

2) Photolyse von gelösten Fe^{III} -Oxalato-Komplexen:



Diese homogene Photoredox-Reaktion läuft im Bereich 250–500 nm mit hoher Quantenausbeute ab [28]. Fe^{III} gelangt via nicht-reduktive Auflösung von Hämatit im Dunkeln als Folge der Oberflächenkoordination mit Oxalat in Lösung. Gelöstes dreiwertiges Eisen entsteht aber auch über Reaktionsweg 3.

3) Durch Fe^{II} katalysierte Auflösung von Hämatit in Gegenwart von Oxalat in einer Dunkelreaktion.

Fig. 3 und Fig. 4 zeigen zwei Auflösungssexperimente. Im ersten wurde die Hämatitsuspension mit weissem Licht hoher Intensität ($I_0 \approx 400$ mW/cm²) belichtet, im zweiten mit Licht geringer Intensität bei 375 nm ($I_0 = 0.4$ mW/cm²). Unter den erstgenannten Bedingungen liegt das freigesetzte Eisen ausschliesslich in zweiwertiger Form vor, und die Auflösungsrate ist im gemessenen Zeitbereich nahezu konstant (vgl. Fig. 3). Bei Bestrahlen mit Licht geringerer Intensität entsteht nicht nur gelöstes zweiwertiges, sondern auch dreiwertiges Eisen, und die Auflösungsrate nimmt mit zunehmender Fe^{II} -Konzentration zu (vgl. Fig. 4). Ein solcher autokatalytischer Effekt wurde auch von Cornell und Schindler [15] bei der lichtinduzierten Auflösung von Goethit (α - $FeOOH$) in Gegenwart von Oxalat beobachtet. Wie bereits diskutiert, bewirkt Fe^{II} in Anwesenheit eines solchen Liganden eine Beschleunigung der Auflösung von Eisenoxiden. Die durch Fe^{II} katalysierte Auflösung hängt unter anderem von der Konzentration des über wahrscheinlich ternäre Oberflächenkomplexe gebundenen Fe^{II} ab [24]. Das Fehlen eines autokatalytischen Effekts und von gelöstem Fe^{III} (vgl. Fig. 3) kann verschiedene Ursachen haben: Die durch Fe^{II} katalysierte Auflösung spielt eine untergeordnete Rolle; und/oder die Fe^{II} -Konzentration erreicht bereits nach kurzer Zeit ($t \approx 30$ min) einen kritischen Wert, bei welchem die Rate der durch Fe^{II} katalysierten Auflösung unabhängig von der Konzentration des gelösten Fe^{II} wird [24]; und das gelöste Fe^{III} wird quantitativ durch Photolyse der Fe^{III} -Oxalato-Komplexe reduziert. Es erscheint uns wahrscheinlich, dass die lichtinduzierte Auflösung von Hämatit unter diesen experimentellen Bedingungen weitgehend durch den Photoredox-Prozess an der Oberfläche (Reaktionsweg 1) kontrolliert wird. Bei einer oberflächenkontrollierten Reaktion folgt die Reaktionsrate als Funktion der Substratkonzentration einer Adsorptionisotherme vom Langmuir-Typ, falls die Reaktionskinetik erster Ordnung bezüglich der Konzentration des adsorbierten Substrats ist:

$$R = k \frac{K^s S [x]}{1 + K^s [x]} = k \{x\} \quad (12)$$

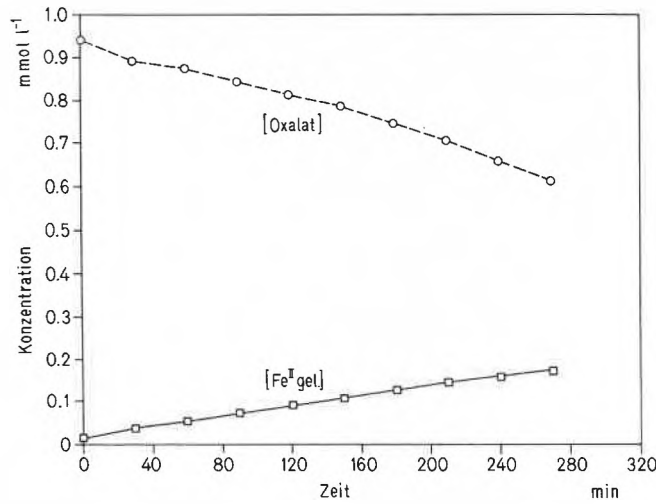


Fig. 3. Zeitliche Zunahme der Konzentration von gelöstem Fe^{II} sowie Abnahme der Oxalat-Konzentration bei der lichtinduzierten Auflösung von α -Fe₂O₃ in Gegenwart von Oxalat. Anfängliche Oxalat-Konzentration: 10^{-3} mol L⁻¹; pH 3. Weisses Licht einer Xenon-Hochdrucklampe nach Durchgang durch ein Pyrexglasfenster, $I_0 \approx 400$ mW/cm². Bestrahlte Oberfläche ≈ 50 cm², Reaktionsvolumen 250 mL.

