

**Entwicklung von Referenzmaterialien für die
Röntgen-Nahkanten-Absorptionsspektroskopie am
Laboraufbau**

Von der Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover

zur Erlangung des Grades
Doktor der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

genehmigte Dissertation
von
Damian Alexander Motz, M. Sc.

[2021]

Referentin: Prof. Dr. rer. nat. Carla Vogt

Korreferenten: Prof. Dr. techn. et rer. nat. Franz Renz

Prof. Dr. rer. nat. Ursula E. A. Fittschen

Tag der Promotion: 08.01.2021

Kurzfassung

Bis in die heutige Zeit konnten sich auf Basis der Eigenschaften der Röntgenstrahlung sowie der Wechselwirkung dieser mit Materie eine Vielzahl an instrumentellen Röntgenmethoden und -techniken etablieren, die zum Erhalt qualitativer und quantitativer Informationen vielfältiger Probensysteme in nahezu allen naturwissenschaftlich-technischen Bereichen und auch angrenzenden Gebieten dienen. Hierbei hat sich neben den Methoden der Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) und der Röntgendiffraktometrie (XRD) auch die Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS) als besonders aussagekräftig erwiesen. Aufgrund der bei ausreichender Auflösung in den XAS-Spektren auftretenden Feinstrukturen (XAFS) lassen sich neben einer einfachen Elementanalytik vielfältige Informationen über die Bindungsform (Oxidationsstufe, Elektronenkonfiguration, Koordination) des betrachteten Absorberatoms erhalten, die zur qualitativen (Identifizierung oder Strukturaufklärung) sowie auch quantitativen Speziation genutzt werden können. Im Regelfall ist die XAFS-Spektroskopie allerdings abhängig von den besonderen Eigenschaften der Synchrotronstrahlung (hohe Photonenflüsse, geringe Divergenz, hohe Brillanz) und den dazugehörigen Spezialaufbauten (hohe Auflösung), was die Routine-tauglichkeit für einfache und wiederkehrende Fragestellungen in potentiell sehr vielfältigen Anwendungsgebieten stark limitiert. So wird seit einigen Jahrzehnten stetig an der Entwicklung von Labor-XAFS-Spektrometern gearbeitet, wobei die Herausforderungen unter anderem in der geringen Brillanz der verwendeten Röntgenröhren liegen. In dieser Arbeit steht ein Labor-Aufbau der Technischen Universität Berlin im Mittelpunkt, welches auf der Anwendung eines Graphit-Mosaikkristalls (HAPG) in VON HÁMOS-Geometrie basiert. Dabei sind die aktuellen Ziele eine weitere Optimierung des Aufbaus, die Verbesserung der Modelle zum qualitativen und quantitativen Auswerten der Spektren, die Untersuchung verschiedener Referenzmaterial- und Probenpräparationssysteme sowie verschiedener Probenparameter (Partikelgrößen, Massenbelegungen, Matrixzusammensetzung), die Erstellung einer umfangreichen Spektrenbibliothek und die Anwendung des Labor-Aufbaus auf Realproben. Alle diese genannten Untersuchungen werden schwerpunktmäßig am System Eisen durchgeführt. So bestanden die Ziele der vorliegenden Arbeit in einer Auswahl, in einigen Fällen Synthese sowie umfassenden Charakterisierung sowohl möglichst reiner anorganischer Eisenverbindungen (Metall, Oxide, Hydroxide, Sulfide, Silicate) als auch Eisenkomplexe mit organischen Liganden (Porphyrine, Bzimpy-Systeme, Ferrocene). Anhand dieser Substanzen wurden dann die genannten Untersuchungen an Präparationsmethoden, Probenparametern und auch anorganischen geologischen (Mineralien) sowie organischen biologischen Realproben (Hämoglobin) durchgeführt.

Schlagerörter: XAFS-Spektroskopie, Labor-XAFS-Spektroskopie, Referenzmaterialien, polymere Referenzmaterialien, Eisen, Eisenoxide, Eisensulfide, Eisensilicate, Eisenmineralien, Eisenkomplexe, Porphyrine, Eisen-Porphyrine, Bzimpy, Eisen-Bzimpy, Ferrocen, Hämoglobin.

Abstract

To the present day a variety of instrumental X-ray methods and techniques, based on the characteristics of X-rays and their interactions with matter, have been established. These methods are used to get qualitative and quantitative information about several sample systems in nearly every field of (natural/ technical) sciences and related domains. Among other methods such as X-ray fluorescence analysis (XRF) and X-ray diffraction (XRD) X-ray absorption spectroscopy (XAS) has proven to be of very high informative value. Due to the occurrence of spectra fine structures (XAFS) at high XAS resolutions a lot of information about the absorber's binding form (oxidation state, electron configuration, coordination) are obtainable in addition to elemental analysis. This information is used to do qualitative (identification or structure elucidation) and quantitative speciation. In most cases XAFS spectroscopy depends on the characteristic properties of synchrotron radiation (high photon flux, low divergence, high brilliance) and related setups (high resolution), so the suitability for routine use in simple and repeating analytical problems of many potential application fields is limited. Since a few decades developments of XAFS laboratory setups have been in focus of science. In these developments the low brilliance of X-ray tubes is one of the most important challenges. In this presented work a laboratory XAFS spectrometer of the Technische Universität Berlin, based on the use of a graphite mosaic crystal (HAPG) in VON HÁMOS geometry is in focus. The current goals are further setup optimizations, improvements in qualitative and quantitative spectra analyses, examinations of several reference material and sample preparation techniques, investigations to several sample parameters (particle sizes, area densities, matrix compositions), establishments of a spectra library and applications to real samples. For all of these investigations mainly the system iron is used. So, the goals of the presented work were the selection, in part synthesis and wide analytical characterization of pure inorganic iron compounds (metal, oxides, sulfides, silicates) and of iron complexes with organic ligands (porphyrins, bzimpy-systems, ferrocenes). With these substances the mentioned investigations in preparation methods, sample parameters and as well as inorganic geological (minerals) and organic biological real samples (hemoglobin) were conducted.

Keywords: XAFS spectroscopy, laboratory XAFS spectroscopy, reference materials, polymer reference materials, iron, iron oxides, iron sulfides, iron silicates, iron minerals, iron complexes, porphyrins, iron porphyrins, bzimpy, iron bzimpy, ferrocene, hemoglobin.

Danksagungen

Zu aller erst möchte ich mich bei Frau Prof. Dr. Carla Vogt (Institut für Analytische Chemie, Technische Universität Bergakademie Freiberg) dafür herzlich bedanken, dass ich im Arbeitskreis Analytik des Instituts für Anorganische Chemie Hannover (Leibniz Universität Hannover) diese Arbeit anfertigen konnte und sie das Amt der Erstprüferin und Betreuerin übernommen hat. Dieser zweite Aspekt sei besonders hervorgehoben, da sie auch trotz des neuen Rufes und der Arbeit in Freiberg weiterhin diese Funktion behalten und auch trotz räumlicher Distanz sehr gut erfüllt hat. Außerdem möchte ich mich dafür bedanken, dass ich ein Thema bekommen habe, welches so viele verschiedene chemische Teilbereiche und auch Gebiete anderer Naturwissenschaften umspannte und in welchem ich mich auch mit meinen persönlichen Interessen in Synthese und Mineralogie verwirklichen konnte.

Ebenso möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. Franz Renz (Institut für Anorganische Chemie Hannover) für die Übernahme der Funktion des Zweitprüfers sowie auch die vielen Anreize zum Eisen(II)-bzimpy-System bedanken.

Frau Prof. Dr. Ursula E. A. Fittschen (Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Technische Universität Clausthal) danke ich herzlich für die kurzfristige und schnelle Übernahme der Funktion der dritten schriftlichen Gutachterin.

Herrn Prof. Dr. Holger Butenschön (Institut für Organische Chemie Hannover) gilt mein Dank zum einen hinsichtlich der Übernahme der Funktion des mündlichen Dritprüfers bzw. des Vorsitzes des Disputationsverfahrens. Zum anderen möchte ich mich an dieser Stelle noch einmal herzlich für die unterstützenden Gespräche und das Klären von Fragen hinsichtlich von organischen Synthesen bedanken. Das hat mir an einigen Stellen wirklich sehr weitergeholfen.

Der AG Kanngießer des Instituts für Optik und Atomare Physik der Technischen Universität Berlin gilt mein Dank hinsichtlich der wirklich exzellenten Zusammenarbeit und Kooperation während meiner Forschungen – hier speziell zu nennen sind Frau Prof. Dr. Birgit Kanngießer, Herr Dr. Wolfgang Malzer und natürlich Herr Dr. Christopher Schlesiger und Herr Sebastian Praetz, mit denen ich im Rahmen dieser Arbeit besonders eng zusammenarbeiten durfte und denen ich auch die in dieser Arbeit präsentierten Messungen zu verdanken habe. Den beiden sei zusätzlich noch einmal dafür gedankt, dass sie vor allem während der Phase des Niederschreibens dieser Arbeit für doch sehr häufig auftauchende Fragen zur XAFS-Spektroskopie stets zur Verfügung standen. Herrn Praetz möchte ich außerdem noch dafür danken, dass er auch die Synchrotron-XAFS-Spektroskopie an der ESRF (Grenoble, Frankreich) ermöglichte.

Hier sei aber auch Bernard Hesse und Hiram Castillo-Michel, den beiden Personen, welche die Synchrotron-Messungen am ESRF durchführten, herzlich gedankt.

Ebenfalls möchte ich mich bei den Personen, die ihre Master- oder Bachelorarbeiten auf meinem Thema angefertigt haben, Frau Christine Gottschalk (Institut für Analytische Chemie, Technische Universität Bergakademie Freiberg), Frau Yi Wang und Herrn Jonathan Henniges inständig für ihre wirklich sehr, sehr gute Mitarbeit, die super Zusammenarbeit und auch das sehr schöne Miteinander außerhalb der Arbeit bedanken. Ohne diese Arbeiten wäre die große Breite dieser Arbeit definitiv nicht zu bewältigen gewesen. Gleiches gilt auch für die elf Personen, welche ihre Forschungspraktika und/ oder Koordinationschemiepraktika bei mir absolviert haben: Steven Mijat, Anne Mühlisch, Aysel Aydogan, Florian Böttcher, Yi Wang, Viet Duc Trinh, Dennis Krygier, Bastian Blume, Felix Stäger, Justus Pawlak und Evelyn Becker. Hierbei möchte ich noch einmal besonders Christine Gottschalk, Jonathan Henniges, Florian Böttcher, Justus Pawlak und Evelyn Becker hervorheben, durch deren Zusammenarbeit mit mir besonders große Fortschritte im Zusammenhang mit meinem Forschungsthema erreicht werden konnten.

Mein Dank gilt ferner den Mitarbeitern des Arbeitskreises von Herrn Prof. Dr. Renz (Institut für Anorganische Chemie Hannover), explizit Annika Preiss, Dr. Moritz Jahns und Stephen Klimke für das Durchführen, *Fitten* und Beantworten von Fragen im Rahmen der MÖßBAUER-Spektroskopie sowie die Einführung in das Aufnehmen von temperaturabhängigen IR-Spektren. Besonders Dr. Moritz Jahns und Stephen Klimke sei herzlich gedankt für die endlosen Stunden mit meinen MÖßBAUER-Spektren sowie auch die langen und sehr erkenntnisreichen Diskussionen über Eisen-Porphyrine.

Den aktuellen und vor allem auch ehemaligen Mitarbeitern des Arbeitskreises Analytik (Institut für Anorganische Chemie) möchte ich mich für die wirklich tolle, oftmals auch lustige Zusammenarbeit bedanken. Hier ist zum einen besonders Frau Julia Schubert zu nennen, bei welcher ich mich vor allem für die Einführung in und Unterstützung bei der Präparation der polymeren Referenzmaterialien bedanken möchte. Zum anderen ist auch Frau Stella Kittel hervorzuheben – sowohl für die wirklich super funktionierende Materialbeschaffung (in Form von Bestellungen aber auch durch Beschaffung innerhalb des Instituts selber), die Anregungen thematischer Natur, die gute Zusammenarbeit aber vor allem auch das eng freundschaftliche Miteinander außerhalb der Arbeit.

Ebenfalls möchte ich allen Einrichtungen und Personen danken, die Messungen meiner Proben durchgeführt haben – dem Massenspektrometriezentrum und der NMR-Abteilung des

Instituts für Organische Chemie Hannover, Dr. Michael Wiebcke (Institut für Anorganische Chemie Hannover) und Dr. Valeriy Petrov (Institut für Mineralogie Hannover, Abteilung Kristallographie) für die XRD-Messungen und Herrn Martin Pähler (Institut für Technische Chemie Hannover) für die SDS-PAGE.

Prof. Dr. Saburo Neya (Chiba University, Chiba, Japan) möchte ich für die persönliche Konsultation zur Porphin-Synthese herzlich danken. Seine Ratschläge sowie auch die zur Verfügung gestellten Forschungsarbeiten haben mir wirklich sehr weitergeholfen.

Ebenfalls möchte ich mich bei allen Personen bedanken, die mir in Summe eine große Vielzahl an Eisenmineralien als Realproben für diese Arbeit zur Verfügung gestellt haben – Dr. Lothar Klappauf (Niedersächsisches Landesamt für Denkmalpflege, Goslar), Prof. Dr. Harald Behrens (Institut für Mineralogie Hannover), Dr. Robert Mikutta (Institut für Bodenkunde Hannover) und Udo Scheer (Ruhrmuseum).

Einen wesentlichen, auch weit über diese Arbeit hinausgehenden herzlichen Dank möchte ich Herrn Dr. Andreas M. Schneider (Institut für Anorganische Chemie Hannover) und Herrn Dr. Gustav Meyer (Zentrum für Biochemie, Medizinische Hochschule Hannover) aussprechen. Ohne die wirklich zahlreichen Unterstützungen, Beratungen und Einsätze wäre es weder zu meinem Masterstudium Analytik und Zweitstudium Biochemie noch in der Folge zu dieser Arbeit gekommen.

Abschließend möchte ich mich bei meiner Familie bzw. explizit meinen Eltern sowie auch sehr engen Freunden (vor allem Dominic und Maike, Malte, Moritz, Mona, Matthias und Tabea, Lukas, Uwe, Olaf, Paul S. O., Bruno und einigen anderen) herzlichst für die fortwährende (finanzielle, mentale oder inhaltliche) Unterstützung während des gesamten Studiums und natürlich auch dieser Arbeit bedanken. An dieser Stelle möchte ich auch nochmal Johanna wirklich von ganzem und aus tiefstem Herzen Danke für die gemeinsame Studienzeit (das gemeinsame Lernen, aber vor allem auch die Zeit außerhalb des Lernens in Form von Kartenspielen, Essen und vielen sehr, sehr lustigen und schönen Momenten) während des Masters sagen – Danke.

Inhaltsverzeichnis

Kapitel	Seite
Zusammenfassung/ Abstract	I
Danksagungen	III
Inhaltsverzeichnis	VI
1 Einleitung	1
2 Theoretischer Hintergrund	8
2.1 Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS)	9
2.1.1 Röntgenstrahlung in der Analytik allgemein	9
2.1.2 Physikalische Grundlagen der Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS)	11
2.1.3 Anwendungen der XAFS – Auswertung und Informationsgehalt der Spektren	23
2.1.4 Aufbau und Funktionsweise eines XAFS-Spektrometers	26
2.1.5 Entwicklung von Laboraufbauten für die XAFS-Spektroskopie – Herausforderungen und Lösungen	31
2.1.6 Labor-XAFS-Aufbau der Technischen Universität Berlin	34
2.2 Referenzmaterialien	39
2.2.1 Referenzmaterialien allgemein – Definitionen, Anforderungen und Anwendungen	39
2.2.2 Festkörper-Referenzmaterialien auf Polymerbasis am Beispiel UV-strahlenhärtender Lacksysteme	40
2.3 Eisen und anorganische Eisenverbindungen	44
2.3.1 Allgemeines zum Eisen – physikalisch-chemische Eigenschaften	44
2.3.2 Vorkommen, Gewinnung und Verwendung des Metalls Eisen	48
2.3.3 Oxidisch-hydroxidische Eisenverbindungen – physikalisch-chemische Eigenschaften und natürliche Vorkommen	52
2.3.4 Sulfidische Eisenverbindungen – physikalisch-chemische Eigenschaften und natürliche Vorkommen	57

2.3.5	Silicatische Eisenverbindungen – physikalisch-chemische Eigenschaften und natürliche Vorkommen	61
2.4	Eisenkomplexe mit organischen Liganden – Komplexverbindungen allgemein	63
2.4.1	Zentrale Aspekte der Komplexbindungstheorien	63
2.4.2	Eigenschaften der Komplexverbindungen	67
2.5	Eisenkomplexe mit organischen Liganden – Eisen(II)-Bis(benzimidazol-2-yl)pyridin-Systeme	70
2.6	Eisenkomplexe mit organischen Liganden – Eisen(II)- und Eisen(III)-Porphyrin-Systeme	76
2.6.1	Porphyrine allgemein – Strukturen, Eigenschaften und Synthese	76
2.6.2	meso-Tetraphenylporphyrine und Octaalkylporphyrine als Liganden für Eisen(III) – Strukturen, Eigenschaften und Synthese	82
2.6.3	Natürliche Vorkommen der Porphyrine und Eisen-Porphyrin-Systeme – Beispiel Häme und Hämoglobin	89
2.7	Eisenkomplexe mit organischen Liganden – Ferrocene	97
2.7.1	Ferrocen – physikalisch-chemische Eigenschaften	97
2.7.2	Derivate des Ferrocens – Acetyl- und Formylferrocen	100
3	Experimentalteil I – Methodische Aspekte	102
3.1	Anorganische Eisenverbindungen	103
3.1.1	Probensysteme – Übersicht der verwendeten anorganischen Eisenverbindungen	103
3.1.2	Elementanalytische Charakterisierung - μ -RFA, Mikrowellenaufschlussverfahren und ICP-OES	106
3.1.3	Speziationsanalytische Charakterisierung – XRD, MÖßBAUER-Spektroskopie und makroskopische Mineralbestimmungen	111
3.1.4	Partikelgrößenanalytische Charakterisierung – Lichtmikroskopie und REM	113
3.1.5	Präparation der mineralischen Realproben	114
3.2	Eisenkomplexe mit organischen Liganden	116
3.2.1	Probensysteme – Übersicht über die verwendeten Eisenkomplexe mit organischen Liganden	116
3.2.2	Synthesetechniken – Eisen(III)-Porphyrin-Systeme	122

3.2.3	Synthesetechniken – Eisen(II)-Bis(benzimidazol-2-yl)-pyridin-Systeme	124
3.2.4	Synthesetechniken – Ferrocene	126
3.2.5	Elementanalytische Charakterisierung – Mikrowellenaufschlussverfahren und ICP-OES	127
3.2.6	Speziationsanalytische Charakterisierung – ¹ H-NMR, ESI-TOF-MS, IR-, UV/ Vis- und MÖßBAUER-Spektroskopie	128
3.2.7	Partikelgrößenanalytische Charakterisierung – Lichtmikroskopie	133
3.2.8	Bioanalytik zur ergänzenden Charakterisierung der Realprobe humanes Hämoglobin – BRADFORD-Assay und SDS-PAGE	134
3.3	Finale Referenzmaterial- und Probenpräparation für die Labor-XAFS-Spektroskopie	136
3.3.1	Klebefilm-Methode	137
3.3.2	<i>Pellet</i> -Methode	138
3.3.3	Polymer-Methode auf Basis UV-strahlenhärtender Lackmatrices	140
3.3.4	Charakterisierung der vollständig präparierten Proben – μ -RFA, Lichtmikroskopie, Mikrowellenaufschlussverfahren und ICP-OES	142
3.4	XAFS-Spektroskopie	146
3.4.1	Labor-XAFS-Spektroskopie	147
3.4.2	Synchrotron-XAFS-Spektroskopie	148
4	Experimentalteil II – Experimentelles, Ergebnisse und Diskussion	149
4.1	Anorganische Eisenverbindungen	150
4.1.1	Charakterisierung der eisenhaltigen Reinstoffe	150
4.1.2	Charakterisierung der eisenhaltigen mineralischen Realproben	160
4.1.3	Labor-XAFS-Messungen – Eisen-Reinstoffe mittels Klebefilm- und <i>Pellet</i> -Methode	169
4.1.4	Präparation der Eisen-Reinstoffe nach der Polymer-Methode	178
4.1.5	Labor-XAFS-Messungen – Eisen-Reinstoffe mittels Polymer-Methode	187
4.1.6	Polymer-Methode – Untersuchung des Konzentrationseinflusses am Beispiel der Fe ₂ O ₃ Mikropartikel	188

4.1.7	Polymer-Methode – Untersuchung des Schichtdickeneinflusses am Beispiel der Fe ₂ O ₃ Mikropartikel	192
4.1.8	Labor-XAFS-Messungen – Vergleich der Methoden	198
4.1.9	Labor-XAFS-Messungen – Einfache Mischungen der Eisen-Reinstoffe und Quantifizierung	201
4.1.10	Labor-XAFS-Messungen – mineralische Eisen-Realproben	204
4.1.11	Fazit zu den anorganischen Eisenverbindungen	210
4.2	Eisenkomplexe mit organischen Liganden	212
4.2.1	Synthese und Charakterisierung der Eisen(III)-Porphyrin-Systeme	212
4.2.2	Synthese und Charakterisierung der Eisen(II)-Bis(benzimidazol-2-yl)pyridin-Systeme	234
4.2.3	Langzeitstabilitätsuntersuchung der Eisen(II)-Bis(benzimidazol-2-yl)pyridin-Systeme	245
4.2.4	Synthese und Charakterisierung der Ferrocene	250
4.2.5	Charakterisierung der Realprobe humanes Hämoglobin	259
4.2.6	Labor-XAFS-Messungen – Eisenkomplex-Reinstoffe mittels Klebefilm- und <i>Pellet</i> -Methode	261
4.2.7	Präparation der Eisenkomplex-Reinstoffe nach der Polymer-Methode	272
4.2.8	Labor-XAFS-Messungen – Vergleich der Methoden	277
4.2.9	Labor-XAFS-Messungen – Einfache Mischungen der Eisenkomplex-Reinstoffe	278
4.2.10	Labor-XAFS-Messungen – Realprobe humanes Hämoglobin	280
4.2.11	Fazit zu den Eisenkomplexen mit organischen Liganden	283
5	Fazit und Ausblick	286
	Literaturverzeichnis	294
	Abbildungsverzeichnis	315
	Graphiken-/ Graphenverzeichnis	318
	Tabellenverzeichnis	322
	Anhang	325
	Abkürzungsverzeichnis und Verzeichnis spezifischer Einheiten	325
	Chemikalienliste	329