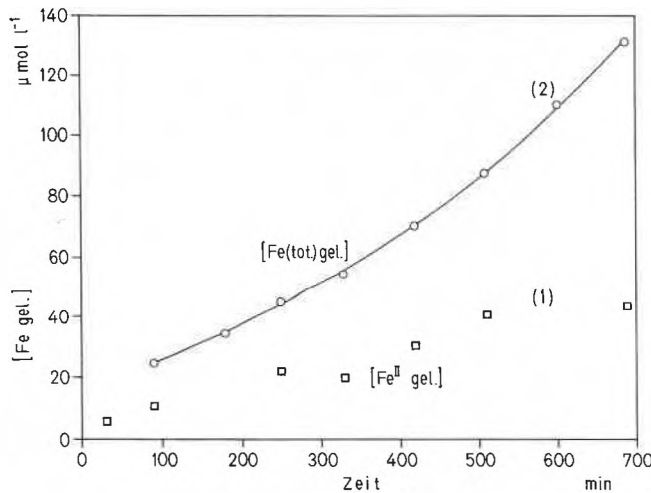


Fig. 4. Zeitliche Zunahme der Konzentration von gelöstem zweiwertigem Eisen, $\square = [Fe^{II} \text{ gel.}]$, und von totalem gelöstem Eisen, $\circ = [Fe^{II} \text{ gel.}] + [Fe^{III} \text{ gel.}]$, bei der lichtinduzierten Auflösung von α -Fe₂O₃ in Gegenwart von Oxalat. Anfängliche Oxalat-Konzentration: $3.3 \cdot 10^{-3}$ mol L⁻¹; pH 3. Licht einer Xenon-Hochdrucklampe nach Durchgang durch einen Monochromator, $\lambda = 375$ nm, $I_0 = 0.4$ mW/cm². Bestrahlte Oberfläche ≈ 50 cm², Reaktionsvolumen 250 mL.

K^s ist die Gleichgewichtskonstante des Adsorptionsgleichgewichts, S die Konzentration der total austauschbaren Oberflächenplätze und $[x]$ bzw. $\{x\}$ die Gleichgewichtskonzentration der gelösten bzw. der adsorbierten Spezies x . Zahlreiche heterogene Photoredox-Reaktionen können mit einer Kinetik, wie sie durch Gleichung (12) wiedergegeben ist, beschrieben werden (vgl. beispielsweise^[14, 16, 30]). Ob dies auch für die lichtinduzierte Auflösung von Hämatit in Gegenwart von Oxalsäure zutrifft, oder ob es sich dabei allenfalls um eine Kinetik höherer Ordnung bezüglich der Konzentration des adsorbierten Oxalats handelt, wird zur Zeit untersucht.

Wie aus Fig. 3 entnommen werden kann, ist die Rate der Fe^{II}-Produktion etwa halb so gross wie die Rate des Oxalatabbaus.

Die Photoelektronen werden offenbar zum Teil verbraucht zur Reduktion einer anderen Spezies als der Fe^{III}-Zentren an der Oxidoberfläche. Da bei diesem Experiment geringe Mengen Sauerstoff anwesend waren, ist die photochemische Reduktion von an der α -Fe₂O₃-Oberfläche adsorbiertem O₂ nicht auszuschliessen^[11, 12]. *Kiwi* und *Grätzel*^[12] haben auch über lichtinduzierte Wasserstoffentwicklung in einer kolloidalen α -Fe₂O₃-Suspension berichtet. In einem Experiment, welches mit der von *Calzaferri* et al.^[32, 33] beschriebenen Versuchsanordnung durchgeführt wurde, und bei dem der Sauerstoffgehalt der Suspension unterhalb der mit dieser Anordnung erreichten Nachweisgrenze lag, konnten wir im pH-Bereich zwischen 3 und 11 in unserer Hämatit-Suspension in Gegenwart von Oxa-

lat keine lichtinduzierte Wasserstoffentwicklung feststellen. Als Lichtquelle verwendeten wir hierbei weisses Licht einer 500 W Xenon-Hochdrucklampe, dessen UV-Anteil durch ein Pyrexglasfenster begrenzt war. Unter rigorosem Sauerstoffausschluss entsprechen die Fe^{II}- und CO₂-Produktion sowie der Oxalatverbrauch der erwarteten Stöchiometrie.