Geräte-/ Materialliste	333
Liste verwendeter spezieller Software	337
Weitere Messwerte, Tabellen und Kalibrationen	338
Lebenslauf	377
Publikationsliste	379

1 Einleitung

Aus historischer und politischer Sichtweise sind besonders Jahre wie 27 v. Chr. als Beginn der römischen Kaiserzeit [1], 1517 als Zeitpunkt Luthers 95 Thesen [2], 1776 und die Unabhängigkeitserklärung der Vereinigten Staaten von Amerika [3], 1789 als Jahr der Französischen Revolution [4] und 1989 mit dem Fall der Berliner Mauer [5] aufgrund ihrer einschneidenden und wegweisenden Wirkung auf das gesellschaftliche und politische Leben von essentieller Bedeutung. Aus naturwissenschaftlicher Perspektive ist dies aber z.B. auch das Jahr 1895 [6] – das Jahr, in welchem der deutsche Physiker Wilhelm Conrad Röntgen bei Untersuchungen von Kathodenstrahlung beobachtete, dass bei Auftreffen von schnellen Elektronen auf ein Hindernis Strahlung emittiert wird. Mit der offiziellen Entdeckung dieser Röntgenstrahlung als kurzwelliger und somit sehr energiereicher Bereich des elektromagnetischen Spektrums haben sich über die Jahre hinweg vielfältige naturwissenschaftlich-technische Frage- und Problemstellungen mithilfe von Röntgenstrahlung beantworten lassen. So existiert in der heutigen Zeit eine große Fülle an instrumentellen Röntgenmethoden und -techniken, die zum Erhalt von qualitativen und quantitativen analytischen Informationen über eine Vielzahl an Probensystemen in praktisch allen naturwissenschaftlich-technischen Bereichen wie Physik, Chemie, Materialwissenschaften, Geologie, Biologie und Medizin aber auch Schnittfeldern zwischen Natur- und Gesellschafts-/ Geisteswissenschaften wie Archäologie routinemäßig oder forschungsorientiert eingesetzt werden. Als in der Gesellschaft besonders bekannt sind hier die medizinischen Anwendungen des konventionellen Röntgens, der Röntgentomographie und der Computertomographie (CT) als bildgebende Verfahren zu diagnostischen Zwecken zu nennen. Darüber hinaus haben aber auch röntgenspektroskopische Methoden wie die elementanalytischen Verfahren der Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) oder auch die element- und speziationsanalytischen Röntgenabsorptions-/ emissionsspektroskopien (XAS, XES) essentielle Bedeutung in der quali- und quantitativen Analytik von Edukten und Produkten in der Metall-, Zement-, Glas- und Keramikindustrie, von Mineralien und Erzen in der Kohle- und Erzgewinnung oder von Sternen (Sonnen) und Oberflächen terrestrischer Planeten in der Astronomie/ Astrophysik. Ähnliches gilt für Methoden der Röntgendiffraktometrie (XRD), die allerdings vor allem im Gegensatz zur RFA explizit eine Speziationsanalytik darstellt. Als die zentralen Gründe für diese weite Verbreitung der Röntgenmethoden können zum einen die Vielfältigkeit der dadurch zugängigen Informationen (Elementanalytik, Speziationsanalytik, mögliche orts aufgelöste Analytik hinsichtlich Informationsfläche und -tiefe, bildgebende Analytik als Elementverteilungsbilder etc.) und zum anderen die (weitgehende) Zerstörungsfreiheit häufig in Einklang mit geringem Probenpräparationsaufwand genannt werden. Besonders im Falle der RFA aber auch der medizinisch eingesetzten CT können außerdem die verhältnismäßig kurzen Messzeiten als weiterer wichtiger Punkt aufgeführt werden. [1 - 18]

Als besonders Aussagekräftig hat sich die Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS) erwiesen, in welcher die Absorption bzw. Extinktion E oder der Schwächungskoeffizient μ einer Probe in Abhängigkeit von der Wellenlänge oder Energie gemessen wird. Hierbei zeigt sich zunächst eine direkte Abhängigkeit zwischen der absorbierenden Spezies, explizit des Absorberatoms mit der Ordnungs-/ Kernladungszahl Z , was sich in charakteristischen Absorptionskanten als sprunghafte Zunahme der Extinktion und des Schwächungskoeffizienten bemerkbar macht. So sind aus der Lage und Art dieser Kanten direkt elementanalytische Informationen zugänglich. Bei ausreichend hoher Auflösung der XAS-Spektren sind allerdings in den Bereichen um die Absorptionskanten herum zusätzlich ausgeprägte Feinstrukturen (*X-ray absorption fine structure*, XAFS) zu erkennen. In der XAFS-Spektroskopie werden diese Bereiche in den Vorkantenbereich (*pre-edge*), die Kante selber (*edge*), die XANES-Region (*X-ray absorption near edge structure*) direkt hinter und den EXAFS-Bereich (*Extended X-ray absorption fine structure*) in größerer Entfernung zu der Kante unterteilt. Dabei gilt es hervorzuheben, dass die Abgrenzung dieser Bereiche nicht ganz einheitlich ist, in den meisten Fällen allerdings mit XANES ein Energiebereich mit $\Delta E \approx 100$ eV von der Vorkante bis hinter die Kante (Vorkante und Kante also mit einbezogen) und mit EXAFS die fließend darauffolgende Region bis in den keV-Bereich hinter der Kante bezeichnet wird. Die erhaltenen Feinstrukturen resultieren aufgrund der zugrundeliegenden Wechselwirkungsprinzipien der Probe mit der Röntgenstrahlung (Absorption und Übergang kernnaher Elektronen in noch gerade gebundene oder ungebundene Zustände, Streuungen und Interferenzen der Photoelektronenwelle) aus Aspekten wie Elektronenkonfiguration, Orbitalsymmetrie, Oxidationsstufe und nähere Koordinationssphäre (Koordinationszahl, Koordinationspolyeder/-geometrie/-symmetrie) des Absorberatoms. Daher lassen sich so den jeweiligen Aspekten zugeordnete speziationsanalytische Aussagen treffen. Diese können entweder zur Strukturaufklärung oder aber auch zur Identifizierung und Quantifizierung einer Substanz genutzt werden. Diese Vielseitigkeit der XAFS-Spektroskopie wird dadurch ergänzt, dass die Methode für Proben in den drei wichtigsten Aggregatzuständen fest, flüssig und gasförmig angewendet werden kann, da die auftretenden Feinstrukturen im Gegensatz zur Methode der XRD im Wesentlichen von der Nahordnung des Absorberatoms abhängig sind. Aus diesen Gründen bietet die XAFS-Spektroskopie große und vielfältige Anwendungsmöglichkeiten in den bereits erwähnten naturwissenschaftlich-technischen Bereichen. Dabei muss allerdings hervorgehoben werden, dass die Methode in erster Instanz abhängig von Röntgenstrahlungsquellen mit hohem Photonenfluss und geringer Divergenz, also allgemein hoher Brillanz, einem großen aber genau durchstimmbaren zugängigen Energiebereich der Strahlung und einer sehr hohen spektralen Auflösung ist, weshalb XAFS-Aufbauten zumeist an Synchrotron-Einrichtungen lokalisiert sind. Aus der weltweit begrenzten Stückzahl dieser Forschungsgroßeinrichtungen ergibt sich, dass der reale Anwendungsbereich der XAFS-Spektroskopie stark limitiert ist und somit viele potentielle Anwendungen wie ein Einsatz

in der Routineanalytik (nahezu) vollständig entfallen. Aus diesem Grunde gibt es seit den 1980er Jahren [19] stetig Bestrebungen XAFS-Laboraebauten auf der Basis von (konventionellen) Röntgenröhren zu entwickeln, die sich den Herausforderungen der geringen Brillanz dieser Strahlenquellen und auch dem im Labormaßstab effizient verfügbaren Auflösungsvermögen auf unterschiedliche Arten widmen. Als Beispiele können hier die Arbeiten von SEIDLER et al. 2014 [20], NÉMETH et al. 2016 [21] und BÉS et al. 2018 [19], aber auch das kommerziell erhältliche Labor-XAFS *QuantumLeap-XAS* der Firma *Sigray* (Concord, USA) [22] genannt werden. Neben der Wahl der Röntgenröhre (Hochleistungs- oder Kleinleistungsröhren) ist es vor allem die Optik (Geometrie der Optik und Art des dispergierenden Elements), welche die Geräte hinsichtlich Auflösungsvermögen, Messzeiten, messbare Energiebereiche und in Summe auch Effizienz unterscheidet. Es gilt zu betonen, dass die Entwicklung dieser Laboraufbauten primär zum Ziel hat, einem breiteren Anwenderfeld leichter den Zugang zur XAFS-Spektroskopie zu ermöglichen und ferner somit die Routinetauglichkeit auch im Labor zu schaffen. Das Ziel ist also nicht, Synchrotron-XAFS zu ersetzen, sondern zu ergänzen, zumal für viele einfachere Fragestellungen ggf. auch ein solches Labor-XAFS-Spektrum, sprich ein Spektrum geringerer Qualität ausreichend sein kann. [19 - 27]

Im Zentrum dieser Arbeit steht ein XAFS-Laborspektrometer des Instituts für Optik und Atomare Physik (IOAP) der Technischen Universität Berlin. Dieser Aufbau basiert auf einer dispersiven XAFS-Spektroskopie im Transmissionsmodus mit einer Molybdän-Kleinleistungsröntgenröhre als Strahlungsquelle, einer Optik in VON HÁMOS-Geometrie mit einem Mosaikkristall aus HAPG (*Highly Annealed Pyrolytic Graphite*) als dispergierendes Element sowie einer CCD-Kamera als Detektor. Die CCD-Detektionsfläche steht allerdings senkrecht zur Dispersionsrichtung der durch die Probe abgeschwächten und vom HAPG gebeugten, nach Wellenlängen/ Energien separierten und fokussierten Röntgenstrahlung. Die Leistungsfähigkeit des Aufbaus hinsichtlich ausreichender Auflösung und Photonenflüsse sowie Eignung zum Einsatz zur qualitativen und quantitativen Analytik einfacher Proben (Reinstoffe und erste einfache Mischungen) bei moderaten Messzeiten wurde bereits von SCHLESIGER et al. 2015 [28] gezeigt. Aus diesen ersten Ergebnissen wurden allerdings weitere und fortführende Ziele abgeleitet, die in den darauf aufbauenden Arbeiten wie DIMITRAKOPOULOU et al. 2018 [29], PRAETZ 2018 [30] und SCHLESIGER 2019 [27] bearbeitet und jeweils anteilig verwirklicht wurden und in deren Rahmen auch diese Arbeit angeordnet ist. Da in direkter Kooperation mit der TU Berlin gearbeitet wurde, besteht ein besonders enger Zusammenhang mit PRAETZ 2018 [30] und SCHLESIGER 2019 [27], sodass auch einige der hier präsentierten Ergebnisse in diesen Arbeiten entweder in der Theorie (Geräteoptimierungen hinsichtlich Auflösung, Energiebereich etc.) und im Ergebnisteil (einige der Spektren und Quantifizierungen) zu finden oder als ergänzend anzusehen sind, allerdings in dieser Arbeit primär von der chemisch-analytischen Seite

betrachtet werden. In der Arbeit wird an den jeweiligen Stellen stets auf die in unmittelbarer Kooperation und parallel dazu entstandenen Werke verwiesen. Gleiches gilt auch für die zu dieser Arbeit direkt zugehörigen und unter der Anleitung des Autors entstandenen Bachelor- und Masterarbeiten GOTTSCHALK 2016 [31], HENNIGES 2017 [32] und WANG 2017 [33]. Auf ebenfalls zu den Thematiken dieser Arbeit beitragende und unter Betreuung des Autors durchgeführte studentische Forschungspraktika wird allerdings nicht weiter hingewiesen.

Die übergeordneten Ziele der auf SCHLESIGER et al. 2015 [28] aufbauenden Forschungen und somit auch der vorliegenden Arbeit lassen sich allgemein im Überblick darstellen:

- Weitere Optimierung des Geräteaufbaus hinsichtlich Probenhalterungssystem und Optik (Auflösung, messbarer Energiebereich)
- Verbesserung der Auswertungsmodelle der Spektren (Umwandlung des CCD-Bildes in ein Spektrum, Spektrendarstellung, Normierungsverfahren, qualitative Analytik der Spektren, quantitative Analytik der Spektren basierend auf Algorithmen zur Linearkombination von Reinsubstanzspektren)
- Erstellung einer umfangreicheren Spektrenbibliothek aus Reinsubstanzen sowie einfachen Mischungen
- Verbesserung der Referenzmaterial- und Probenpräparationsmethoden (aufbauend auf der in SCHLESIGER et al. 2015 [28] angewendeten Klebefilm-Methode das Austesten weiterer Methoden im Vergleich zu dieser; *Pellet*-Methode und Polymer-Methode basierend auf UV-strahlenhärtenden Lackmatrices)
- Systematische Untersuchung der Einflüsse unterschiedlicher Probenparameter wie Partikelgrößen, Massenbelegung/ Konzentration, Homogenität und Matrixzusammensetzung
- Validierung des Messverfahrens
- Anwendung auf Realproben zur qualitativen und quantitativen Speziationsanalytik und Strukturaufklärung

Hierbei gilt, dass ein Großteil dieser Optimierungsziele primär am Beispiel des Systems Eisen durchgeführt werden sollten. Die Gründe für die Auswahl dieses Elements sind vielfältig. So kann zunächst gesagt werden, dass die K-Absorptionskante des Eisens mit $E_{\text{Fe-K}} \approx 7,1$ keV [23] im bereits von SCHLESIGER et al. 2015 [28] präsentierten messbaren Bereich des Labor-XAFS-Spektrometers liegt. Ferner weist das Element die verschiedenen stabilen (oder mäßig stabilen) und häufigen Oxidationsstufen ± 0 , $+II$ und $+III$ im Einklang mit einer ausgeprägten Bindungsformenvielfalt (metallische, vorwiegend ionische oder polar-kovalente sowie koordinativ gebundene Spezies sind zugänglich) auf [34 - 36], sodass von einer Vielzahl an

unterschiedlichen Feinstrukturen in den XAFS-Spektren auszugehen ist und außerdem eine besonders differenzierte Spektrenbibliothek aus Eisenspezies erstellt werden kann. In großem Maße ergänzend trug die besondere Stellung des Schwermetalls hinsichtlich der großen Häufigkeit der natürlichen Vorkommen (Mineralien/ Erze, biologische Systeme) und der breiten, in der Gesellschaft essentiellen Verwendung dieses Metalls und seiner Verbindungen [34 - 38] zur Auswahl dieses Elements bei. Aus diesen Ausschlagkriterien resultierten die weiteren Selektionskriterien einer sehr guten Verfügbarkeit (an kommerziell erhältlichen Reinsubstanzen, Edukten für Synthesen und Realproben) und einer möglichst einfachen Handhabung (in Synthese, Präparation sowie Messung) betreffend Stabilität und Toxizität.

Hieraus folgten die expliziten Ziele dieser vorliegenden Arbeit. So sollten zunächst geeignete Reinsubstanzen und Realproben aus dem System Eisen ausgewählt werden. Hierzu wurde das System in die zwei Teilbereiche der anorganischen Eisenverbindungen und der Eisenkoordinationsverbindungen mit organischen Liganden unterteilt. Innerhalb des anorganischen Teilbereiches wurden die Stoffgruppen des elementaren/ metallischen Eisens (Fe), der oxidisch-hydroxidischen Spezies in Form des Eisen(III)-oxids (Fe_2O_3), Eisen(III)-oxidhydroxids ($\text{FeO}(\text{OH})$) und Eisen(II, III)-oxids (Fe_3O_4), der sulfidischen Verbindungen als Eisen(II)-sulfid (FeS) und Eisen(II)-disulfid (FeS_2) und der Silicate gewählt. Begründet ist dies durch die jeweiligen mineralischen Realproben Hämatit, Goethit, Magnetit, Pyrrhotin, Pyrit und Olivin. Hier sei allerdings bereits betont, dass im Falle der silicatischen Verbindungen ausschließlich das Mineral Olivin als Realprobe und keine Reinsubstanz als Referenz zur Verfügung stand. Die direkte Motivation und Verknüpfung mit anderen naturwissenschaftlich-technischen Gebieten ist in der anorganischen Gruppe also vor allem in der Metallurgie und Geologie [37 - 39] zu sehen. Im Teilbereich der Eisenkomplexe mit organischen Liganden fiel die Auswahl schwerpunktmäßig auf die Eisen-Porphyrine, wobei hier die Motivation in biologisch-medizinischen Fragestellungen sowie der Halbleitertechnologie und Molekularelektronik [40 - 42] zu finden ist. So diente hier humanes Hämoglobin (Hb) als Realprobe, wenn auch die bearbeiteten Reinsubstanzen primär in den in der Forschung weit verbreiteten, leichter zugänglichen Modell-Eisen-Porphyrin-Systemen [40 - 42] der meso-symmetrisch substituierten Eisen(III)-Porphyrine (vor allem das meso-Tetraphenylporphyrin-Eisen(III)-chlorid, $\text{FeTPP}(\text{Cl})$) und des β -symmetrisch substituierten Octaethylporphyrin-Eisen(III)-chlorids ($\text{FeOEP}(\text{Cl})$) bestanden. Strukturell ähnlicher einem nativen Hämoglobin wären zwangsläufig die Eisen(II)-Porphyrine, die allerdings in der Handhabung (vor allem im Messprozess am Labor-XAFS) aufgrund ihrer Luftempfindlichkeit und Oxidation zu Eisen(III)-Spezies [41], [43] nicht gewählt wurden. Um dennoch auch Eisen(II)-Koordinationsverbindungen zu erfassen, wurde in Substitution auf die stabileren Eisen(II)-Bis(benzimidazol-2-yl)pyridin-Systeme (kurz: Eisen(II)-bzimpy-Systeme) des $[\text{Fe}(\text{bzimpy})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 0,25 \text{ H}_2\text{O}$ und $[\text{Fe}(\text{bzimpy}_{-1\text{H}})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ zurückgegriffen, die aus der

Forschung zum *Spin-Crossover* (SC) und zur Molekularelektronik [44 - 48] bekannt sind. Ebenfalls durch Verknüpfung mit Forschungen zur Molekularelektronik [49 - 51], hauptsächlich aber aufgrund des besonders hohen Eisen-Anteils (bezogen auf den Massengehalt des Elements in der Verbindung) motiviert, wurden einfache Ferrocene in Form der Stammverbindung des Ferrocens und dessen Derivate 1-Formlyferrocen und 1-Acetylferrocen als dritte Stoffgruppe in den organischen Teil miteinbezogen. Sowohl die Reinsubstanzen, die schlussendlich in der Funktion als Referenzmaterialien dienen sollten, als auch die Realproben mussten dann zunächst umfangreich analytisch charakterisiert werden. Hierbei wurde in der anorganischen Gruppe auf μ -RFA und ICP-OES zur Elementanalytik, makroskopische Bestimmungen (bei den mineralischen Realproben), XRD und teilweise MÖßBAUER-Spektroskopie zur Speziation (und zum Vergleich zur XAFS-Spektroskopie) sowie Licht- und Rasterelektronenmikroskopie zur Partikelgrößenbestimmung (oder zumindest Überprüfung) zurückgegriffen. Im Falle der Eisenkomplexe mit organischen Liganden mussten die Reinsubstanzen zunächst synthetisiert werden, wobei Synthesemethoden entwickelt werden sollten, die möglichst einfach und schnell funktionieren, gleichzeitig aber auch möglichst saubere Produkte liefern. Zur Charakterisierung der Zwischenstufen aber auch der Endprodukte wurden zur Elementanalytik ICP-OES, zur Speziation $^1\text{H-NMR}$, ESI-TOF-MS, IR-Spektroskopie (teilweise auch temperaturabhängige IR), UV-Vis-Spektroskopie und ausgewählt MÖßBAUER-Spektroskopie und zur Partikelgrößenanalytik Lichtmikroskopie angewendet. Die Realprobe des humanen Hämoglobins wurde davon abweichend nur mittels ICP-OES, zur Speziation aber ergänzend mithilfe der bioanalytischen Methoden des BRADFORD-Assays (Proteinquantifizierung als Summenparameter) und der SDS-PAGE (Proteinidentität und -reinheit) untersucht. Ergänzend zu den Reinsubstanzen und Realproben wurden außerdem einfache Mischungen mit genau bekannten Spezies-Gehalten angesetzt, um vor allem die quantitative Spektrenauswertung zu überprüfen. Die Wahl der jeweiligen Eisenspezies orientierte sich hierbei an realen Problemstellungen (z.B. im Falle der $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Fe}_3\text{O}_4$ - und $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-FeS}_2$ -Systeme an geologischen Mineralparagenesen/-verwitterungen und im Falle des Fe_2O_3 -Eisen(III)-Porphyrin-Systems an Synthesenebenprodukten). Diese vollständig charakterisierten Proben (Reinsubstanzen, einfache Mischungen, Realproben) wurden dann an der TU Berlin mittels Klebefilm-Methode oder der parallel neu hinzugezogenen *Pellet*-Methode als Referenzmaterialien oder messbare Realprobe präpariert, für die XAFS-Messungen spezifischer charakterisiert (Bestimmung der Homogenität und Massenbelegung nach der vollständigen Präparation), am Laborspektrometer gemessen und qualitativ sowie teilweise quantitativ untersucht. Für einen Teil der ausgewählten Proben wurde ferner unabhängig von der Präparation auf Klebefilm oder in Form von *Pellets* eine Referenzmaterial- und ggf. Probenpräparationsmethode basierend auf einer UV-strahlenhärtenden Lackmatrix erprobt, wie sie von SCHAUMANN 2011 [52] entwickelt und u.a. von SCHWARTZE 2013 [53], DREYER 2016 [54] und THIELEKE & VOGT 2016 [55] weiterentwickelt

und bereits auf unterschiedliche festkörperspektroskopische Methoden und Fragestellungen erfolgreich angewendet wurde. Hier wurde der Schwerpunkt besonders auf das Eisen(III)-oxid gelegt, da an diesem (aufgrund der hohen Stabilität, leichten Verfügbarkeit und hohen Bedeutung in Mineralogie und Metallgewinnung) viele der grundlegenden Labor-XAFS-Untersuchungen zu Partikelgrößeneffekten, Massenbelegungs-/Konzentrationseinflüssen, Homogenitätseffekten und Matrixabhängigkeiten durchgeführt wurden. So sollte für das Fe_2O_3 eine Methode zur Präparation als möglichst homogenes (hinsichtlich Konzentration und Schichtdicke) polymeres Referenzmaterial entwickelt werden und so unter anderem Konzentrations- und Schichtdickeneinflüsse auf die XAFS-Spektren genauer betrachtet werden. Die Polymer-Methode wurde allerdings auch aufbauend auf Fe_2O_3 auf ausgewählte andere Reinsubstanzen angewendet. Hier wurden also im direkten Rahmen der Arbeit die Referenzmaterialien vollständig präpariert und mittels ICP-OES allgemein elementanalytisch, μ -RFA hinsichtlich Homogenität (Elementverteilung) und Lichtmikroskopie auf Schichtdicke charakterisiert. Die vollständig präparierten und charakterisierten polymeren Referenzmaterialien wurden dann an der TU Berlin schlussendlich am Labor-XAFS-Spektrometer gemessen und die Ergebnisse können im Vergleich zu der Klebefilm- und *Pellet*-Methode betrachtet werden.