Bei der über die photochemische Redoxreaktion an der Oberfläche kontrollierten lichtinduzierten Auflösung von Hämatit (Reaktionsweg 1) kann die Oberflächen-Koordination mit einem Liganden in mehrfacher Hinsicht eine wichtige Rolle spielen. Verschiedene Untersuchungen haben gezeigt, dass die Art der Adsorption eines Elektronendonors an eine Halbleiteroberfläche entscheidend sein kann in bezug auf die Effizienz des heterogenen Ladungstransfers der durch Lichtabsorption erzeugten Ladungspaare (vgl. beispielsweise^[34]). An der Oberfläche eines Halbleiters wie Hämatit kann eine photochemische Redoxreaktion entweder aus einem angeregten Zustand eines Oberflächenkomplexes oder aus einem angeregten Zustand der Metalloxid-Bulkphase erfolgen. Hämatit hat eine Bandlücke von 2.2 eV, deren Anregung einem Übergang zwischen metallzentrierten Orbitalen entspricht^[35]. Das Absorptionsspektrum von Hämatit weist zudem im nahen UV-Bereich unter anderem eine Bande bei $\lambda_{max} = 375$ nm auf, deren Anregung einem Ladungsübergang vom Gittersauerstoff auf das Metallzentrum entspricht^[35, 36]. Untersuchungen von *Faust* und *Hoffmann*^[17] wie auch eigene Untersuchungen^[31] über die Wellenlängenabhängigkeit der Quantenausbeute der lichtinduzierten Auflösung von Hämatit in Gegenwart eines Elektronendonors weisen darauf hin, dass die Anregung dieser Fe^{III}←O^{-II} Charge-Transfer-Bande für die Photoredox-Reaktion entscheidend sein könnte. Es ist allerdings nicht eindeutig auszuschliessen, dass auch der intramolekulare Elektronentransfer Ligand→Metall des Oberflächenkomplexes bei der lichtinduzierten Auflösung von Hämatit eine Rolle spielt^[17].

Die Oberflächen-Koordination mit einem Komplexbildner beeinflusst insbesondere die Rate, mit welcher reduzierte Eisenzentren aus dem Oxidverband abgelöst werden. Diese kann entscheidend sein; davon hängt unter Umständen ab, ob an einer belichteten Eisenoxidoberfläche adsorbierter Sauerstoff reduziert wird oder ob eine reduktive Auflösung des Eisenoxids stattfindet^[11]. Die Rate der über den heterogenen Photoredox-Prozess kontrollierten reduktiven Auflösung von Hämatit sollte daher von folgenden Faktoren abhängen: von der Intensität des durch den Chromophor absorbierten Lichts, aus dessen angeregtem Zustand die Redoxreaktion erfolgt; von der Quanteneffizienz der photochemischen Redoxreaktion; und von der koordinativen Umgebung der reduzierten Eisenzentren an der Oxidoberfläche. Ein Teil des photochemisch gebildeten

Fe^{II} wird – wahrscheinlich über ternäre Oberflächenkomplexe – an der Hämatitoberfläche readsorbiert und katalysiert die Auflösung in einer Dunkelreaktion. Die Rate der lichtinduzierten Auflösung von Hämatit hängt deshalb unter anderem von der Konzentration des readsorbierten Fe^{II} ab.

Schlussfolgerungen

Konzepte der Oberflächen-Koordinationschemie sind wichtig für das Verständnis von Photoredox-Prozessen, die sich an Metalloxid-Oberflächen abspielen. Wie unsere vorläufigen Ergebnisse zeigen, kann die Kinetik der lichtinduzierten Auflösung von Hämatit in Anwesenheit von Oxalat über verschiedene Reaktionswege kontrolliert werden. Um voraussagen zu können, welcher der Reaktionswege bei gegebenen Bedingungen vorherrscht, ist es notwendig, den Einfluss der Lichtintensität bei konstanter Photonen-Energie und den Einfluss der Photonen-Energie bei konstanter Lichtintensität zu kennen. In Gegenwart von Sauerstoff entspricht die Konzentration des über die lichtinduzierte Auflösung von Hämatit gebildeten Fe^{II}, verglichen mit der entsprechenden Konzentration von photochemisch oxidiertem Oxalat, nicht dem Verhältnis 2:1, welches man unter Stickstoff beobachtet. Dies könnte damit erklärt werden, dass an der Hämatitoberfläche adsorbierter molekularer Sauerstoff photochemisch reduziert wird.