Die experimentellen Schwerpunkte der vorliegenden Forschungsarbeit liegen demnach also in einer Darstellung der umfangreichen Charakterisierung der verwendeten Reinsubstanzen und Realproben, der Präparation und XAFS-Messergebnisse der Referenzsubstanzen und Proben (im Vergleich der Methoden zueinander) und im Falle der organischen Eisenkomplexe zusätzlich in der Synthesemethodenentwicklung. Außerdem werden die erhaltenen Labor-XAFS-Spektren aus analytisch-chemischer Sicht bewertet und mit Ergebnissen alternativer Methoden wie Synchrotron-XAFS, XRD oder auch MÖßBAUER-Spektroskopie verglichen, die entweder im Rahmen der Arbeit durchgeführt oder aber der Literatur entnommen wurden.

2 Theoretischer Hintergrund

In diesem Kapitel werden die für die Arbeit bedeutenden und nötigen theoretischen Grundlagen sowie die Zusammenhänge zwischen diesen im Überblick erläutert. Auf diese dargestellten Aspekte wird im weiteren Verlaufe der Arbeit bei den Beschreibungen der angewendeten Methoden, der Durchführungen und der Darstellung und Diskussion der erhaltenen Ergebnisse stets Bezug genommen und verwiesen. Die Basis und das Ziel sämtlicher hier präsentierten Untersuchungen stellt die Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS) bzw. speziell die Röntgen-Nahkanten-Absorptionsspektroskopie (XANES) dar, weshalb zunächst auf die Theorie dieser Methode eingegangen werden soll. Dabei werden zunächst die allgemeinen physikalischen Hintergründe, grundsätzliche Aufbauten und Funktionsweisen sowie auch das breite Feld der Anwendungen und Anwendungsmöglichkeiten, die als primäre Motivation zur Entwicklung von Laboraufbauten zu sehen sind, beschrieben. Im Rahmen dessen soll außerdem ein Überblick über den Stand der Forschung hinsichtlich der Entwicklung verschiedener XAFS-Laboraufbauten gegeben und abschließend das den Untersuchungen der Arbeit zugrundeliegende XAFS-Laborspektrometer der Technischen Universität Berlin (Institut für Optik und Atomare Physik, AG Kanngießler) vorgestellt werden. Besonders hier sei allerdings für detailliertere Informationen auf LEGALL et al. 2009 [56] SCHLESIGER et al. 2015 [28], PRAETZ 2018 [30] und SCHLESIGER 2019 [27] verwiesen. In einem nächsten Abschnitt werden wesentliche Grundlagen zum Themengebiet der Referenzmaterialien beschrieben, da die Entwicklung dieser Materialien für die in der Einleitung definierten Ziele zur Untersuchung und Weiterentwicklung des Labor-XAFS im Mittelpunkt der Arbeit stand. Insbesondere sollen hier Referenzmaterialien auf Polymerbasis, explizit mit einer UV-strahlenhärtenden Lackmatrix beschrieben werden, da sich diese bereits für viele Anwendungsbereiche und Analysetechniken als sehr gut geeignet und in vielen Problemstellungen und Aspekten als anderen Referenzmaterialien überlegen gezeigt haben. Darum war es ein Ziel der Arbeit, sowohl die grundsätzliche Eignung dieser strahlenhärtenden Lacke für die Präparation von Referenzmaterialien und Proben für das Labor-XAFS zu testen als auch diverse Parameter des Spektrometers mithilfe dieser zu untersuchen. Da alle Untersuchungen des Labor-Spektrometers am Beispiel des Systems Eisen, also dem Element Eisen sowie einer Vielzahl unterschiedlicher Eisenverbindungen erfolgten, werden in einem letzten Abschnitt dieses Kapitels wesentliche Grundlagen zum Eisen und den für die Arbeit relevanten Verbindungen erläutert. Im Falle des Metalls Eisen und der anorganischen Eisenverbindungen bilden physikalisch-chemische Aspekte, Anwendungen und vor allem die Auswahl der anorganischen Realproben begründenden natürlichen Vorkommen den Schwerpunkt der Darstellungen. Bei den organischen Eisenverbindungen bzw. Eisen-Komplexen mit organischen Liganden wird der Fokus, neben einer kurzen Beschreibung allgemeiner koordinationschemischer Grundlagen, auch auf die Syntheseprozesse der

ausgewählten Stoffklassen gelegt, weil der Großteil der an der Labor-XANES als Referenzsubstanzen gemessenen Eisen-Komplexe zunächst im Rahmen dieser Arbeit synthetisiert und erst im Anschluss charakterisiert und als Referenzsubstanz präpariert wurde. Zu diesen Abschnitten der Eisen-Komplexe mit organischen Liganden sei außerdem angemerkt, dass sich die Beschreibung der theoretischen Aspekte, die für die gemessenen Realproben entscheidend sind bzw. die Auswahl dieser begründen, auf das Häm, im Speziellen das humane Hämoglobin beschränkt, da nur dieses als Realprobe hinzugezogen wurde.

2.1 Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS)

2.1.1 Röntgenstrahlung in der Analytik allgemein

Bei Röntgenstrahlung (*X-ray*) handelt es sich um kurzwellige und somit sehr energiereiche elektromagnetische Strahlung. Formal wird sie im elektromagnetischen Spektrum zwischen der Ultraviolett- und Gammastrahlung eingeordnet, wenn auch die Grenzen je nach Literatur nicht ganz einheitlich und eindeutig sind. So werden Wellenlängenbereiche mit $\lambda \approx 10^{-3}$ nm – 10 nm [9] oder auch $\lambda \approx 10^{-2}$ nm – 2 nm [7] angegeben, denen entsprechend des PLANCK-Gesetzes Energien von $E \approx 10^{-1}$ keV – 100 keV ($1,602 \cdot 10^{-17}$ J – $1,602 \cdot 10^{-14}$ J) zugeordnet werden können. Verallgemeinert kann also gesagt werden, dass Röntgenstrahlung Wellenlängen in der Ångström-Größenordnung, also $\lambda = 10^{-10}$ m [23] und Energien im unteren keV-Bereich bis etwa maximal 100 keV [27] aufweist. Besonders schwierig ist die Grenze zur Gammastrahlung zu setzen, die zwar oftmals kürzere Wellenlängen und höhere Energien hat als die Röntgenstrahlung, sich allerdings in den höheren Wellenlängen und somit niedrigeren Energiebereichen besonders stark mit dieser überschneidet. So wird z.B. teilweise der Bereich der Gammastrahlung mit $\lambda < 0,1$ nm [57] angegeben, was gleichzeitig auch noch Wellenlängen des Röntgenbereiches betrifft. Die explizite Unterscheidung ist hier also eher aufgrund der verschiedenen Quellen und Ursachen der beiden Strahlungsarten zu treffen. Röntgenstrahlung wird entweder in Form von elementspezifischer, charakteristischer und linienförmiger Röntgenstrahlung durch Übergänge von Elektronen äußerer Orbitale in kernnahe und unbesetzte Orbitale oder aber als kontinuierliche Bremsstrahlung durch Abbremsung oder Ablenkung von Elektronen (oder anderen Teilchen) in Materie, sprich Wechselwirkung mit den äußeren Elektronen und Kernen der Materie erzeugt. Entscheidend sind also hier vor allem energiereiche Elektronenübergänge und Wechselwirkungen mit Elektronen. Gammastrahlung hingegen entsteht als diskontinuierliche Strahlung durch Übergang eines angeregten Atomkerns in energetisch günstigere Zustände (ggf. der Grundzustand) und gehört somit neben α - und β -Zerfällen zu den verschiedenen radioaktiven Zerfallsprozessen (d.h. auch γ -Zerfall). Entscheidend sind in diesem Falle demnach Kernübergänge und keine Übergänge von Elektronen.

Hieraus lässt sich auch die Tatsache erklären, dass Gammastrahlung deutlich höhere Energien aufweisen kann als Röntgenstrahlung, da die Bindungsenergien in Kernen und somit Energiedifferenzen zwischen Kernniveaus im höheren keV- bis hin zum MeV-Bereich liegen. [6 - 7], [9], [23], [27], [57 - 59]

Analytische Methoden, die Röntgenstrahlung als Mittel zum Erhalt von qualitativen und quantitativen Informationen über Probensubstanzen nutzen, sind in vielen Fachgebieten wie Physik, Chemie, Materialwissenschaften, Biologie, Geowissenschaften bis hin zur Medizin für die Beantwortung unterschiedlicher Fragestellungen weit verbreitet. Dabei bilden grundsätzlich die Wechselwirkungsprinzipien der energiereichen elektromagnetischen Strahlung mit Materie die Basis der großen Vielzahl an auf Röntgenstrahlung basierenden Analysemethoden. Die Unterteilung der einzelnen Techniken resultiert aus unterschiedlichen Aspekten. So können z.B. die Art der Primärstrahlung (Anregungsart), die bei der jeweiligen Technik im Mittelpunkt stehende bzw. detektierte Wechselwirkungsart oder auch die daraus ableitbaren Informationen/ Analyseergebnisse und somit Zuordnung zum Feld der Elementanalytik (Analyse der Elementzusammensetzung einer Probe, Summenbestimmung der Elemente) oder Speziation/ Molekülanalytik (Analyse der Spezies in einer Probe, Bestimmung/ Berücksichtigung/ Unterscheidung der Bindungsformen der Elemente, Strukturaufklärung) als Abgrenzungs- und Einteilungskriterien dienen. Tab. 1 gibt einen Überblick über einige der wichtigsten analytischen Röntgentechniken.

Tab. 1: Wichtige Röntgentechniken in der Analytik im Überblick. [7 - 9], [23], [27], [58], [60]

Röntgentechnik	Primärstrahlung	detektierte Wechselwirkung	Analyseninformation
Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS bzw. XAFS mit XANES und EXAFS)	Röntgenstrahlung	Absorption (+ Streuung/ Interferenz der Photoelektronenwelle)	Qualitative/ quantitative Element- und Speziationsanalytik, Strukturaufklärung
Röntgenemissionsspektroskopie (XES)	Röntgenstrahlung	Emission (Fluoreszenz)	Qualitative/ quantitative Element- und Speziationsanalytik, Strukturaufklärung
Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA bzw. XRF)	Röntgenstrahlung	Emission (Fluoreszenz)	Qualitative/ Quantitative Elementanalytik
Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS, ESCA)	Röntgenstrahlung	Emission (Photoelektronen)	Qualitative/ quantitative Elementanalytik (teilweise Speziation)

Tab. 1: Fortsetzung.

Röntgentechnik	Primärstrahlung	detektierte Wechselwirkung	Analyseninformation
Röntgendiffraktometrie (XRD)	Röntgenstrahlung	Beugung (bzw. Streuung)	Qualitative/ quantitative Speziationsanalytik, (Kristall-)Strukturaufklärung
Partikelinduzierte Röntgenspektroskopie (PIXE)	Ionen	Emission	Qualitative/ Quantitative Elementanalytik
Energie-/ Wellenlängendispersive Röntgenspektroskopie (EDX/ WDX)	Elektronen	Emission	Qualitative/ quantitative Elementanalytik (teilw. Speziation aufgrund der Kopplung mit Elektronenmikroskopie)
AUGER-Elektronenspektroskopie (AES)	Elektronen (oder ggf. Röntgenstrahlung)	Emission (AUGER-Elektronen)	Qualitative/ quantitative Elementanalytik

Den Schwerpunkt dieser Arbeit bildet die Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS), weshalb die theoretischen Erläuterungen im Folgenden sich hauptsächlich auf diese Technik beziehen werden, wenn auch die grundlegenden Wechselwirkungsprinzipien oftmals miteinander in engem Zusammenhang stehen und die daraus abgeleiteten instrumentellen Methoden als einander ergänzend oder komplementär betrachtet werden können. [7 - 9], [23], [27], [58], [60]

2.1.2 Physikalische Grundlagen der Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS)

Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS) beruht auf dem Prinzip der Wechselwirkung der kurzwelligigen und energiereichen Röntgenstrahlung mit Materie. Dabei gilt grundsätzlich, dass elektromagnetische Strahlung in Form von unterschiedlichen Arten mit Materie wechselwirken kann. Im Rahmen des geltenden Welle-Teilchen-Dualismus lassen sich die jeweiligen Wechselwirkungen entweder primär mit der Korpuskular- oder Wellen-/ Wahrscheinlichkeitseigenschaft des Lichtes (bzw. der Quantenobjekte Photonen) und der Atome (bzw. der jeweiligen Elementarteilchen), aus denen die Materie besteht, erklären bzw. werden durch beide Ansätze erfasst. Zu nennen sind:

- Absorption: Energieübertrag zwischen Photon (bzw. elektromagnetischer Welle) und Materie (Resonanz), wodurch die Materie in einen energiereichen, angeregten Zustand übergeht.

- Emission: Materie befindet sich in einem energiereichen, angeregten Zustand und kehrt durch Abgabe von Energie in Form von Photonen (elektromagnetischer Strahlung) in den Grundzustand (oder zumindest energieärmere Zustände) zurück.
- Beugung, Streuung, Reflexion, Brechung: Änderungen der (geradlinigen) Ausbreitung einer elektromagnetischen Welle.
- Paarbildung: Bildung/ Erzeugung eines Teilchen-Antiteilchen-Paares (Elektron-Positron) aus einem Photon

Im Falle der Röntgenabsorptionsspektroskopie lassen sich die nötigen Zusammenhänge und entscheidenden Wechselwirkungen zunächst am einfachsten durch ein Transmissionsexperiment erklären, wie es in Abb. 1 zu sehen ist. Die Röntgenstrahlen treffen hierbei auf Materie, wodurch diese abgeschwächt sowie gleichzeitig Streulicht und diskontinuierliche (diskrete) elektromagnetischer Strahlung abgegeben und Wärme entwickelt wird. Hinsichtlich der Abschwächung gilt, dass bei gegebener Wellenlänge der Röntgenstrahlung die Änderung der Intensität I hierbei in Proportionalität zu der Schichtdicke d bzw. x der zu transmittierenden Materie ist. Ferner fließt ein materialspezifischer linearer Schwächungs-/

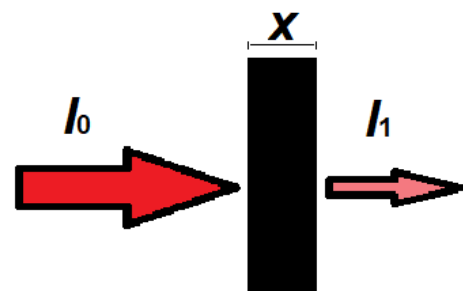


Abb. 1: Transmissionsexperiment – Röntgenstrahlung der Ausgangsintensität I_0 transmittiert Probe der Dicke x und wird hierbei auf die Intensität I_1 abgeschwächt.

Absorptionskoeffizient (linearer Röntgenabsorptionskoeffizient) μ in cm^{-1} mit ein. Es gilt also Formel (1):

$$dI = -I \cdot \mu \cdot dx \quad (1)$$

Dieser Zusammenhang führt nach Variablentrennung und anschließender Integration (Integrationsgrenzen seien: für I Ausgangsintensität I_0 und Endintensität I_1 , für x Dicke $x_0 = 0$ cm und Enddicke x_1 ; μ wird als von der Intensität und Dicke unabhängig betrachtet) zu Formel (2) und (3):

$$\ln I_1 = -\mu \cdot x + \ln I_0 \quad (2)$$

$$I_1 = I_0 \cdot e^{-\mu \cdot x} \quad (3)$$

Demnach handelt es sich um eine exponentielle Abnahme der Intensität der Röntgenstrahlung bei Transmission durch Materie und entspricht somit dem LAMBERT-BEER-Gesetz, wie es vor allem aus der Wechselwirkung von Licht im UV-Vis-Bereich mit Materie bekannt ist. Somit

kann Formel (3) auch in der für das LAMBERT-BEER-Gesetz üblichen, auf die Extinktion E (dekadische Absorbanz) bezogenen Form formuliert werden (4).

$$E = \ln\left(\frac{I_0}{I_1}\right) = \mu \cdot x \quad (4)$$

Hervorzuheben ist, dass der materialspezifische und energieabhängige lineare Schwächungskoeffizient μ in der Röntgenspektroskopie oftmals auf die Dichte ρ des Materials bezogen wird und sich so der noch spezifischere lineare Massenschwächungskoeffizient μ_m in cm^2g^{-1} ergibt (5).

$$\frac{\mu}{\rho} = \mu_m \quad (5)$$

Somit kann das LAMBERT-BEER-Gesetz (4) umformuliert werden zu (6).

$$E = \mu_m \cdot \rho \cdot x = \mu_m \cdot Q \quad (6)$$

$$Q = \frac{m}{A} \quad (7)$$

Dabei ergibt sich in Form der Massenbelegung Q eine neue zentrale Größe der Röntgenabsorptionsspektroskopie. Diese Massenbelegung gibt praktisch die Masse m des Materials pro Fläche A an (7). [6 - 7], [23 - 27], [59]

In der Röntgenabsorptionsspektroskopie wird im Regelfall die Energieabhängigkeit der Extinktion E bei gegebener Dicke x bzw. Massenbelegung Q gemessen. Diese Beziehung hängt nach (4) – (6) direkt mit der Energieabhängigkeit des linearen Schwächungs-/ Absorptionskoeffizienten μ oder linearen Massenschwächungskoeffizienten μ_m zusammen. Hierbei sei zunächst angemerkt, dass sich der Schwächungskoeffizient bzw. die gemessene Extinktion E genauer betrachtet aus verschiedenen Wechselwirkungen zusammensetzt, die in Summe alle zu einer Abnahme der (geradlinigen) Transmission und somit Gesamtabsorption beitragen. Dies sind die photoelektrische Absorption, elastische Streuungen in Form der kohärenten RAYLEIGH- und inelastische Streuungen als inkohärente COMPTON-Streuung. Paarbildungen als mögliche vierte Wechselwirkungsart können im Röntgenbereich noch ausgeschlossen werden. Demnach setzen sich linearer Schwächungskoeffizient und linearer Massenschwächungskoeffizient streng genommen aus drei separaten Koeffizienten, die den drei möglichen Wechselwirkungen entsprechen, additiv zusammen (8).

$$\mu_{\text{ges}} = \mu_{\text{photoelektr. Absorption}} + \mu_{\text{Rayleigh-Streuung}} + \mu_{\text{Compton-Streuung}} \quad (8)$$

Allerdings zeigt sich, dass im Energiebereich der Röntgenstrahlung (vor allem bei Wechselwirkung schwerer Elemente, sprich Atome mit größerem Z) die photoelektrische Absorption die Wechselwirkung mit dem höchsten Wirkungsquerschnitt σ ($\mu_{\text{photoelektr. Absorption}}$ hängt direkt mit $\sigma_{\text{photoelektr. Absorption}}$ zusammen) ist, demnach also hauptsächlich (bzw. mit hoher Wahrscheinlichkeit) auftritt und der Verlauf des Gesamt-Schwächungskoeffizienten primär durch diesen Effekt bestimmt wird. Außerdem muss im Falle einer Mischung verschiedener Elemente, wie es bereits bei einfachen binären Verbindungen der Fall wäre (z.B. FeS), bedacht werden, dass sich die Gesamt-Abschwächung auch aus den Einzelbeiträgen der Elemente zusammensetzt bzw. sich ein Schwächungskoeffizient bezogen auf die Verbindung selber ergibt.

Der Koeffizient kann nun bei konstanter Ordnungszahl Z in Abhängigkeit von der Energie E , also als Funktion $\mu(E)_Z$ betrachtet werden und es ergibt sich differenziell ausgedrückt (8):

$$d\mu = \left(\frac{\partial \mu}{\partial E} \right)_Z dE \quad (8)$$

Hierbei zeigt sich, wie in Abb. 2a dargestellt, für Großteile des Funktionsverlaufes eine stetige Abnahme des Schwächungskoeffizienten mit steigender Energie. Für diesen Verlauf gilt genähert (9):

$$\mu(E)_Z \sim \frac{1}{E^3} \quad (9)$$

Das bedeutet, dass höher energetische Strahlung eine Probe auch besser transmittieren kann, also weniger von der Materie abgeschwächt wird. Bei einer bestimmten Energie kommt es allerdings zu einer intensiven und sprunghaften Zunahme des Abschwächungskoeffizienten in Form einer Absorptionskante (Abb. 2a), die mithilfe des photoelektrischen Effektes erklärt werden kann. So kann Röntgenstrahlung als relativ hochenergetische Strahlung fest gebundene Elektronen eines Atoms (oder Moleküls) aus den kernnahen und somit energiearmen Orbitalen (bzw. Schalen) herausschlagen. Dabei gehen die Elektronen in energetisch höhere, gerade noch gebundene und nicht (vollständig) besetzte Zustände oder aber ganz ins Kontinuum, also einen ungebundenen Zustand über. Dabei gelten zunächst die allgemeinen gültigen Zusammenhänge der Wechselwirkungen von elektromagnetischer Strahlung aller Art mit Materie, also der Interferenzen zwischen elektromagnetischen Wellen und den Wellenfunktionen der atomaren/ molekularen Elektronen. Hiernach kommt es nur dann zur Absorption, wenn das PLANCK- bzw. KIRCHHOFF-Gesetz der Absorption erfüllt ist. Es gilt (10):

$$\Delta E = E_{n+x} - E_n = h \cdot \nu = h \cdot \frac{c}{\lambda}, \text{ mit } h \approx 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ Js, } c \approx 3 \cdot 10^8 \text{ m/s} \quad (10)$$

Die Energie kann demnach nur dann absorbiert werden, wenn sie hinsichtlich ihres Wertes der Differenz zwischen zwei diskreten Energieniveaus, in diesem Falle zwischen Grundzustand E_n und angeregtem Zustand/ angeregten Zuständen E_{n+x} (noch gebundene Zustände oder aber das Kontinuum) entspricht. Im Bereich hinter der Kante kann dabei von vollständiger Photoionisation und somit Übergang des gebundenen Elektrons ins Kontinuum ausgegangen werden. Wird die zugeführte Energie größer als der Energiebetrag, die nach (10) zum Anregen des Elektrons in ungebundene Zustände nötig ist, wird der Restbetrag in kinetische Energie des Photoelektrons überführt (XPS: Messung der Photoelektronenenergie). Es gilt (11):

$$E_{\text{ges}} = h \cdot \nu = \Delta E + E_{\text{kin}} \quad (11)$$

Hinter der Kante nimmt dann die Absorption wieder nach der Beziehung (9) ab. Ferner sei angemerkt, dass das photoionisierte und aufgrund der inneren Vakanz instabile Atom (Lebensdauer etwa 10^{-15} s [25]) nun auf zwei Weisen relaxieren und in einen energetisch günstigeren Zustand übergehen kann. In beiden Fällen geht ein Elektron der äußeren Orbitale in die Vakanz des kernnahen Orbitals über. Dabei wird die freiwerdende Energie entweder vor allem in Form von (charakteristischer) elektromagnetischer Strahlung im Röntgenbereich als Röntgenfluoreszenz (XES und RFA: Messung der Fluoreszenzstrahlung) abgegeben oder aber primär an ein anderes (äußeres) Elektron übertragen, das als AUGER-Elektron frei wird (AES: Detektion der AUGER-Elektronen). Welcher Effekt überwiegt ist dabei stark abhängig von der Ordnungszahl des Atoms, wobei gilt, dass die Fluoreszenzausbeute mit steigendem Z zunimmt. Bei einer Messung der Extinktion bzw. des Schwächungskoeffizienten über einen weiteren Energiebereich ist außerdem entscheidend, dass es zu weiteren Absorptionskanten kommt. Diese hängen mit den jeweiligen kernnahen Orbitalen und somit Energieniveaus zusammen, aus denen das Photoelektron stammt. Mit steigender Energie der Röntgenstrahlung können also Elektronen aus immer kernnäheren Orbitalen entfernt werden. Die Kanten werden hierbei orientiert am BOHR-Atommodell (Schalenmodell) mit K, L, M etc. bezeichnet. So gilt, wie anhand von Abb. 2b ersichtlich ist, dass im Falle der K-Absorptionskante (K-Kante) ein Elektron aus der K-Schale, also dem 1s-Orbital mit $n = 1$ angeregt wird oder bei einer L-Kante das Photoelektron aus Orbitalen mit der Hauptquantenzahl $n = 2$ stammt. Hier tauchen aber bereits Abstufungen in der Kante selber auf, da sich diese orientiert an den Nebenquantenzahlen l sowie Kopplungen in L_{1-} , L_{2-} und L_{3-} -Kante gliedern lässt. Diese Zusammenhänge werden dann bei den weiteren Kanten mit zunehmender Quantenzahl n noch komplexer. Hinsichtlich der Reihenfolge der im Spektrum auftretenden Kanten ergibt sich, dass diese mit

abnehmender Hauptquantenzahl n bei höheren Energien auftreten. K-Kanten sind somit die Absorptionskanten, für die jeweils am meisten Energie benötigt wird. Als Beispiel weist im Falle des in dieser Arbeit relevanten Elements Eisen die K-Kante nach NIST eine Energie von $E_{\text{Fe-K}} = 7125,87 \text{ eV} \pm 0,13 \text{ eV}$ (experimentell (kombiniert): $E = 7110,86 \text{ eV} \pm 0,4 \text{ eV}$) auf, während die L-Absorptionskanten bereits bei $E_{\text{Fe-L1}} = 859,8 \text{ eV} \pm 0,48 \text{ eV}$ (experimentell (kombiniert): $E = 848,6 \text{ eV} \pm 2,0 \text{ eV}$), $E_{\text{Fe-L2}} = 736,35 \text{ eV} \pm 0,34 \text{ eV}$ (experimentell (kombiniert): $E = 719,8 \text{ eV} \pm 0,39 \text{ eV}$) und $E_{\text{Fe-L3}} = 722,74 \text{ eV} \pm 0,31 \text{ eV}$ (experimentell (kombiniert): $E = 706,86 \text{ eV} \pm 0,14 \text{ eV}$) liegen [23]. An dieser Stelle sei auch auf die Abhängigkeit des Schwächungskoeffizienten von der Ordnungszahl, also $\mu(Z)$ hingewiesen. Für diesen Zusammenhang gilt zum einen, dass die allgemeine Absorption mit steigendem Z zunimmt (schwerere Elemente absorbieren Röntgenstrahlung stärker als leichtere) und zum anderen, dass sich die Lagen der Absorptionskanten ebenfalls mit steigendem Z im Einklang mit der zunehmenden effektiven Kernladung zu höheren Energiewerten verschieben (bei K-Kanten liegt eine genäherte $Z^{2,16}$ -Abhängigkeit vor [27]). Außerdem muss bedacht werden, dass auch die Zahl bzw. Art der auftretenden Kanten abhängig von der Ordnungszahl ist. Ein Element mit $n = 2$ (z.B. Kohlenstoff) kann nur die L- und bei höheren Energien die K-Kante aufweisen, während die M-Kante aufgrund der Nichtbesetzung dieser höheren Energielevel nicht auftritt. So sind Lage, Anzahl und Ausprägung der Kanten also elementspezifisch. [6 - 7], [23 - 27], [58], [61 - 62]

Aus dieser beschriebenen Abhängigkeit des Schwächungskoeffizienten von der Energie und der Ordnungszahl als $\mu(Z, E)$ resultiert die Funktion der Röntgenabsorptionsspektroskopie zum Zwecke der Elementanalytik.

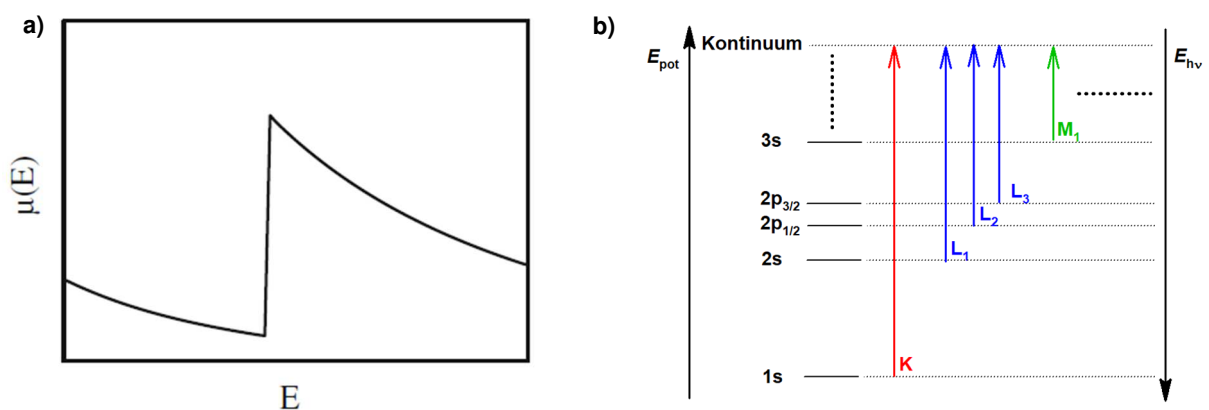


Abb. 2: Röntgenabsorption – a) Schwächungskoeffizient μ in Abhängigkeit von der Energie E (aus: [25]), b) Energieniveau-Schema der Röntgenabsorptionskanten (Übergänge sind den jeweiligen kernnahen Orbitalen zugeordnet; die benötigte Energie der Röntgenstrahlung zur Anregung der Elektronen steigt, je näher diese am Kern sind, sprich je geringer deren potentielle Energie ist).

Im Detail zeigen aber höher aufgelöste Röntgenabsorptionsspektren, sofern keine isolierten Atome (theoretisch) vorliegen, eine ausgeprägte Feinstruktur (*X-ray absorption fine structure*,

XAFS) in Bereichen direkt vor der Absorptionskante und in ausgedehnter, allerdings mit steigender Energie abnehmender (gedämpfter) Form hinter der Kante (vgl. Abb. 3). Hierbei sei zunächst hervorgehoben, dass die Definition der Absorptionskante bzw. deren Lage nicht ganz einheitlich ist. Zumeist wird die exakte Kantenposition als das Maximum der ersten Ableitung der Funktion $\mu(E)_Z$ (siehe Formel (8)), sprich der Wendepunkt der Kante oder auch die Hälfte des Kantensprunges angegeben [24], [27]. Allerdings wird auch oftmals das Maximum der Kante (Bereich mit maximaler Extinktion/ Schwächung) mit teilweise ausgeprägten einzelnen lokalen Maxima (lokale Peaks, *white lines*) als sog. prinzipielles Maximum (*principal maximum*) miteinbezogen [23]. Ferner werden die einzelnen Regionen des Spektrums, bzw. die darin auftretenden Feinstrukturen in die Teilbereiche Vorkante (*pre-edge*), XANES (*X-ray absorption near edge structure*, Nahkantenbereich) und EXAFS (*Extended x-ray absorption fine structure*) unterteilt, was in Abb. 3 im Überblick dargestellt ist. Dabei sind auch hier die Grenzen nicht eindeutig definiert und können als fließend bezeichnet werden. VAN BOKHOVEN et al. 2016 [24] beziehen die Vorkanten-Region und die Absorptionskante selber noch mit in den XANES-Bereich ein und geben an, dass sich dieser über einen Energiebereich mit $\Delta E = 50 - 100$ eV (angefangen bei der Vorkante) erstreckt. Danach setzt hier EXAFS ein, dessen Bereich sich bis zu $\Delta E = 1$ keV = 1000 eV erstrecken kann. STÖHR 1992 [26] hingegen beschreibt, dass XANES bereits bei $\Delta E \approx 30 - 50$ eV (angefangen ab der Kante) fließend in EXAFS übergeht und steht damit im Einklang zu SCHNOHR et al. 2015 [25] mit der Angabe $\Delta E = 30$ eV (Differenz Ende XANES-Bereich zu Kante). Da weitere Quellen die Grenzen und Einteilung wieder etwas anders setzen, kann zusammengefasst werden, dass der XANES-Bereich sich bis zu maximal 100 eV hinter der Kante erstreckt und in diesen die Kante selber sowie ggf. die Vorkante mit einbezogen werden kann. Darüber hinaus wird von EXAFS gesprochen. Wird also XANES-Spektroskopie bzw. Röntgen-Nahkanten-Absorptionsspektroskopie betrieben, werden dabei vereinfacht ausgedrückt die Feinstrukturen des Spektrums in der näheren Umgebung der jeweiligen Absorptionskante näher untersucht, wohingegen die EXAFS-Spektroskopie die detaillierte Betrachtung der von der Kante entfernteren und gedämpfteren Strukturen darstellt. Ebenfalls finden sich manchmal die Bezeichnungen NEXAFS (*Near edge x-ray absorption fine structure*) und SEXAFS (*Surface extended x-ray absorption fine structure*). Dabei ist unter SEXAFS eine EXAFS zu verstehen, die sich auf Oberflächen einer Probe bezieht (SEXAFS-Spektroskopie für Oberflächenanalytik). Der Begriff NEXAFS hingegen wird entweder synonym für XANES gebraucht [25] oder meint Grenzfälle der XANES, in denen ebenfalls Oberflächen und/ oder vor allem Substanzen bestehend aus leichten Elementen (z.B. rein organische Substanzen) mit dementsprechend niederenergetischer Röntgenstrahlung (weiche Röntgenstrahlung im unteren keV-Bereich) untersucht werden [26 - 27]. Grundsätzlich resultieren die Einteilungen der XAFS-Spektren aus den in den Bereichen jeweils primär vorliegenden detaillierten Wechselwirkungsprinzipien, welche die Feinstrukturen hervorrufen und ferner auch auf

den daraus herauszulesenden Eigenschaften der Probe/ Information über die Probe. Zur Erklärung der Wechselwirkungsprinzipien im Detail muss bedacht werden, dass es sich um ein ausgeprägt quantenmechanisches Problem handelt, zu dem es unterschiedliche Theorien und Herangehensweisen gibt. An dieser Stelle sei auf die dazugehörige Fachliteratur verwiesen. Dennoch sollen im Folgenden vor allem für den in dieser Arbeit primär im Fokus stehenden XANES-Bereich zumindest die wesentlichen Grundprinzipien skizziert werden. [23 - 28], [62]

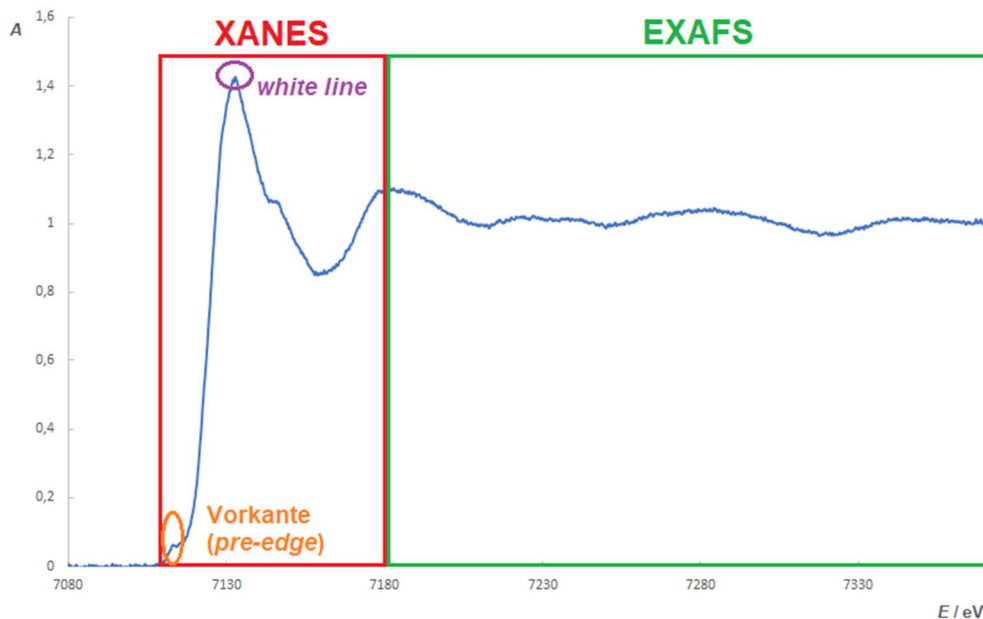


Abb. 3: Feinstrukturen der Röntgenabsorption am Beispiel eines (normierten) XAFS-Spektrums von Eisen(III)-oxid im Bereich der Eisen-K-Kante – Aufgetragen ist die Extinktion E bzw. hier aus Gründen der Eindeutigkeit als dekadische Absorbanz A bezeichnet in Abhängigkeit von der Energie E . Die einzelnen XAFS-Regionen sind farblich gekennzeichnet.

Da es bei XAFS grundsätzlich um Wechselwirkung von elektromagnetischer Strahlung mit Atomen bzw. Molekülen geht, kann quantenmechanisch gesagt werden, dass sich durch diese Wechselwirkung mit der Elektronenhülle der Zustand der betroffenen Atome/ Moleküle (und demnach auch der makroskopischen Materie) ändert. Dabei gilt zunächst der allgemeine quantenmechanische Ansatz zur Beschreibung des Atombaus und des Verhältnisses zwischen Kern und Elektronenhülle, dass die sich in Bereichen um den Atomkern aufhaltenden Elektronen als stehende, sprich stationäre Wellen betrachtet werden. Für diese Wellen gilt die zeitunabhängige SCHRÖDINGER-Gleichung mit der Wellenfunktion (bzw. den Wellenfunktionen) $\Psi(x, y, z)$ (12) – (13).

Allgemein:

$$E\Psi(x, y, z) = \hat{H}\Psi(x, y, z) = \hat{T}\Psi(x, y, z) + \hat{V}\Psi(x, y, z) \quad (12)$$

Atom (Einelektronensystem, Wasserstoff-Atom):

$$E\Psi(x, y, z) = \hat{H}\Psi(x, y, z) = \hat{T}_{\text{Elektron}}\Psi(x, y, z) + \hat{V}_{\text{Elektron-Kern}}\Psi(x, y, z) \quad (13)$$

Hierbei steht der HAMILTON-Operator \hat{H} für die Gesamtenergie E des Systems und setzt sich im Regelfall aus den enthaltenen kinetischen (\hat{T}) und potentiellen (\hat{V}) Energiebeiträgen zusammen. Dabei stellt sich die Energie als Eigenwert bzw. Eigenwerte der Gleichung dar, wobei die Gleichung nur für bestimmte Eigenwerte lösbar ist. Die dazugehörigen Lösungsfunktionen Ψ sind dann die Eigenfunktionen zum definierten Operator \hat{H} . Aus diesen Zusammenhängen resultiert die Quantelung der Energie (Quantenzahlen). Ferner sei die BORN'sche Interpretation erwähnt, nach der Ψ^2 ($\Psi\Psi^*$) bezogen auf ein Volumenelement dV die Aufenthaltswahrscheinlichkeit angibt und demnach die durch die Quantenzahlen definierten Elektronenorbitale die wahrscheinlichsten Aufenthaltsbereiche der Elektronen darstellen. Ebenfalls lässt sich (12) auf mehrelektronische Atome (14) und auch Moleküle (15) anwenden, wobei hier repulsive Potentiale und voneinander unabhängige Bewegungen berücksichtigt werden müssen. Dies führt dazu, dass diese Gleichungen nur noch approximiert gelöst werden können.

$$E\Psi = \hat{H}\Psi = \hat{T}_{\text{Elektronen}}\Psi + \hat{V}_{\text{Elektronen-Elektronen}}\Psi + \hat{V}_{\text{Elektronen-Kern}}\Psi \quad (14)$$

$$E\Psi = \hat{H}\Psi = \hat{T}_{\text{Kerne}}\Psi + \hat{T}_{\text{Elektronen}}\Psi + \hat{V}_{\text{Kerne-Kerne}}\Psi + \hat{V}_{\text{Elektronen-Elektronen}}\Psi + \hat{V}_{\text{Elektronen-Kerne}}\Psi \quad (15)$$

Im Falle der Wechselwirkung mit elektromagnetischem Licht gilt, dass auf diese stationären, explizit zeitunabhängigen Zustände eine zeitabhängige Störung einwirkt. Somit können die zeitabhängige Schrödinger-Gleichung und Störungstheorie mit dem Störungsoperator $\hat{H}(t)$, der die Wechselwirkung(en) der Strahlung mit den gebundenen Elektronen beschreibt, angewendet werden.

$$E\Psi(x, y, z, t) = \hat{H}\Psi(x, y, z, t) \quad (15)$$

$$\hat{H} = \hat{H}_{\text{stationär}} + \hat{H}(t) \quad (16)$$

Bezogen auf die Wellenfunktion kann also gesagt werden, dass diese zeitabhängig von einem Ausgangszustand Ψ_i in einen Endzustand Ψ_f übergeht. Bei XANES gilt, dass im Vorkanten- und Kantenbereich innere Elektronen zunächst in noch gerade gebundene höhere energetische Zustände überführt werden. Daher setzt sich im Bereich der Vorkante und speziell der

Kante der Störungsoperator hauptsächlich aus einem Dipol-Term zusammen, wobei untergeordnet auch ein Quadrupol-Term berücksichtigt werden kann. Demnach stellen die elektronischen Übergänge durch Wechselwirkung mit der Röntgenstrahlung in diesem Bereich hauptsächlich Dipol-Übergänge dar und sind daher analog zu den Wechselwirkungen mit Licht im UV-Vis-Bereich und den Übergängen äußerer Elektronen zu betrachten. Es gilt, dass die Übergangswahrscheinlichkeit (FERMI's „Goldene Regel“) zwischen zwei Zuständen nicht nur durch das einfach PLANCK-/ KIRCHOFF-Gesetz der Absorption (10) definiert ist, sondern stark vom Übergangsdipolmoment zwischen Anfangs- und Endzustand μ_{fi} abhängt. Für μ_{fi} gilt also (17):

$$\mu_{fi} = \int \Psi_f^* \hat{\mu} \Psi_i d\tau = \langle f | \hat{\mu} | i \rangle \quad (17)$$

Hieraus kann abgeleitet werden, dass die Wahrscheinlichkeit für einen elektrischen Dipol-Übergang (E1) zwischen zwei Zuständen nur dann ungleich null sein kann, wenn sich das Dipolmoment ändert, also $\Delta\mu \neq 0$ gilt. Diese essentielle Auswahlregel für die Wechselwirkung mit elektromagnetischer Strahlung in Form von Dipol-Übergängen kann als Basis für die Herleitung der speziellen Auswahlregeln für E1-Elektronenübergänge (bzw. Termübergänge) genutzt werden. Es gilt dabei, dass die Übergangswahrscheinlichkeit und demnach auch die Absorptionsintensität (für Emission aber analog) steigt, je mehr der (speziellen) Auswahlregeln bei dem (potentiellen) Übergang zwischen den Zuständen eingehalten werden. Ähnliche Auswahlregeln können auch aus ähnlichen Überlegungen für andere magnetische oder auch Multipol-Übergänge wie z.B. auch die für XANES im Vorkantenbereich teilweise relevanten elektrischen Quadrupol-Übergänge (E2) abgeleitet werden. Tab. 2 stellt die speziellen Auswahlregeln für die elektrischen Dipol- (E1) und Quadrupolübergänge (E2) dar. [6], [23 - 27], [58 - 59], [61], [63 - 64]