Eingegangen am 19. Januar,
in geänderter Fassung am 9. Juni 1988 [FC 142]

- [1] R. G. Zepp, N. L. Wolfe, «Abiotic transformation of organic chemicals at the particle/water interface», in W. Stumm (Ed.): *Aquatic Surface Chemistry*, Wiley-Interscience, New York (1987), p. 423–455.
- [2] T. D. Waite, F. M. M. Morel, *Environ. Sci. Technol.* 18 (1984) 860.
- [3] D. A. S. Finden, E. Tipping, G. H. M. Jaworski, C. S. Reynolds, *Nature (London)* 309 (1984) 783.
- [4] R. H. Collienne, *Limnol. Oceanogr.* 28 (1983) 83.
- [5] W. G. Sunda, S. A. Huntsman, G. R. Harvey, *Nature (London)* 301 (1983) 234.
- [6] W. Stumm, J. J. Morgan: *Aquatic Chemistry*, 2nd Ed., Wiley-Interscience, New York (1981).
- [7] W. Davison, «Conceptual models for transport at a redox boundary», in W. Stumm (Ed.): *Chemical Processes in Lakes*, Wiley-Interscience, New York (1985), p. 31–53.
- [8] C. H. Mortimer, *Limnol. Oceanogr.* 16 (1971) 387.
- [9] B. Zinder, W. Stumm, *Chimia* 39 (1985) 280.
- [10] L. Sigg, «Metal transfer mechanisms in lakes; the role of settling particles», in W. Stumm (Ed.): *Chemical Processes in Lakes*, Wiley-Interscience, New York (1985), p. 283–310.
- [11] J. K. Leland, A. J. Bard, *J. Phys. Chem.* 91 (1987) 5076.
- [12] J. Kiwi, M. Grätzel, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* 83 (1987) 1101.
- [13] R. D. Stramel, J. K. Thomas, *J. Colloid Interface Sci.* 110 (1986) 121.
- [14] J. M. Herrmann, M. N. Mozzanega, P. Pichat, *J. Photochem.* 22 (1983) 333.
- [15] R. M. Cornell, P. W. Schindler, *Clays Clay Miner.* 35 (1987) 347.
- [16] T. D. Waite, «Photoredox chemistry of colloidal metal oxides», in J. A. Davis, K. F. Hayes (Ed.): *Geochemical Processes at Mineral Surfaces*, American Chemical Society, Washington (1986), p. 426–445.
- [17] B. C. Faust, M. R. Hoffmann, *Environ. Sci. Technol.* 20 (1986) 943.
- [18] M. Grätzel, J. Kiwi, C. L. Morrison, R. S. Davidson, A. C. C. Tseung, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* 81 (1985) 1883.
- [19] P. W. Schindler, W. Stumm, «The surface chemistry of oxides, hydroxides, and oxide minerals», in W. Stumm (Ed.): *Aquatic Surface Chemistry*, Wiley-Interscience, New York (1987), p. 83–110.
- [20] W. Stumm, R. Kummert, L. Sigg, *Croat. Chem. Acta* 53 (1980) 291.
- [21] H. Mutschli, «Aspects of the molecular structure in surface complexes; spectroscopic investigations», in W. Stumm (Ed.): *Aquatic Surface Chemistry*, Wiley-Interscience, New York (1987), p. 111–125.
- [22] B. Zinder, G. Furrer, W. Stumm, *Geochim. Cosmochim. Acta* 50 (1986) 1861.
- [23] W. Stumm, G. Furrer, «The dissolution of oxides and aluminium silicates; examples of surface-coordination-controlled kinetics», in W. Stumm (Ed.): *Aquatic Surface Chemistry*, Wiley-Interscience, New York (1987), p. 197–219.
- [24] D. Suter, C. Siffert, B. Sulzberger, W. Stumm, *Naturwissenschaften*, im Druck.
- [25] M. A. Blesa, H. A. Marinovich, E. C. Baumgartner, A. J. G. Maroto, *Inorg. Chem.* 26 (1987) 3713.
- [26] E. Matijević, P. Scheiner, *J. Colloid Interface Sci.* 63 (1978) 509.
- [27] F. J. Hingston, in M. A. Anderson, A. J. Rubin (Ed.): *Adsorption of Inorganics at Solid-Liquid Interfaces*, Ann Arbor Science, Ann Arbor, MI (1981), ch. 2, p. 51–90.
- [28] C. A. Parker: *Photoluminescence of Solutions*, Elsevier, Amsterdam (1968), p. 208.
- [29] W. Sung, J. J. Morgan, *Environ. Sci. Technol.* 14 (1980) 561.
- [30] R. W. Matthews, *Aust. J. Chem.* 40 (1987) 667.
- [31] C. Siffert, Dissertation, EAWAG/ETH Zürich, in Vorbereitung.
- [32] G. Calzaferri, S. Hug, T. Hugentobler, B. Sulzberger, *J. Photochem.* 26 (1984) 109.
- [33] H. R. Grüniger, B. Sulzberger, G. Calzaferri, *Helv. Chim. Acta* 61 (1978) 2375.
- [34] J. R. Darwent, A. Lepre, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II* 82 (1986) 2323.
- [35] J. B. Goodenough, *Progr. Solid State Chem.* 5 (1971) 145.
- [36] J. A. Tossel, D. J. Vaughan, K. H. Johnson, *Nature (London)* 244 (1973) 42.