Tab. 2: Spezielle Auswahlregeln für elektrische Dipol- (E1) und Quadrupol-Übergänge (E2) bezogen auf Gesamtzustände. Hinsichtlich Gesamtdrehimpuls J und Bahndrehimpuls L sei angemerkt, dass im Falle von Molekülen die jeweiligen Projektionen betrachtet werden. [6], [58 - 59], [61], [63]

Parameter	Elektr. Dipolübergang (E1)	Elektr. Quadrupolübergang (E2)
Gesamtdrehimpuls J (Projektion Ω)	$\Delta J = 0, \pm 1$ ($\Delta\Omega = 0, \pm 1$)	$\Delta J = 0, \pm 1, \pm 2$ ($\Delta\Omega = 0, \pm 1, \pm 2$)
Bahndrehimpuls L (Projektion Λ)	$\Delta L = 0, \pm 1$ ($\Delta\Lambda = 0, \pm 1$)	$\Delta L = 0, \pm 1, \pm 2$ ($\Delta\Lambda = 0, \pm 1, \pm 2$)
Parität π	$\Delta\pi$: ja (LAPORTE-Regel)	$\Delta\pi$: nein
Spinmultiplizität S	$\Delta S = 0$	$\Delta S = 0$

Mithilfe dieser Auswahlregeln lassen sich die im XANES auftretenden Vorkanten- und Kantenphänomene, also die Anregungen kernnaher Elektronen in noch gebundene Zustände

erklären. So gilt in Bezug auf K-Kanten (vgl. Abb. 4a), dass hier Elektronen durch Interferenz mit der Röntgenstrahlung aus dem 1s-Orbital in unbesetzte energetisch höher bzw. nah am Kontinuum liegende p-Orbitale (bzw. p-Zustände) in Form von E1-Übergängen angehoben werden. Energetisch niedrigere und somit im Vorkantenbereich auftretende E1-Übergänge von s-Orbitalen in d-Orbitale, f-Orbitale oder auch höhere s-Orbitale sind im Regelfall nach den Auswahlregeln vor allem hinsichtlich der Symmetrie/ Parität verboten, sodass diese nur eine geringe Wahrscheinlichkeit aufweisen und nicht auftreten. Ausnahmen bilden Moleküle, in denen die d-Orbitale Vakanz aufweisen und vor allem die (Inversions-)Symmetrie gebrochen ist (tetraedrische Koordination). Außerdem kann es bei Vakanz in den d-Orbitalen in Kombination mit nicht vollständig ausgeprägter zentrosymmetrischer Koordination des absorbierenden Atoms zu erlaubten E2-Übergängen vom 1s-Orbital in d-Orbitale kommen, die allerdings dennoch aufgrund der allgemein geringeren Wahrscheinlichkeit und somit geringeren Beitrags zum Störungsoperator schwächer ausgeprägt sind (Vorkante zeigt geringere Extinktion als Kante selber). Hieraus ist bereits ersichtlich, dass die Übergänge in d-Orbitale und das Auftreten von Vorkanten explizit bei den d-Elementen von Bedeutung sind. Solche Vorkantenstrukturen sind auch für die vorliegende Arbeit relevant, da mit dem Element Eisen und dessen Verbindungen gearbeitet wurde. Ähnliche Überlegungen können für die Bereiche anderer Kanten gemacht werden (L₁-Kante: E1-Übergang von 2s-Elektronen in p-Orbitale, L₂- und L₃-Kante: E1-Übergänge von 2p-Elektronen in d-Orbitale oder s-Orbitale etc.), was allerdings an dieser Stelle nicht näher erläutert werden soll, da in der Arbeit ausschließlich K-Kanten bzw. explizit die K-Kante des Eisens bei $E_{\text{Fe-K}} \approx 7,1$ keV (vgl. Abb. 4a) von Bedeutung war. An dieser Stelle soll ebenfalls angemerkt werden, dass die Übergänge bei XAS zwar häufig vereinfacht mit Atomorbitalen erklärt werden, streng genommen aber, sobald keine isolierten sondern gebundene Atome vorliegen, mit Molekülorbitalen oder auch mit Bändern (bei Festkörpern) gearbeitet werden muss. Hier besteht eine Analogie zu der Betrachtung des UV-Vis-Absorptionsverhaltens bei Komplexverbindungen, in welcher vielfach durch Anwendung der Kristallfeld-/ Ligandenfeldtheorie auch vereinfacht mit (aufgespaltenen) Atomorbitalen des Zentralteilchens statt Molekülorbitalen gearbeitet wird (vgl. Kap. 2.4.2). [23 - 27], [62]

Mithilfe der bis hierhin dargestellten Überlegungen können der Vorkanten- und direkte Kantenbereich der XAFS beschrieben werden. Um die oszillierenden Strukturmerkmale sowohl direkt hinter der Kante (also noch im XANES-Bereich) als auch im entfernteren Bereich (EXAFS) erklären zu können, müssen weitere Aspekte bedacht werden, die das Absorptionsverhalten zusätzlich beeinflussen (modulieren), die aber aufgrund ihrer Komplexität hier nur phänomenologisch beschrieben werden sollen. Zunächst gilt, dass bei Überschreiten der Absorptionskante die Energie der Röntgenstrahlung ausreichend ist, um die inneren Elektronen über die noch gerade gebundenen Zustände hinweg in (praktisch) ungebundene Zustände,

das Kontinuum anzuregen. Hierfür gilt der bereits beschriebene Zusammenhang des photoelektrischen Effektes (11). Das dabei austretende Photoelektron kann als Photoelektronenwelle an den Nachbaratomen des Absorbers elastisch gestreut werden (vgl. Abb. 4a und 4b). Dabei tritt zum einen Einfachstreuung und zum anderen Mehrfachstreuung (gestreute Welle wird an einem weiteren Atom erneut gestreut) auf, was in Abb. 4b schematisch dargestellt ist. So treten die ausgehenden und gestreuten Wellen in eine von der Photoelektronenenergie sowie der (direkten) Umgebung des Absorbers abhängigen Interferenz miteinander (bzw. gestreute Photoelektronenwelle interferiert mit sich selbst), was wiederum die Absorptionseigenschaften (Absorptionswahrscheinlichkeit) des Absorberatoms beeinflusst. Im Hinblick auf die quantenmechanischen Überlegungen zu den Übergängen im Vorkanten- und Kantenbereich kann also vereinfacht gesagt werden, dass der Endzustand bzw. die finale Wellenfunktion Ψ_f nun zusätzlich durch eine Störung in Form dieser Streu- und Interferenzprozesse beeinflusst wird. Hierbei gilt, dass konstruktive Interferenzen zu einer Erhöhung der Absorptionswahrscheinlichkeit und destruktive Interferenzen zu einer Erniedrigung dieser führen. Hervorzuheben ist, dass im XANES-Bereich hauptsächlich die Mehrfachstreuung entscheidend und im EXAFS-Bereich die Einfachstreuung dominant ist. Dabei muss bedacht werden, dass die EXAFS-Streuphänomene und somit die angeregten Zustände theoretisch (und auch in der Datenanalyse, Fitten der Messwerte) leichter zu beschreiben sind, da hier durch größere Entfernung von der Absorptionskante von einem vollständigen Kontinuumszustand des Photoelektrons ausgegangen werden kann und keine elektronischen Übergänge in noch gerade gebundene Zustände die oszillierende Feinstruktur überdecken oder zumindest mit beeinflussen können. [23 - 27]

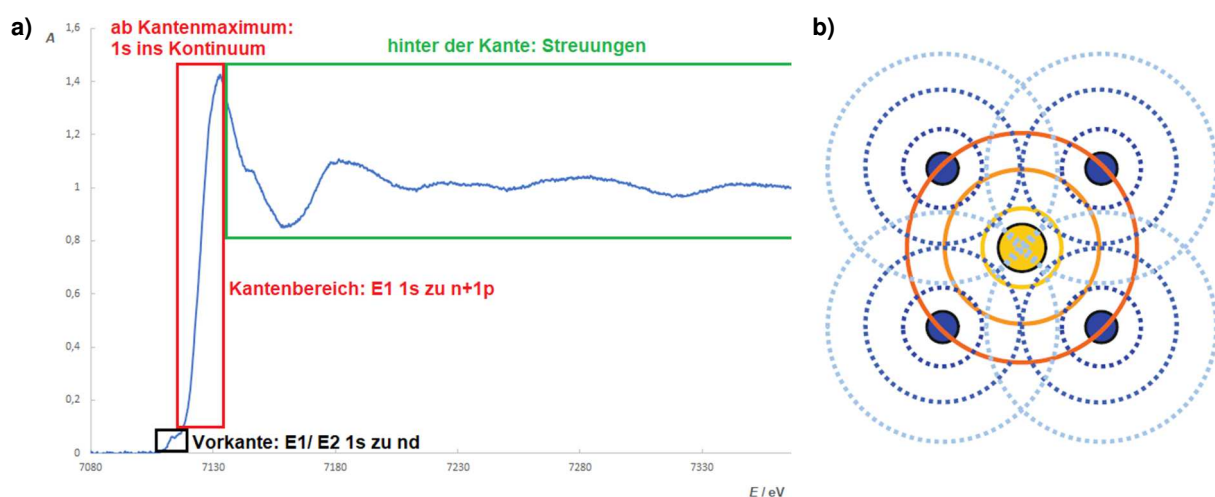


Abb. 4: Quantenmechanische Ursachen der XAFS – a) Den jeweiligen Spektrenstrukturen zugeordnete dominierende Wechselwirkungsprinzipien am Beispiel eines normierten XAFS-Spektrum des Eisen(III)-oxids im Bereich der Eisen-K-Kante, b) Streuungen (blau-punktiert) der vom Absorberatom (gelb) ausgehenden Photoelektronenwelle (orange) an Nachbaratomen (blau) und Interferenzen (aus: [25]).

2.1.3 Anwendungen der XAFS – Auswertung und Informationsgehalt der Spektren

Aufgrund der unterschiedlichen primär das Spektrum beeinflussenden Faktoren und die damit zusammenhängenden abweichenden theoretischen Beschreibungen der Spektrenbereiche ist zunächst hervorzuheben, dass im Regelfall der XANES- (mit Vorkante und Kante) und EXAFS-Bereich zunächst getrennt voneinander analysiert werden. Diese getrennte Beschreibung hängt auch mit der gegenseitigen Ergänzung und nur teilweise Überschneidung der aus den Spektren zu erhaltenen Substanz-/ Absorbereigenschaften zusammen. Beiden Analyseansätzen gemein ist allerdings, dass an erster Stelle eine Energiekalibrierung erfolgt, die zumeist auf einer vorhergehenden Messung eines reinen Elements/ Metalls (oftmals in Form einer Metallfolie) und der damit zusammenhängenden genau bekannten Kantenlage (aus Referenzmessungen oder aus Datenbanken) basiert. Im Falle der in dieser Arbeit besonders im Fokus stehenden XANES-Spektroskopie besteht die nachfolgende Analyse dann zumeist aus einer Normierung des Spektrums. Dies dient dazu Untergrundeinflüsse zu minimieren, mit der jeweiligen Massenbelegung (oder Konzentration) zusammenhängende Extinktionsunterschiede zu entfernen (Extinktions- bzw. Schwächungsbereiche liegen dann bei $E_{\text{norm.}} \approx 0 - 1$ bzw. $\mu_{\text{norm.}} \approx 0 - 1$) und so die Vergleichbarkeit mit Referenzspektren zu gewährleisten, da die Analyse von Proben über XAS im XANES-Bereich oftmals auf einem solchen Vergleich mit Referenzspektren fußt (zur Identifizierung von Substanzen, Verhältnisquantifizierung verschiedener Spezies in Mischungen oder auch zur Aufklärung ähnlicher struktureller Eigenschaften).

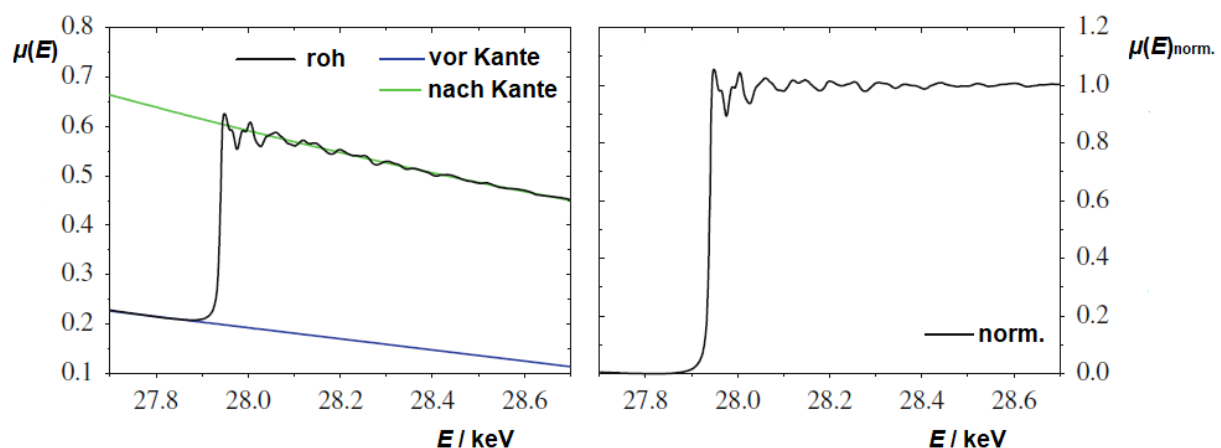


Abb. 5: Graphische Veranschaulichung der Normierung eines XAFS-Spektrums – der Verlauf des Rohspektrums (links) vor und hinter der Kante wird durch definierte Funktionstypen approximiert (im Beispiel durch einen linearen Funktionsverlauf vor und einen quadratischen Verlauf hinter der Kante). Nach Formel (18) wird so das normierte Spektrum (rechts) erhalten. (aus: [25], übersetzt).

Die Normierung erfolgt hierbei durch eine Anpassung des Spektrumverlaufes vor und hinter der Kante durch definierte Funktionstypen/ Polynome. Teilweise wird hierfür wie in Abb. 5 zu sehen einfach eine lineare Funktion für den Vorkantenbereich und eine quadratische Funktion

in der Region hinter der Kante genutzt [25] oder aber auch komplexer eine Exponentialfunktion (Anpassung über Methode der kleinsten Fehlerquadrate) im Einklang mit der allgemeinen, für isolierte Atome streng gültigen Abhängigkeit des Schwächungskoeffizienten von der Energie (s. Formel (9)) für beide Bereiche verwendet [27]. Die normierte Extinktion $E_{\text{norm.}}$ (bzw. analog $\mu_{\text{norm.}}$) und daher das normierte Spektrum ergibt sich dann durch eine Differenzbildung nach (18).

$$E_{\text{norm.}} = \frac{E - E_{\text{approx. Vorkante}}}{E_{\text{approx. Nachkante}} - E_{\text{approx. Vorkante}}} \quad (18)$$

Im Falle der EXAFS-Spektroskopie hingegen wird die Feinstruktur vom Absorptionshintergrund (Vorkante und Kante) getrennt, da hier besonders die sich weit über den direkten Kantenbereich hinaus erstreckenden und stetig abnehmenden Oszillationen aufgelöst betrachtet werden. So wird hier die Feinstruktur in Form einer isolierten Funktion $\chi(k)$ erhalten, wobei k die Photoelektronenwellenzahl ist. Aufgrund dieser detaillierten Untersuchung der (gedämpften) Feinstrukturen sind die Anforderungen an das Spektrum besonders hinsichtlich des benötigten Signal-zu-Rausch-Verhältnisses (*signal-to-noise*, S/N) im Vergleich zur Analyse des XANES-Bereich grundsätzlich hoch bzw. höher (für EXAFS optimal: S/N > 1000 [23]). Um auch im XANES Feinstrukturen darstellen und den Bereich detaillierten auswerten zu können, werden zwar analog zu EXAFS hohe S/N-Verhältnisse benötigt, allerdings können einfache Informationen wie Kantenlage oder Vorkanten auch bereits aus einem Spektrum geringerer Qualität (bezogen auf das S/N-Verhältnis, sprich höheres Rauschen) abgelesen werden. Die EXAFS-Region hingegen ist bei zu ausgeprägtem Rauschen praktisch gar nicht zugänglich. Die Auflösung betreffend gelten wiederum umgekehrte Verhältnisse, denn die detaillierte Darstellung von Vorkanten- und Kantenstrukturen erfordert eine sehr hohe Auflösung, während die EXAFS-Region auch mit im Vergleich eher moderater Auflösung erfasst werden kann. Allerdings gilt auch hier, dass Informationen wie Kantenlage oder das Auftreten von Vorkanten ggf. auch aus einem XANES-Spektrum geringerer Qualität (bezogen auf die Auflösung) entnommen werden können. [23], [25], [27]

Mithilfe der XANES- und EXAFS-Spektren kann nun eine Vielzahl an verschiedenen analytischen Informationen erhalten werden, was dazu führt, dass die XAS sehr große Anwendungsmöglichkeiten zur Analyse von Proben hat. Grundsätzlich kann hierbei gesagt werden, dass mithilfe der hochaufgelösten XAS zum einen qualitative und quantitative Elementanalytik und zum anderen vor allem auch Speziationsanalytik zugänglich ist. Innerhalb dieser Speziationsanalytik können die Oxidationsstufen und Elektronenkonfigurationen, Koordinationen (Koordinationenzahl und Polyeder) und Bindungssituationen (Bindungslängen, -art, -winkel, -partner) eines Absorberatoms als Strukturaufklärung oder durch Vergleich mit Referenzspektren als

Identifizierung bestimmt werden. Hierbei sei allerdings angemerkt, dass die aus den XAS-Spektren erhaltenen Informationen (u.a. aufgrund der begrenzten mittleren freien Weglänge der Photoelektronenwellen) eher der Nahordnung einer Substanz, also der näheren chemischen Umgebung des Absorberatoms ($d \approx 10 - 15 \text{ \AA}$ [27]) entsprechen und nicht wie bei der Röntgendiffraktometrie (XRD) die vollständige Fernordnung eines kristallinen Festkörpers widerspiegeln. Dennoch sind mit XAS in begrenztem Umfang Aussagen zur Kristallinität und Partikelgröße möglich, da die oszillierenden Feinstrukturen in weniger geordneten Strukturen schwächer ausgeprägt sind. Dadurch, dass XAS aber eher die Nahordnung in einer Substanz erfasst, kann diese Spektroskopie nicht nur als Festkörperanalytik, sondern auch zur Untersuchung von Flüssigkeiten und Gasen eingesetzt werden. Außerdem sei hervorgehoben, dass auch quantitative Speziationsanalytik, z.B. in Form einer Verhältnisquantifizierung mittels Linearkombinationen von Reinsubstanzspektren möglich ist. [23 - 25], [27]

Für die erwähnten zugängigen Informationen muss dabei entweder hauptsächlich auf eine Analyse des XANES-, des EXAFS-Bereiches oder aber aufgrund der Informationsüberschneidung/ -ergänzung ggf. auch auf beide zurückgegriffen werden. Im Folgenden soll ein Überblick über die aus XANES- und EXAFS-Bereich zugängigen speziationsanalytischen Daten gegeben werden. Diese Aussagen sind dabei stets im Zusammenhang mit den in 2.1.1 in den jeweiligen Bereichen des Spektrums vorherrschenden Wechselwirkungsprinzipien zurückzuführen.

XANES (mit Vorkante und Kante):

- Elementspezifität über Kantenlage allgemein
- Oxidationsstufe/ Ladung über kleinere Kantenverschiebungen (einige eV), aufgrund veränderten Potentials (Anziehung der Elektronen durch die effektive Kernladung) → sog. direkte Beziehung zwischen Oxidationsstufe/ Ladung und Kantenlage; auch Vorkante kann bei d-Elementen Auskunft über Oxidationsstufe geben.
- Bindungslängen zu nächsten Nachbarn über ausgeprägtere Kantenverschiebungen, wobei Bindungslänge in gewisser Weise mit der Oxidationsstufe/ Ladung zusammenhängt (sog. indirekte Beziehung zwischen Oxidationsstufe und Kantenlage)
- Bindungsart
- Elektronische und ggf. magnetische Struktur, Orbitalbesetzungen (Valenzen) vor allem durch Vorkanten (E1- oder häufiger E2-Übergänge) aber auch durch Kante selber (da hier ja letztendlich Endzustände in Form von p-Orbitalen bei K-Kanten, in Form von p- oder d- und s-Orbitalen bei L-Kanten etc. erhalten werden)

- Anzahl der Bindungspartner, Koordinationszahl und Symmetrie/ Geometrie (Koordinationspolyeder) und Bindungswinkel u.a. über Vorkantenbereich (vor allem Symmetrie und auch Koordinationspolyeder) und über XANES-Oszillationen hinter der Kante (Mehrfachstreuungen)
- Kristallinität und Partikelgröße über XANES-Oszillationen, da die Streuung bei kristallinen und größeren Partikeln ausgeprägter ist

EXAFS:

- Elementspezifität, da die Oszillationen bei leichteren Elementen schneller abklingen
- Direkte Atomanordnung um Absorber herum (durch Einfachstreuung), d.h. Koordination, Abstände/ Bindungslängen und auch die Art der Nachbarn (elementspezifische Streueigenschaften)

Diese große Vielfalt an möglichen zugängigen Probeninformationen, die Zugehörigkeit der XAFS zu den zerstörungsfreien Analysetechniken und auch die Möglichkeiten unter besonderen Modifikationen unter erhöhter Geschwindigkeit (*Quick XAFS* oder *dispersive XAFS*) oder zeitabhängig (zeitaufgelöste XAFS) zu messen führen dazu, dass mittels XAFS in den unterschiedlichsten Wissenschaften chemische (Strukturaufklärung, Substanzidentifizierung/-quantifizierung), biologische/ medizinische (Untersuchung von Metalloproteinen und -enzymen), physikalische (atomphysikalische Aspekte), materialwissenschaftliche (Untersuchung von Halbleitern und deren Bandstrukturen) oder auch geowissenschaftliche (Mineralienidentifizierung, Strukturaufklärung) Fragestellungen beantwortet werden oder beantwortet werden können. [23 - 27]

2.1.4 Aufbau und Funktionsweise eines XAFS-Spektrometers

Hinsichtlich der experimentellen Durchführung eines XAFS-Experiments und somit des Aufbaus und Messprinzips eines XAFS-Spektrometers können die in Abb. 6 skizzierten drei verschiedenen Modi unterschieden werden. Zum einen der Transmissionsaufbau, welcher dem Prinzip nach genau dem unter Kap. 2.1.2 präsentierendem Modellexperiment (Probe direkt im Strahlengang) mit Anwendung des LAMBERT-BEER-Gesetzes entspricht und demnach die Absorption durch Messung der Intensität vor der Probe I_0 (mittels Ionisationskammer) und der nach dem Durchtritt durch die Probe abgeschwächten Intensität I_1 (ebenfalls mittels Ionisationskammer oder anderen Detektoren) misst. Da hier das Absorptionsverhalten durch unmittelbare Bestimmung der abgeschwächten Intensität gemessen wird, bezeichnet man diesen XAFS-Aufbau auch als direkte Methode (oder direkte Messung). Zum anderen gibt es die

beiden Aufbauten des Fluoreszenz- und des Elektronenausbeuten-Modus. Auch bei diesen wird die Ausgangsintensität I_1 vor der Wechselwirkung mit der Probe (auch hier mittels Ionisationskammer) ermittelt, allerdings wird die Absorption nicht direkt durch Messung einer abgeschwächten Intensität I_0 nach Proben-Transmission, sondern auf indirektem Wege über eine Detektion von Sekundärprozessen bestimmt. Im Falle des Fluoreszenz-Modus wird die im Rahmen der Relaxation nach Photoabsorption (vgl. Kap. 2.1.2) auftretende Röntgenfluoreszenz ausgenutzt. Dabei befinden sich wie für Fluoreszenzspektroskopie üblich Strahlengang und Detektor (meist Halbleiterdetektor) in einem 90° -Winkel (Probe also im 45° -Winkel im Strahlengang) und es wird die Fluoreszenzintensität I_F gemessen, welche mit der Absorption in Beziehung gesetzt wird (Zusammenhang besteht über die Fluoreszenzausbeute). Im Beispiel einer XAFS-Spektroskopie der K-Kante werden also die K_α - und K_β -Fluoreszenz-Linien gemessen, die mit der K-Absorptionskante im Zusammenhang stehen. Der Elektronenausbeute-Modus misst im hingegen die aus der Probe in Konkurrenz zur Röntgenfluoreszenz stehenden austretenden Elektronen (AUGER-Effekt) als I_E . Aufgrund der nur sehr geringen mittleren freien Weglänge der Elektronen an Luft, ist das Besondere an diesem Aufbau eine Platzierung der Probe direkt im Detektor (spezielle Detektoren nötig). Die gemessene Elektronenausbeute wird dann ähnlich zum Fluoreszenzmodus mit der Absorption in Beziehung gesetzt. [23 - 25], [27]

Allen drei XAFS-Messmodi gemein sind die hohen Anforderungen an die Qualität (hohe Brillanz und niedrige Divergenz der Strahlung), Quantität (hohe Intensität bzw. hoher Photonenfluss von $\Phi \geq 10^{10}$ Photonen $s^{-1}eV^{-1}$ [23]) sowie des zugängigen Energiebereiches der Röntgenstrahlung, an die spektrale Durchstimbarkeit und Auflösung (Halbwertsbreite $FWHM \leq 1$ eV [23]) und die Messbereiche (Messspots optimal im cm- bis μm -Bereich). Als Röntgenstrahlungsquelle dienen aus diesem Grunde im Regelfall Synchrotrons, bzw. explizit Elektronensynchrotron-Speicherringe. Das Prinzip hierbei ist, dass Elektronen, die beschleunigt werden elektromagnetische Strahlung emittieren. In einem Synchrotron handelt es sich um eine Beschleunigung sich bereits fortbewegender Elektronen (durch vorherige Linearbeschleuniger oder Mikrotrons und teilweise einem kleineren inneren Synchrotron auf bestimmte kinetische Sollenergie gebracht) in Form von einer Ablenkung in Magnetfeldern im Ultrahochvakuum, wodurch Geschwindigkeiten nahe der Lichtgeschwindigkeit c (hochrelativistische Elektronen) und sog. Betriebsenergien der Elektronen bis in den GeV-Bereich erreicht werden. Durch das mehrfache Ablenken bzw. das Aufeinanderfolgen von gekrümmten Strecken (Bereiche der Dipolmagnete) und geraden Strecken (ohne größere Abweichung von der linearen Flugbahn) werden die Elektronen bzw. gepulste Elektronengruppen (*bunches*, Abstand im ns-Bereich) so insgesamt auf eine Kreisbahn mit teilweise mehreren hundert Metern Umfang geführt. So wird bei jeder Ablenkung und Beschleunigung elektromagnetische Strahlung, sog.

Synchrotronstrahlung (*Synchrotron Radiation*, SR) sehr hoher Intensität und Brillanz sowie geringer Divergenz tangential zur Bewegungsrichtung in Form eines kontinuierlichen, nahezu alle Wellenlängenbereiche abdeckenden (Schwerpunkt wegen der hohen Geschwindigkeiten allerdings bei kürzeren Wellenlängen) Spektrums emittiert. Zusätzliche spezielle magnetische Bauteile auf den gerade Strecken (*insertion devices*) in Form von Wigglern oder/ und Undulatoren dienen dazu, die emittierte Strahlung besser auf die für die jeweiligen Experimente benötigten Spektralbereiche (vor-)anzupassen. Die emittierte, kontinuierliche Strahlung wird dann in sog. Strahlrohren (*beam lines*) monochromatisiert, fokussiert und den jeweiligen Experimenten zugeführt. Im Falle der XAFS-Strahlrohe erfolgt die Monochromatisierung scannend, also schrittweise (in 1eV-Stufen oder kleiner, abhängig davon wie groß der zu messende Bereich sein und ob XANES oder EXAFS betrachtet werden soll)¹, entweder durch Beugungsgitter (für weiche Röntgenstrahlung) oder aber vor allem durch Röntgenbeugung an hoch reinen und speziell an den Netzebenenachsen orientiert geschliffenen Silicium- oder seltener Germanium-Kristallen (ausgewählte Netzebenen liegen durch den Schliff hier parallel zur Oberfläche). Durch die Kombination von Synchrotronstrahlung und den hoch qualitativen Beugungskristallen sowie Fokussierungsmechanismen, können die erwähnten hohen Anforderungen an die Strahlung für XAFS-Experimente erfüllt werden. So werden z.B. für die Kombination von Synchrotronstrahlung und Silicium-Kristallen vom Typ Si(311) und Si(111) nach der Beugung (Monochromatisierung) Photonenflüsse von $\Phi \approx 10^9 \text{ Photonen s}^{-1} \text{ eV}^{-1} - 10^{14} \text{ Photonen s}^{-1} \text{ eV}^{-1}$ und bezogen auf eine Energie von $E = 10 \text{ keV}$ Auflösungen von $E/\Delta E \approx 6 \cdot 10^3$ für Si(311) und $E/\Delta E \approx 2 \cdot 10^4$ für Si(111) erreicht [27]. [6], [23 - 25], [27], [58 - 59], [62]

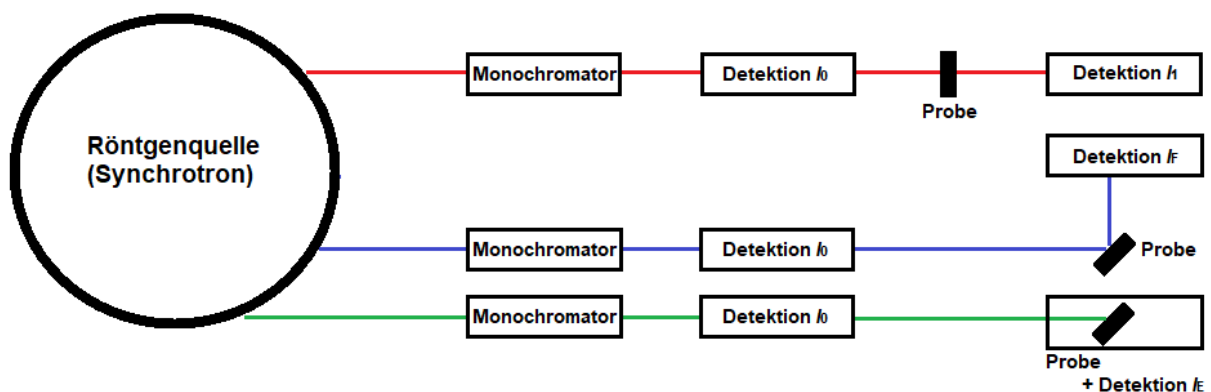


Abb. 6: Schematischer Aufbau der XAFS-Experimente mit Synchrotronstrahlung als Röntgenquelle. Es können der XAFS-Messmodus der Transmission (rot), Fluoreszenz (blau) und Elektronenausbeute (grün) unterschieden werden.

Die Wahl des benötigten XAFS-Messmodus richtet sich nach diversen Kriterien, von denen allerdings die Probeneigenschaften als wichtigster Punkt genannt werden können. Prinzipiell

¹ In Kombination u.a. mit dem insgesamt gemessenen Energie-Bereich und dem Messmodus ergeben sich so auch die typischen XAFS-Messzeiten im Bereich von Minuten bis hin zu Stunden.

kann XAFS-Spektroskopie wie bereits beschrieben an nahezu allen Proben in gasförmigem, flüssigem oder festem (ggf. auch amorphem) Zustand durchgeführt werden, was unter anderem mit der großen Vielfalt an Probenhalterungssystemen und Probenpräparationssystemen im Einklang steht. Da vor allem die Funktion als Festkörperspektroskopie weit verbreitet und in dieser Arbeit ausschließlich relevant war, soll nur auf XAFS an festen Proben eingegangen werden.

Transmissionsmodus:

XAFS-Spektroskopie in Transmissionsmodus bietet zunächst den Vorteil, dass die Absorption direkt gemessen wird und demnach die Auswertung verglichen mit den indirekten Messprinzipien einfacher ist. Allerdings sind die Anforderungen an die zu messende Probe sehr spezifisch und begrenzt. So sind hier aufgrund des LAMBERT-BEER-Gesetzes die Dicke x und die Konzentration c bzw. Massenbelegung Q unter Berücksichtigung des materialspezifischen Schwächungskoeffizienten μ oder Massenschwächungskoeffizienten μ_m entscheidend, die wie im Kapitel 2.1.2 beschrieben nach den Formeln (4) – (7) in Zusammenhang miteinander stehen. Optimal für die XAFS-Messungen sind hier eine Extinktionsdifferenz am elementspezifischen Kantensprung von $\Delta E = \Delta(\mu_m Q) \approx 1$ und eine Gesamtextinktion von $E = \mu_{m,ges} Q_{ges} < 3$. Daher dürfen die Proben im Transmissionsmodus nicht zu dick oder zu dünn sein (maximale oder optimale Dicke ist dabei abhängig vom Schwächungskoeffizienten des Materials) bzw. eine zu hohe/ zu geringe Konzentration oder Massenbelegung aufweisen. Somit ist zunächst eine Abschätzung der für die jeweiligen Proben bereits vorliegenden (wenn praktisch die Präparation bereits durchgeführt wurde oder gar keine erfolgen soll/ kann) oder idealerweise zu erreichenden (bevor die Präparation durchgeführt wird) Abschwächungen bzw. Extinktionen durchzuführen und, sofern nötig und möglich, die Probeneigenschaften ggf. anzupassen. Das Grundprinzip der Abschätzungen dabei ist zum einen die gemessene Gesamtextinktion E_{ges} bei jeweiliger Energie. So gilt für E_{ges} , dass sich dieses additiv aus den Extinktionsbeiträgen der einzelnen Probenkomponenten zusammensetzt (19) – (20), wobei die Schwächungskoeffizienten Tabellenwerken und Datenbanken (z.B. NIST [65]) entnommen werden können.

$$E_{ges} = (\sum \mu_i) x_{ges} \quad (19)$$

$$E_{ges} = \sum \mu_{m,i} Q_i \quad (20)$$

Das bedeutet, dass z.B. für eine reine Eisenfolie gegebener Dicke x sich die Gesamtextinktion nur aus dem Schwächungskoeffizienten des elementaren Eisens μ_{Fe} und der Dicke bzw. aus dem Massenschwächungskoeffizienten $\mu_{m, Fe}$ und der Massenbelegung Q_{Fe} ergeben würde. Liegt allerdings das Eisen im Gemisch mit Kohlenstoff (z.B. Roheisen) vor, so ergäbe sich E_{ges}

nach (20) aus den Werten $\mu_{m, Fe}$, $\mu_{m, C}$, Q_{Fe} und Q_C . Bei komplexeren Verbindungen kann analog vorgegangen werden. Wird reines Eisen(III)-oxid (Fe_2O_3) gemessen wären nur μ_{m, Fe_2O_3} und $Q_{Fe_2O_3}$ zu berücksichtigen, liegt aber Fe_2O_3 im Gemisch mit Siliciumdioxid (SiO_2) vor, dann müssen wieder μ_{m, Fe_2O_3} , μ_{m, SiO_2} , $Q_{Fe_2O_3}$ und Q_{SiO_2} bedacht werden. Hierbei sei im Einklang mit Kapitel 2.1.2 erneut angemerkt, dass streng genommen bereits μ_{m, Fe_2O_3} und μ_{m, SiO_2} zusammengesetzte Größen sind. So kann bereits Fe_2O_3 als Gemisch aus Eisen und Sauerstoff und SiO_2 als Silicium-Sauerstoff-Gemisch aufgefasst werden und die Absorptionen ergeben sich aus ähnlicher Aufsummierung und Gewichtung der jeweils Atomsorten spezifischen Schwächungskoeffizienten. Zum anderen kann der elementspezifische Kantensprung zum Abschätzen miteinbezogen werden. Dabei gilt, dass der Kantensprung idealerweise (also ohne Berücksichtigung von Interferenzen) ausschließlich durch die Absorption der Röntgenstrahlung durch die zu messende Spezies, im Beispiel des Fe_2O_3 - SiO_2 -Gemisches also nur durch das Fe_2O_3 bzw. streng genommen nur durch das Eisen im Fe_2O_3 hervorgerufen wird. Auch an dieser Stelle kann noch einmal entscheidend sein, dass bereits einfache binäre Verbindungen eigentlich gewichtet zusammengesetzte Absorptionen aufweisen, die Kante aber durch das jeweilige Element hervorgerufen wird. Ist also der Stoffmengen- oder Massenanteil des zu messenden Elements in einer Verbindung sehr niedrig, so wird auch der Kantensprung schwächer ausgeprägt sein. Demnach wird eine höhere Massenbelegung für die Verbindung benötigt, um die Anforderungen an den elementspezifischen Kantensprung (Extinktionssprung von 1) erfüllen zu können. Hierbei steigt dann allerdings auch gleichzeitig die Gesamtextinktion. Außerdem müssen die Proben grundsätzlich eine ausreichende Homogenität hinsichtlich Dicke, Konzentration und Massenbelegung haben, um über den Messspot einheitliche Parameter des LAMBERT-BEER-Gesetzes gewährleisten zu können. [23], [25], [27], [65]

Direkt zugänglich über die Transmissions-XAFS-Spektroskopie sind also zum einen dünne Probenfolien oder Dünnschliffe. Sollen partikuläre Feststoffe untersucht werden, so werden diese nach verschiedenen Methoden präpariert, wobei auch die zur Präparation verwendeten Materialien am Ende zur Gesamtabsorption beitragen. Deshalb sollte stets eine Blindprobe (Präparationsmaterialien ohne Probe bzw. Analyt) mitgemessen werden. Es kann unterschieden werden:

- Klebefilm-Methode: Probenpulver wird möglichst fein und homogen (ideale Annahme einer Monolage) auf adhäsiven Kunststofffilmen verteilt (Kunststoffe wie z.B. Kapton haben zumeist geringe Röntgenabsorption) und ggf. dann gestapelt.
- Füllstoff-/ Bindemittel-Methode: Probenpulver wird mit Füllstoffen oder Bindemitteln gemischt, die im relevanten Energiebereich geringe Röntgenabsorption aufweisen,

möglichst nicht mit der Probe reagieren und ferner nicht mit dem zum messenden Element verunreinigt sind (z.B. reines Graphit-Pulver oder organische Stoffe wie diverse Kohlenhydrate oder Wachse). Das Gemisch wird anschließend entweder direkt in einen Probenhalter gegeben oder zu einer Tablette gepresst (*Pellet*-Methode).

- Polymer-Methode (Farblack-Methode): Probenpulver wird in Polymer suspendiert, muss dabei aber vor Sedimentation geschützt werden.

Abschließend sei für partikuläre Proben hervorgehoben, dass die Partikelgröße aufgrund ihres Einflusses auf die Homogenität von großer Bedeutung ist. Es gilt, dass die Partikel im optimalen Fall kleiner als die Absorptionslänge sein sollte, also $d < \mu^1$. Daraus resultiert, dass die Partikel, je nach zu untersuchender Spezies bzw. Element, Größen im unteren μm -Bereich aufweisen sollten. [23], [25], [27]

Fluoreszenz-/ Elektronenausbeutemodus:

XAFS-Experimente im Fluoreszenzmodus bieten vor allem die Vorteile, dass die Probendicke kein limitierender Faktor mehr ist, in höherem Maße elementspezifische Spektren mit hoher Auflösung erhalten und ferner aufgrund der besseren Nachweisgrenzen auch sehr geringe Konzentrationen oder Massenbelegungen einer Spezies (bzw. einer Atomsorte) gemessen werden können. Da in Fluoreszenz also sowohl dickere und ggf. wenig präparierte Proben als auch solche, die bereits mit Transmission zugänglich wären, untersucht werden können, ergibt sich die große Anwendungsvielfalt dieser Messmethode. Die Anforderungen an die Partikelgrößen pulverförmiger Substanzen bleiben allerdings bestehen und außerdem müssen Selbstabsorptionseffekte sowie auch Informationstiefe (Eindringtiefe der einfallenden Röntgenstrahlung und Ausdringtiefe der Röntgenfluoreszenzstrahlung) bei der Auswertung berücksichtigt werden. Die Elektronenausbeute-XAFS wiederum bietet sich vor allem für eine noch ausgeprägtere oberflächensensitive Analytik an, da die detektierten Elektronen praktisch ausschließlich aus der Probenoberfläche stammen. [23], [25], [27], [66]

2.1.5 Entwicklung von Laboraufbauten für die XAFS-Spektroskopie – Herausforderungen und Lösungen

Wie in Kap. 2.1.3 beschrieben wird im Regelfall XAFS-Spektroskopie unter Ausnutzung von Synchrotronstrahlung durchgeführt und ist demnach in großem Umfang auf Synchrotronstrahlungsquellen (*Synchrotron Radiation Sources*, SRS) angewiesen. Da diese Quellen aber aufwendige und kostenintensive Großforschungsanlagen sind, ist ihre Stückzahl weltweit begrenzt. Über die Kontinente Amerika, Europa, Asien sowie Ozeanien sind nur etwas mehr als

60 SRS [23] (z.B. BESSY II in Berlin, PETRA III in Hamburg und der ESRF-Speicherring in Grenoble) verteilt und ferner existieren nur an einigen davon XAFS-Aufbauten (z.B. die *beamlines* ID24 der ESRF oder P64b am PETRA III). So ist die Stückzahl an XAFS-Strahlrohren auf ca. 25 Stück weltweit [27] beschränkt und die breiten Nutzungsmöglichkeiten und Tauglichkeit für die Routineanalytik (im Labor, in Verfahrensprozessen etc.) dieser sind stark begrenzt. Aus diesem Grund gibt es praktisch seit den 1980er Jahren [19] bereits stetig Bestrebungen, XAFS-Spektroskopie mittels Verwendung konventioneller Röntgenröhren als Labor-Aufbauten möglich und einem ausgedehnterem Anwenderkreis zugänglich zu machen. Dabei resultieren die Herausforderungen direkt aus den bereits beschriebenen (Kap. 2.1.3) hohen Anforderungen für XAFS-Spektroskopie und den besonderen Eigenschaften der Synchrotronstrahlung. Zum einen ist die in Form von charakteristischer Röntgenfluoreszenz und vor allem kontinuierlicher Bremsstrahlung emittierte Röntgenstrahlung der konventionellen Röntgenröhren von deutlich geringerem Photonfluss, höherer Divergenz und geringerer Brillanz. Zum anderen muss die Monochromatisierung als Konsens zwischen geforderter hoher Auflösung, Fokussierung und gleichzeitig aber noch ausreichendem Photonfluss (Effizienz) berücksichtigt werden.

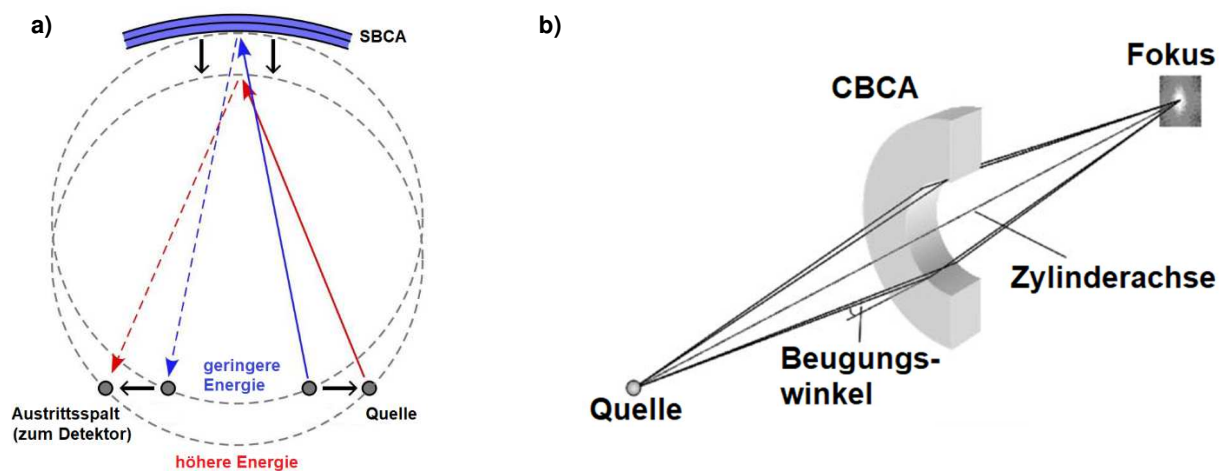


Abb. 7: Optiken der XAFS-Laboraufbauten im Vergleich – a) Optik der scannenden JOHANNSSON-Geometrie mit SBCAs als dispersierendes Element (für verschiedene Wellenlängen/ Energien muss die Geometrie der Optik angepasst werden) (aus: [20], übersetzt und ergänzt), b) Optik der dispersiven VON HÁMOS-Geometrie mit CBCAs als dispersierendes Element (simultane Messung bestimmter Energiebereiche möglich, ausgeprägte Fokussierung), die Detektoren bzw. deren Flächen (im Bild nicht dargestellt) befinden sich im klassischen Fall flach auf der Zylinderachse (aus: [56], übersetzt).

Die Ansätze, die zur Lösung dieser Problematiken genutzt werden und zu jeweils für bestimmte Bereiche (XANES oder EXAFS, messbare Energiebereiche allgemein, Probenarten etc.) nutzbaren und mitunter sogar kommerziell erhältlichen Labor-XAFS-Spektrometern führen, sind vielfältig. Im Wesentlichen unterscheiden sie sich zum einen in der Verwendung von unterschiedlichen Röntgenröhren (Hochleistungsröhren zur Erhöhung des Photonflusses)

und zum anderen in der Anwendung verschiedener Optiken (scannend oder nicht-scannend/dispersiv, Geometrie der Optik und Material des dispergierenden Elements). Der Aufbau im Transmissionsmodus hingegen ist wegen seiner Einfachheit weit verbreitet. So weisen z.B. die XAFS-Laboraebauten von SEIDLER et al. 2014 [20] und BÈS et al. 2018 [19] beide eine in Abb. 7a dargestellte (vor der Probe) scannende JOHANSSON-Geometrie (bzw. ROWLAND-Kreis-Geometrie) mit sphärisch gekrümmten Einkristallen (*spherically bent analyzer crystal*, SBCA), vorwiegend des Typs Ge(111) auf, wobei aufgrund der großen Reflektivität (Peakreflektivität) der Kristalle relativ hohe Photonenflüsse von $\Phi \approx 10^3$ Photonen $s^{-1}eV^{-1}$ [27] erreicht werden können². Ferner sind die Auflösungen in Bereichen von $E/\Delta E > 5000$ [19 - 20], [27] und demnach als hoch und mit den Synchrotron-Aufbauten vergleichbar zu bezeichnen. Allerdings sind die Nachteile der scannenden Labor-XAFS-Varianten unter anderem die erhöhte Messzeit (in Abhängigkeit von der Probe sowie des gemessenen Energiebereiches), da für eine bestimmte Position von Quelle, dispergierendem Element und Detektor immer nur für eine Wellenlänge die BRAGG-Bedingungen erfüllt sind bzw. so erfüllt sind, dass eine Beugung auf die Detektorfläche stattfindet und demnach die Positionen im Messverlauf schrittweise verändert werden (scannen der einzelnen Wellenlängen). Ein weiterer Nachteil ist der ggf. nötige Wechsel der Kristalle für andere Energiebereiche. Aus diesem Grunde verwenden andere Ansätze wie z.B. das kommerziell erhältliche Labor XAFS *QuantumLeap-XAS* der Firma *Sigray* (Concord, USA) mit einer Hochleistungsrontgenröhre ($P = 300$ W) [22] oder auch der Aufbau von NÉMETH et al. 2016 [21] hinter der Probe liegende dispersive Optiken und somit das Prinzip der simultanen Messung. Hierbei wird, wie in Abb. 7b zu sehen ist, auf eine Optik in VON HÁMOS-Geometrie zurückgegriffen, die auf der Verwendung in Dispersionsrichtung flacher aber senkrecht dazu zylindrisch gebogener, also sagittal gekrümmter Kristalle (*cylindrically bent analyzer crystal*, CBCA) basiert. Hierdurch erfolgt eine simultane Erfüllung der Beugungsbedingungen nach BRAGG für mehrere Wellenlängen (praktisch gleichzeitig für verschiedene Energien ROWLAND-Geometrien erfüllt), eine ausgeprägte Refokussierung der divergenten Strahlung und der erfassbare bzw. für die Messung nutzbare Raumwinkel wird potentiell größer. Der simultan messbare Energiebereich ist hier allerdings dennoch begrenzt, da z.B. die Detektorfläche (/länge) ein limitierender Faktor ist. Ebenfalls ist anzumerken, dass mithilfe von ideal einkristallinen CBCAs zwar eine mit den scannenden XAFS-Aufbauten vergleichbare Auflösung erzielt werden kann, allerdings der Photonenfluss trotz der hohen Peakreflektivität aufgrund des real erfassbaren Raumwinkels (ideale Einkristalle lassen sich nur eingeschränkt krümmen und ferner ist allgemein die integrale Reflektivität der Einkristalle schlechter) mit z.B. $\Phi \approx 10^2$ Photonen $s^{-1}eV^{-1}$ bei $E = 8$ keV (NÉMETH et al. 2016) [21], [27] deutlich vermindert ist

² Bei SEIDLER et al. 2014 wird eine Kleinleistungsrontgenröhre mit $P = 10$ W verwendet und bei $E = 10$ keV (Messbereich: $E = 5 - 10$ keV) wird mittels Ge(111)-Analysator ein Fluss von $\Phi \approx 2 \cdot 10^3$ Photonen $s^{-1}eV^{-1}$ erreicht. BÈS et al. 2018 nutzt eine Hochleistungsrontgenröhre mit $P = 300$ W und erhält für eine Energie von $E = 15,3$ keV (Messbereich ist hier eher auf Bereiche bei $E > 12$ keV ausgelegt) am Ge(111)-Analysator allerdings Ge(888)-Beugung einen Photonenfluss mit der gleichen Größenordnung. [19 - 20], [27]

und daher gering konzentrierte Proben kaum messbar sind. Ansatz zur Optimierung dieser Aspekte ist z.B. die Verwendung von Mosaikkristallen aus pyrrolytischem Graphit in Form des *Highly Annealed Pyrolytic Graphite* (HAPG) anstelle der Einkristalle. Hierauf basieren auch das bereits erwähnte *Sigra QuantumLeap-XAS* (kann sowohl mit CBCA-Einkristallen als auch mit HAPG-Kristallen bestückt werden [22]) und das in dieser Arbeit im Zentrum stehende Spektrometer der Technischen Universität Berlin. [19 - 23], [27 - 28], [56], [58]

2.1.6 Labor-XAFS-Aufbau der Technischen Universität Berlin

Bei dem XAFS-Laborspektrometer des Instituts für Optik und Atomare Physik (IOAP) der Technischen Universität Berlin handelt es sich um einen Transmissionsaufbau mit dispersiver Optik, sprich einer Optik basierend auf der bereits beschriebenen VON HÁMOS-Geometrie (vgl. Abb. 8a und 8b). Als Röntgenquelle dient eine Mikrofokus-Kleinleistungsrontgenröhre (Spotgröße: 50 – 60 μm , $P_{\text{max}} = 30 \text{ W}$ [27 - 28]) mit Molybdän (oder Kupfer) als Anodenmaterial. Die Probe wird über ein Probenhalterungssystem (aktuell: 8-fach Probenwechselsystem mit jeweils kreisförmigen Aussparungen mit $d_{\text{Aussparung}} = 15 \text{ mm}$ für die Proben [27], womit sich eine Kreisfläche und somit maximale Probengröße/ -fläche von $A = 176,7 \text{ mm}^2 \approx 177 \text{ mm}^2$ ergibt, s. Abb. 8c) mit einem Abstand von $d \approx 8 \text{ cm}$ [27] zur Röntgenquelle (bzw. zum optischen Quellpunkt) direkt in den polychromatischen divergenten Strahlengang gebracht. Die abgeschwächte Strahlung wird dann aufgrund der Prinzipien der VON-HÁMOS-Geometrie simultan spektral zerlegt und in Richtung eines *Charge-coupled Device* Detektors (CCD-Detektor) in Form einer CCD-Kamera gebeugt und fokussiert. Dabei befinden sich zwischen Quelle (mit dahinter positionierter Probe) und Polychromator sowie zwischen diesem und der CCD-Kamera Vakuumröhren (Membranpumpe erreicht $p_{\text{min}} \approx 5 \text{ mbar}$ [27]), um eine weitere Abschwächung der Röntgenstrahlung durch Luft zu minimieren.

Die Besonderheiten dieses Spektrometers liegen nun zum einen in der Verwendung von HAPG-Kristallen, die adhäsiv auf Quarzglas aufgebracht sind als dispergierendes Element sowie einer in Summe modifizierten VON-HÁMOS-Geometrie, da die Detektorfläche schräg zur Zylinderachse bzw. senkrecht zur Dispersionsrichtung gestellt ist. Beide Aspekte führen einzeln und besonders in Kombination zu deutlichen Verbesserungen gegenüber den klassischen VON HÁMOS-XAFS-Spektrometern (z.B. NÉMETH et al. 2016 [21]) u.a. im Hinblick auf die Photonenflüsse und somit auch effiziente Messbarkeit gering konzentrierter Proben. [27 - 28], [56]

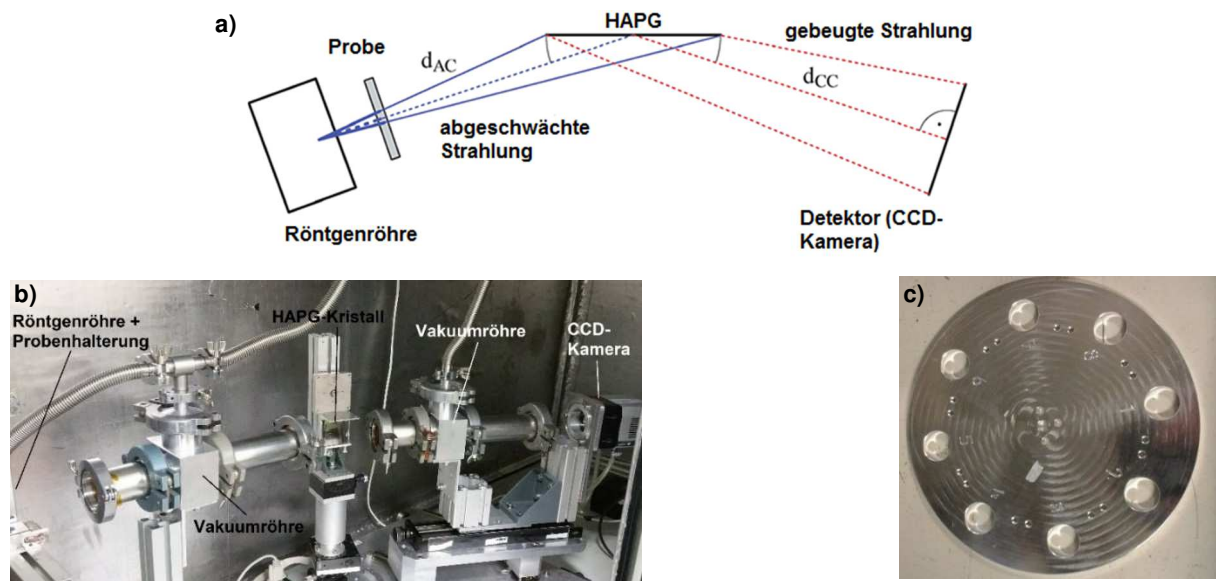


Abb. 8: Labor-XAFS-Spektrometer am IOAP der TU Berlin – a) Schematischer Aufbau (aus: [28], übersetzt, angepasst), b) Realaufbau (Röntgenröhre und Probenhalterungssystem sind außerhalb des Bildausschnitts), c) 8-fach Probenwechselsystem.

Die Verwendung von Graphitoptiken basierend auf pyrolytischem Graphit in Form des *Highly Oriented Pyrolytic Graphite* (HOPG) oder dessen Weiterentwicklung *Highly Annealed Pyrolytic Graphite* (HAPG) ist in der Röntgenspektroskopie allgemein bereits lange vertreten. So werden solche Optiken z.B. teilweise in der energiedispersiven Röntgenfluoreszenzanalytik (EDRFA/ EDXRF) zur Fokussierung des Primärstrahls oder Breitbandfilter in polychromatischer Funktion zwischen Probe und Detektor verwendet. Aufgrund der besonderen Eigenschaften dieser Optiken bzw. vor allem des HAPG können diese auch im Rahmen von dispersiven XAFS-Laborspektrometern verwendet werden. Dies ist neben dem hier beschriebenen Laboraufbau der Technischen Universität Berlin unter anderem auch bei dem konventionell erhältlichen *Sigray QuantumLeap-XAS* der Fall. HAPG wird hergestellt, indem Kohlenwasserstoffe thermisch zersetzt, also einer Pyrolyse zu Kohlenstoff und Wasserstoff unterzogen werden (ähnlich der Spaltruß-Darstellung) und der Kohlenstoff auf einem glatten Substrat abgeschieden und anschließend bei hohen Drücken und Temperaturen nachbehandelt wird. Auf diese Weise bilden sich die für HAPG typischen Mosaikkristalle. Dies bedeutet, dass sich ein makroskopischer HAPG-Kristall aus einer Vielzahl an einzelnen, nahezu idealen Graphit-Kristalliten in unterschiedlicher Verkipfung (bezogen auf die Oberfläche des Gesamtkristalls) zusammensetzt (vgl. Abb. 9). Die Verteilung dieser Verkipfung über den Gesamtkristall wird als Mosaizität bezeichnet und ist beim HAPG im Vergleich zum HOPG relativ schmal, sodass von Mosaikkristallen mit noch besonders hoher Ausrichtung gesprochen werden kann. Die Verwendung eines HAPG-Kristalls als dispersierendes Element in einem wellenlängendispersiven XAFS-Spektrometer bietet mehrere Vorteile. Zum einen sind die BRAGG'schen

Beugungsbedingungen (bzw. Beugung der Strahlung gleichzeitig auch so, dass sie auf den Detektor fällt) für verschiedene Wellenlängen/ Energien der Röntgenstrahlung auch bereits bei in der Dispersionsrichtung flachen Kristallen erfüllt. Dies ist zunächst auch bei der Verwendung flacher idealer Einkristalle aufgrund des veränderten Einfallswinkels in Abhängigkeit von der Auftreffstelle der Strahlung auf den Kristall der Fall, allerdings ist dies beim HAPG aufgrund der Mosaikstruktur und den Beugungsmöglichkeiten an einer Vielzahl unterschiedlich ausgerichteter Kristallite für deutlich mehr verschiedene Wellenlängen simultan erfüllt, was zu theoretisch größeren gleichzeitig messbaren Energiebereichen führt. Bezogen auf eine Wellenlänge resultiert aus der Mosaikstruktur außerdem gleichzeitig, dass an mehreren Stellen gleichzeitig, also theoretisch verschiedenen Auftreffwinkeln auf dem HAPG-Kristall, die BRAGG-Bedingungen wegen der verschiedenen Kristallite erfüllt ist. Dabei tritt eine ausgeprägte Refokussierung, die Mosaikfokussierung (vgl. Abb. 9) der gebeugten Strahlung in Richtung des Detektors ein und es ergibt sich in Summe eine im Vergleich zu idealen Einkristallen deutlich erhöhte integrale Reflektivität (um Faktoren wie 20 – 60 mal [27 - 28] höher als bei Einkristallen). In Kombination mit der für VON HÁMOS-Geometrie typischen zylindrischen sagittalen Krümmung des Kristalls, die aufgrund der speziellen physikalischen Eigenschaften der Mosaikkristalle (z.B. hohe Biegsamkeit bei konstant bleibenden Diffraktionseigenschaften) in deutlich größerem Maße möglich ist als bei idealen Einkristallen, kann außerdem von einer größeren Raumwinkelerfassung der Optik gesprochen werden. Theoretisch wäre bei Annahme einer idealen Punkt-zu-Punkt-Abbildung, also einer optimalen Fokussierung an ideal ausgerichteten Kristallen eine sehr hohe Auflösung möglich. Hierbei muss allerdings bedacht werden, dass Fokussierfehler (Kristallite, an denen die BRAGG-Bedingungen für bestimmte Energie zwar erfüllt sind, deren Beugungsrichtung allerdings nicht auf dem ROWLAND-Kreis und demnach nicht auf den gleichen Punkt des Detektors fällt), Reflexverbreiterungen (sagittale Verschmierung), die mit den ersten beiden Punkten zusammenhängende deutlich geringere Peakreflektivität (aufgrund der Mosaikstruktur können Röntgenstrahlen tiefer in das Material eindringen, wo es zu Absorptionen oder auch zu Beugungen außerhalb der Mosaikfokussierung kommen kann) im Vergleich zu idealen Kristallen und auch die Abweichung der realen von einer idealen punktförmigen Röntgenquelle das Auflösungsvermögen signifikant begrenzen. [22], [27 - 28], [34], [56], [67]

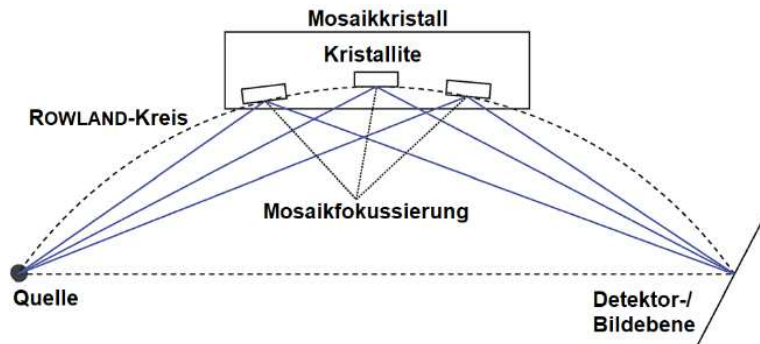


Abb. 9: Modifizierte VON HÁMOS-Geometrie und HAPG-Mosaikkristall als dispergierendes Element – Zu erkennen sind das Prinzip der Mosaikfokussierung und die Verkippung der Detektorfläche (aus: [28], übersetzt, angepasst).

Das explizite Alleinstellungsmerkmal des XAFS-LaboraAufbaus der TU Berlin ist eine zusätzliche Modifizierung der VON HÁMOS-Geometrie. Hierbei liegt die Detektorfläche nicht mehr flach auf der Zylinderachse, sondern ist zu dieser verkippert und befindet sich demnach senkrecht zur Dispersionsrichtung der gebeugten und mosaikfokussierten Röntgenstrahlung (vgl. Abb. 9). Hierdurch ergibt sich zum einen eine deutliche Verkürzung der für die simultane Messung eines bestimmten Energiebereiches nötigen Detektorlänge (bzw. wäre mit einer zur klassischen Geometrie identischen Detektorlänge ein größerer Energiebereich zugänglich) und zum anderen wird das Auflösungsvermögen verbessert, da die erwähnte sagittale Verschmierung aufgrund des nun annähernd senkrechten Auftreffwinkels der Strahlung auf den Detektor minimiert wird. Gleichzeitig wird aber dadurch nur noch eine Energie/ Wellenlänge ideal fokussiert und es gilt, dass mit abnehmender Fokussierung die Auflösung wieder sinkt. Demnach wird in der Praxis das optimale Verhältnis dieser beiden das Auflösungsvermögen beeinflussenden Faktoren in der Nähe der Fokusenergie erhalten. [27 - 28], [56]

Somit ergibt sich für das Labor-XAFS-Spektrometer ein allgemein messbarer Energiebereich zwischen $E = 4,5 \text{ keV}$ als untere und $E = 12 \text{ keV}$ [27 - 28] als obere Grenze. Dabei ist die untere Grenze zum einen durch die verwendeten HAPG-Kristalle (Netzebenenabstände der Kristallite führen dazu, dass erst ab $E \approx 2 \text{ keV}$ Beugungsmaxima auftreten) und zum anderen durch die bei niedrigeren Energien zu geringen Photonenflüsse der Mo-Röntgenröhre gegeben. Die nachlassenden Photonenflüsse sind neben dem verwendeten Detektor und geometrischen Aspekten (einstellbare Abstände) auch Gründe für die angegebene obere Grenze, wenn auch diese durch entsprechende Anpassungen noch weiter verschoben werden könnte. Im angegebenen messbaren Energiebereich liegen die Photonenflüsse nach spektraler Zerlegung und somit an der Detektorfläche im Bereich $\Phi \geq 10^3 \text{ Photonen s}^{-1}\text{eV}^{-1}$ [27] und sind demnach im Vergleich zu klassischen VON HÁMOS-XAFS-Spektrometern deutlich erhöht. Hieraus resultiert auch die besondere Eignung des Spektrometers zur Analyse von Proben mit geringer

(Analyt-)Konzentration. Hinsichtlich des Auflösungsvermögens und simultan erfassbaren Bereiches muss zwischen zwei verwendbaren Optiken unterschieden werden. Die Multifunktionsoptik besteht aus einem 40 μm dicken HAPG-Kristall auf Quarzglas mit einem Krümmungsradius von $r = 150 \text{ mm}$ [27 - 28]. Mit dieser ist ein Energiebereich von $\Delta E_{\text{simultan}} \approx 400 \text{ eV}$ [27] simultan bei einem maximalen Auflösungsvermögen von $E/\Delta E = 2000$ [27 - 28] messbar. In der optimierten Optik hingegen liegt ein 20 μm -HAPG-Kristall auf Quarzglas mit einem kleineren Krümmungsradius von $r = 300 \text{ mm}$ vor [27] und simultan ist ein Bereich von $\Delta E_{\text{simultan}} \approx 200 \text{ eV}$ [27] mit $E/\Delta E = 4000$ [27] zugänglich. Dies führt dazu, dass die Multifunktionsoptik, da sie ein geringeres Auflösungsvermögen hat allerdings höhere Photonenflüsse und ein besseres S/N-Verhältnis bewirkt, tendenziell eher für EXAFS-Messungen geeignet ist. Ergänzt wird dies durch den größeren erfassbaren Energiebereich, wenn auch dieser noch nicht ausreicht um mit einer einzelnen Messung den vollständigen EXAFS-Bereich abzudecken (aktuell sind zwei Teilmessungen nötig, um einen Bereich bis hin zu 1 keV hinter der Kante zu erfassen). Die optimierte Optik hingegen kann mit dem erhöhten Auflösungsvermögen gut für detaillierte XANES-Untersuchungen verwendet werden. Prinzipiell kann aber auch die Messzeit als weiteres Auswahlkriterium miteinbezogen werden. Mit der Multifunktionsoptik sind aufgrund des höheren Photonenflusses Spektren in kürzerer Zeit zu erhalten. Prinzipiell ist die allgemeine Messdauer aber neben der Wahl der Optik von vielen Faktoren abhängig wie z.B. der Beschaffenheit der Probe (Dicke, Konzentration, Massenbelegung) oder auch dem zu erzielenden S/N-Verhältnis. Die Messdauern liegen allerdings verallgemeinert im Bereich $t = 0,25 \text{ h} - 10 \text{ h}$, wobei oftmals bereits mit $t = 3 \text{ h}$ ausreichende Spektren erhalten werden können. [27 - 28]

So wurde das Laborspektrometer auch bereits für verschiedene Fragestellungen eingesetzt. Von SCHLESIGER et al. 2015 [28] konnten in einem Demonstrationsexperiment binäre Mischungen einfacher Eisenverbindungen (elementares Eisen/ Eisen(III)-oxid) erfolgreich qualitativ und quantitativ untersucht werden. Ebenfalls wurden Bindungslängenbestimmungen an EXAFS-Spektren von elementarem Eisen durchgeführt und stimmten mit Synchrotronergebnissen gut überein [27]. Abschließend sei auch die Bestimmung der Mangan-Oxidationsstufen in $(\text{Mn}, \text{Fe})\text{O}_x$ -Promotoren, die für Rhodium-katalysierte Alkohol-Synthese aus Synthesegas ($\text{CO}/\text{CO}_2/\text{H}_2$) verwendet werden, erwähnt [27], [29]. Grundsätzlich sei allerdings hervorgehoben, dass das Spektrometer auch aktuell noch stetig optimiert wird (z.B. hinsichtlich der Auswertungsmethodik und Algorithmen zum Fitten sowie Quantifizieren). [27 - 30]

2.2 Referenzmaterialien

2.2.1 Referenzmaterialien allgemein – Definitionen, Anforderungen und Anwendungen

Referenzmaterialien (*Reference Materials*, RM) sind für die analytische Chemie sowohl in der Forschung als auch in der anwendungsbezogenen Routineanalytik von essentieller Bedeutung. Hierbei sind der Begriff und auch die Anforderungen nach der *Internationalen Organisation für Normung* (ISO) im ISO-Leitfaden 30 [68] genau definiert. So sind Referenzmaterialien Materialien (Stoffe, Stoffgemische etc. vor allem im festen, flüssigen oder teilweise auch gasförmigen Zustand) mit einer oder mehreren genau bestimmten, bekannten und demnach praktisch definierten Eigenschaft oder Eigenschaften bzw. Merkmalswerten. Entscheidend ist außerdem, dass das Material hinsichtlich dieser Eigenschaften möglichst ausreichend homogen (kein/ geringer Eigenschaftsgradient innerhalb der Substanz, außer es ist ein Gradient gezielt erforderlich) und (langzeit-)stabil ist. An dieser Stelle muss zwischen den nicht-zertifizierten und zertifizierten Referenzmaterialien unterschieden werden. Die zertifizierten Referenzmaterialien (ZRM, *Certified Reference Materials*, CRM) stellen eine Untergruppe der RMs dar, in welcher nach ISO-Leitfaden 30 anstelle einer einfachen Dokumentation ein Zertifikat über die jeweiligen Eigenschaften (mit Angabe der Unsicherheiten/ Vertrauensniveaus) vorliegt. Die Eigenschaften der ZRMs werden dabei mittels streng metrologisch rückführbarer Verfahren ermittelt und die Charakterisierungsanforderungen (vor allem betreffend Rückführbarkeit) an solche ZRMs sind demnach höher als für nicht-zertifizierte RMs. Die Art der definierten Werte der RMs/ ZRMs sowie auch die geforderten Ausmaße der Homogenität und Stabilität sind dabei für die unterschiedlichen Referenzmaterialien verschieden und davon abhängig, für welchen Zweck das jeweilige Material als Referenz eingesetzt werden soll. Sind sie z.B. für den Einsatz in der Elementanalytik oder explizit ein elementanalytisches Verfahren konzipiert, bestehen die definierten Eigenschaften hauptsächlich in der Konzentration ausgewählter Elemente (zum einen die Analyten, für welche das RM eingesetzt werden soll, aber ggf. auch mögliche Störelemente/ Matrixkomponenten), während RMs für speziationsanalytische Zwecke genaue Informationen zu Bindungsformen und deren Konzentrationen benötigen. RMs können aber auch für einfachere Mess-/ Prüfverfahren dienen, wie z.B. Wägevorgänge (hier ist dann die Masse m die wesentliche Eigenschaft des RM). Die Anforderungen an die Homogenität sind eher von der analytischen Methode selber abhängig, sprich ob ein Analysenwert aus einer Gesamtprobe (*bulk*-Analyse) oder aber lokal, sprich orts aufgelöst (hier auch entscheidend die Informationsfläche und -tiefe der Methode) erhalten wird/ erhalten werden soll. Ähnliches gilt für die angeführte Stabilität, allerdings muss hier zwischen der Lagerungsstabilität und der Stabilität bezogen auf mögliche Eigenschaftsveränderungen durch die Methode selber differenziert werden. Allgemein erfüllen Referenzmaterialien unterschiedliche Aufgaben in

analytischen Arbeitsgängen. So können sie zum einen zu reinen Kalibrationszwecken eingesetzt werden. Dies kann entweder in einer grundsätzlichen Kalibration eines Messsystems, also zur Einstellung messsystem-/ gerätespezifischer Parameter (z.B. Wellenlängen-/ Energiekalibrierungen in Spektrometern) geschehen oder aber auch als externe, interne oder additive Standards zur Erstellung von Kalibrationsfunktionen und Wiederfindungsfunktionen für die Quantifizierung von Elementen/ Spezies mittels Relativmethoden, also direkt für die eigentliche Analyse. Zum anderen dienen Referenzmaterialien zur (regelmäßigen) Kontrolle, Bestimmung von Messunsicherheiten, Optimierung, Durchführung von Ringversuchen und Validierung von Mess-/ Analysemethoden und sind somit wesentlicher Bestandteil der analytischen Qualitätssicherung, in welcher Kriterien wie Rückführbarkeit, Vergleichbarkeit, Reproduzierbarkeit, Präzision und Richtigkeit von großer Bedeutung sind. Die Herstellung von Referenzmaterialien findet dabei in verschiedenen Größenordnungen statt, die oftmals auch mit dem Grad ihrer jeweiligen Verbreitung/ Anerkennung einhergehen. So können RMs im kleinen Rahmen und für Problemstellungen spezifizierten Einsatz vor Ort (oder allgemein beschränkterem Wirkungsbereich) als sog. *in-house*-RMs (*in-house* Standards) von einzelnen Laboratorien präpariert und charakterisiert werden. Im größeren Rahmen und auf Verbreitung sowie Anerkennung in nationalem oder gar internationalem Maßstab ausgelegt werden sie hingegen von Einrichtungen wie der deutschen *Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung* (BAM) und dem US-amerikanischen *National Institute of Standards and Technology* (NIST) entwickelt und produziert. [7], [52 - 54], [68 - 72]

2.2.2 Festkörper-Referenzmaterialien auf Polymerbasis am Beispiel UV-strahlenhärter Lacksysteme

Prinzipiell ist besonders für den Einsatz von Referenzmaterialien als Standards zur Kalibration in relativen Quantifizierungsmethoden neben dem geeigneten Konzentrationsbereich ein wesentliches Kriterium, dass die Matrix des Standards der Probenmatrix im Idealfall identisch oder wenigstens möglichst ähnlich ist. Der Grund für diese Anforderung ist, dass Matrixeffekte zu einer Veränderung des Analytsignals (z.B. bei Absorptionsspektroskopien die Absorption/ Extinktion, bei Emissionsspektroskopien die Emission etc.) in unterschiedlichem Ausmaß führen können. Praktisch bedeutet dies, dass sämtliche Bestandteile neben dem eigentlichen Analyten direkt oder indirekt Einfluss auf das Signal ausüben und so bei gleicher Analytkonzentration aber abweichender Matrix zwischen Probe und Standard unterschiedliche Signalintensitäten erhalten werden und es somit zu fehlerbehafteten Quantifizierungen kommt. Im Falle der nasschemischen/ flüssigen Analysenmethoden ist eine solche Matrixanpassung im Regelfall u.a. durch Angleichung der Säurekonzentrationen einfach durchzuführen. Dies gilt auch für komplexere Urproben, da deren Matrix im Rahmen der oftmals nötigen

Aufschlussverfahren oder *on-line-/ off-line*-Analyt-Matrixtrennungen (z.B. Chromatographie, Elektrophorese oder Extraktion) deutlich vereinfacht wird. So ist die Verfügbarkeit an flüssigen Referenzmaterialien bzw. Standards groß und diese können durch Verdünnung sowie Matrix-Anpassung gut auf die jeweiligen Analysenprobleme eingestellt werden. In vielen Fällen sind allerdings festkörperanalytische Verfahren in Ergänzung zu oder anstelle der flüssigen Methoden gefordert. Gründe sind, dass diese oftmals mit weniger Probenpräparationsaufwand (relevant für Proben, die sich nur schwer aufschließen lassen; außerdem aufgrund des Reduzierens der Arbeitszeit pro Analyse von Interesse) oder auch zerstörungsfrei bzw. quasi-zerstörungsfrei (für Proben relevant, die nicht durch Aufschluss „zerstört“ werden sollen, weil nur wenig Probenmaterial zur Verfügung steht, die Probe einen zu hohen Wert hat oder aber im Falle der Speziationsanalytik auch der Analyt nach Aufschluss nicht mehr messbar wäre, da die Spezies reagiert hat) arbeiten. Hierbei ist allerdings das Problem, dass aufgrund der praktisch unendlich großen Vielfalt und Komplexität an möglichen Matrices in Feststoffproben, die Herstellung und somit Verfügbarkeit an Festkörperreferenzmaterialien für die Festkörperspektroskopie stark eingeschränkt ist. Diese Herausforderung wird durch die Tatsache, dass die von RMs geforderte Homogenität in Feststoffen erheblich schwerer zu erreichen ist als in flüssiger Phase, ergänzt. So sind oftmals RMs nur für ausgewählte Elemente oder Spezies erhältlich und meistens auch nur für bestimmte Konzentrationsbereiche, sodass eine Erstellung von Kalibrationsreihen und daher statistisch abgesicherte Quantifizierung kaum oder nicht möglich ist. Diese Aussagen gelten besonders für Festkörperstandards mit leichter, organischer Matrix (z.B. bei biologischen Proben relevant) sowie für Multischichtsysteme (z.B. bei Lacksystemen von Bedeutung). [7], [52 - 54], [69]

Ein wesentlicher Ansatz in der Präparation der Festkörperreferenzmaterialien besteht in der Verwendung polymerer Matrices, in welcher die jeweiligen Analyten gelöst oder suspendiert vorliegen. Als kommerziell erhältliche Beispiele können der zertifizierte RFA-Standard BAM-H010, welcher die Elemente Blei, Brom, Cadmium und Chrom in zertifiziertem Gehalt in einer Acrylnitril-Butadien-Styrol-Matrix (ABS-Matrix) enthält und die NIST-Standardreihe SRM 2569, die Blei in unterschiedlichen Gehalten in einer Lackmatrix beinhaltet, genannt werden. Allerdings weisen auch diese ZRMs Nachteile in Langzeitstabilität (BAM-H010 ist gegenüber Röntgenstrahlung nur eingeschränkt langzeitstabil), Homogenität (vor allem NIST SRM 2569) und auch den verfügbaren Konzentrationsbereichen auf. Aus diesem Grunde testete SCHAUMANN 2011 [52] die Verwendung eines Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk-Systems (EPDM-Kautschuk-System) mit diversen anorganischen Carbonaten und Oxiden als Füllstoffe. Hierbei erwiesen sich allerdings die Reproduzierbarkeit, Homogenität und der präparative Aufwand als wesentliche Nachteile, weshalb ein weiteres System basierend auf lösungsmittelfreien UV-strahlenhärtenden Lacken entwickelt wurde, welches sich als dem EPDM-Ansatz überlegen

zeigte. Dieses neue System wurde dann zur Präparation von Einzel- und Mehrschichtsystemen von SCHWARTZE 2013 [53] weitergehend optimiert und von beiden und anderen wie DREYER 2016 [54] und THIELEKE & VOGT 2016 [55] auf festkörperspektroskopische Analysemethoden wie 3D- μ -RFA, 3D- μ -XANES, SIMS und ns-LA-ICP-QMS (hier auch in der Entwicklung einer Isotopenverdünnungsmethode zur Bestimmung von Spurenelementen in biologischen Matrices [55]) angewendet und wurde auch in der vorliegenden Arbeit als eine von drei möglichen Referenzmaterial-/Probenpräparationsmethoden hinzugezogen. [52 - 55]

Die Basis der lösungsmittelfreien UV-strahlenhärtenden Lackformulierungen bilden als Filmbildner bereits oligomere Acrylharze (Abb. 10a). Diese setzen sich aus polymeren Grundgerüsten (verschiedene Grundgerüste aus Polyestern, Polyethern, Polyurethanen o.ä.) zusammen, die terminale Acrylate gebildet haben, sprich endständige Acryloyl-Gruppen mit polymerisierbaren Doppelbindungen (Acryl-Doppelbindungen) aufweisen. Aufgrund der hohen Viskosität der Harze, sind diesen viskositätssenkende monomere Acrylsäureester wie z.B. Hexandioldiacrylat (HDDA, Abb. 10b) oder Tripropylenglycoldiacrylat (TPGDA, Abb. 10b) als Reaktivverdünner (Einpolymerisierung bei Aushärtung) in je nach gewünschter Zielviskosität variablen Mengen zugesetzt. Zur Präparation der Referenzmaterialien sind dies zum einen ein hochviskoser Glanzlack mit einer dynamischen Viskosität von $\eta \approx 1350$ mPas [53 - 54] und zum anderen der niederviskose Lack mit $\eta \approx 40 - 41$ mPas [53 - 54]. Außerdem sind in den Mischungen UV-sensitive Fotoinitiatoren (z.B. Benzophenon) enthalten, da die Aushärtung, sprich Polymerisation/ Vernetzung auf dem Reaktionsmechanismus der radikalischen Polymerisation basiert. Die Analyten werden als Füllstoffe den Lackformulierungen zugesetzt, wobei die Dispergierungen auf Anwenden von Stoß- und Scherkräften (z.B. Ultra-Turrax-Dispergiereinheiten, Planetenkugelmühlen) und Kavitation (Ultraschallprozessor) basieren. Zur Optimierung der Eigenschaften der Lackformulierungen und somit der Referenzmaterial-Herstellung werden den Mischungen außerdem unterschiedliche Additive zugesetzt, deren Wirkungsprinzipien auf diversen Grenzflächeneffekten, also Grenzphasenthermodynamik basieren. So dienen Entschäumer zur Unterdrückung der Schaumbildung während der Dispersionsprozesse, indem Schaumblasen an der Lackoberfläche destabilisiert werden, während Oberflächenadditive die Verlaufseigenschaften der Formulierungen verbessern, ohne dabei allerdings die Viskosität zu stark zu erhöhen. Die dritte Gruppe der Netz- und Dispergieradditive fördert zum einen zusätzlich die Auflösung der Füllstoffagglomerate durch Verringerung der Grenzflächenspannung zwischen Harz und Partikeloberfläche und stabilisiert zum anderen die erhaltene Dispersion (Verhinderung der Rückbildung von Agglomeraten bzw. Flokkulaten) durch elektrostatische oder im Falle der verwendeten Systeme sterische Effekte. Entscheidend um das Ziel einer möglichst vollständigen, homogenen und stabilen Dispersion des Füllstoffes, also des Analyten bzw. der Analytspezies zu erreichen und benötigte Eigenschaften

(Viskosität) der Lackformulierung zu erhalten ist, das jeweils für den Füllstoff, die Konzentration und die gewünschte Applikationstechnik geeignete Dispersionsverfahren und Verhältnis von nieder- und hochviskosem Glanzlack sowie den beschriebenen Additiven zu finden. Die dispergierten Lackformulierungen werden dann, neben der Möglichkeit der Rotationsbeschichtung (*Spin Coating*), vor allem über die Rakeltechnik auf Substraten wie Lackprüfkarten oder auch Polyethylenterephthalat-Folien (PET-Folien) appliziert werden. Dabei kommen Spiralrakel (Abb. 10c) in einem automatischen Filmaufziehgerät zum Einsatz. Diese Spiralrakel sind Metallstäbe, welche mit einem Draht spiralförmig umwickelt sind, wobei sich allerdings in Abhängigkeit von der Drahtdicke jeweils spezifische Zwischenräume ausbilden. Das Prinzip der Rakel-Applikationsmethode ist nun, dass bei gerichteter Bewegung des Spiralrakels über das mit der Lackmischung benetzte Substrat ein Großteil der Flüssigkeit entfernt wird, während ein kleinerer Teil, der sich in den Zwischenräumen des Drahtes befindet, auf dem Substrat im Idealfall als hinsichtlich der Dicke homogene Schicht zurückbleibt. Erst nach erfolgter Applikation werden die Lackformulierungen dann unter UV-Licht und Inertgasatmosphäre (Sauerstoff kann die radikalische Polymerisation inhibieren) ausgehärtet.

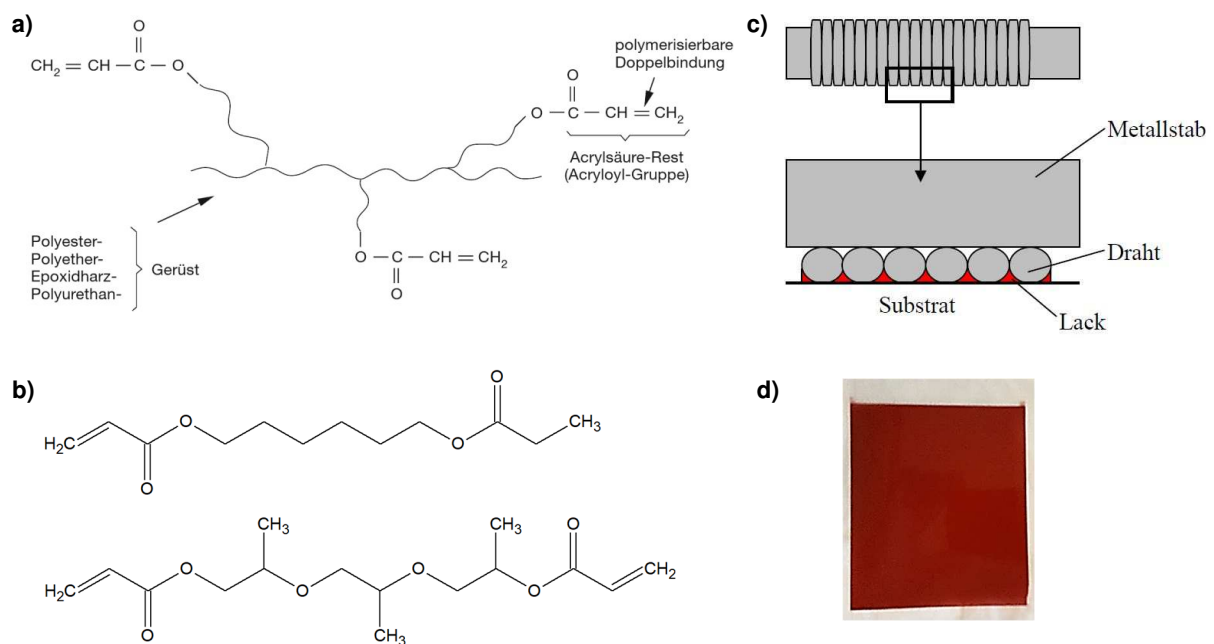


Abb. 10: Lösungsmittelfreie UV-strahlenhärtende Lacksysteme – a) Strukturschema eines (strahlenhärtenden) Acrylatharzes (aus: [73]), b) Strukturformeln der Reaktivverdünner HDDDA (oben) und TPGDA (unten), c) Funktionsprinzip der Rakeltechnik zur Applikation der Lackformulierungen (aus: [52]), d) Beispiel einer auf PET-Folie mittels Rakeltechnik applizierten und ausgehärteten Lackformulierung mit Eisen(III)-oxid als Füllstoff (/ Analytspezies).

Auf diese Weise konnten bereits Referenzmaterialien mit sehr guter Homogenität aus festen Metalloxiden, -sulfiden, -acrylaten und -fumaraten, flüssigen Metall-Öl-Standards (enthalten aromatische Sulfonate als Gegenionen zu den Metallkationen) und teilweise auch direkt aus festen Metallpulvern in Form von Einzelschicht- oder auch Multischichtsystemen mit Dicken im zwei- bis unteren dreistelligen Mikrometer-Bereich und Analyt-Massengehalten (bezogen auf das Metall bzw. jeweilige Analyt-Element) im mg/kg- bis in den einstelligen Prozent-Bereich erhalten werden. Als problematisch stellten sich oftmals deutlich höhere Analyt- bzw. Füllstoff-Konzentrationen (u.a. aufgrund unvollständiger Aushärtung, etwa ab $\omega_{\text{rel}}(\text{Füllstoff}) > 10\%$ [53]) oder aber auch Mischungen verschiedener Analyten in einer Schicht und somit einer Lackformulierung (Problematik der Co-Flokkulation [54]) heraus. [52 - 54], [73]

2.3 Eisen und anorganische Eisenverbindungen

2.3.1 Allgemeines zum Eisen – physikalisch-chemische Eigenschaften

Das Element Eisen (Fe) ist im Reinzustand ein silberweißes bis graues (z.B. in Pulverform, s. Abb. 11a), unter Standardbedingungen verhältnismäßig weiches sowie duktileres Schwermetall ($\rho = 7,873 \text{ g/cm}^3$ [34]). Diese allgemeinen Materialeigenschaften lassen sich zum einen mit der grundsätzlichen Tatsache begründen, dass es sich um ein Metall und demnach strukturell um die metallische Bindungssituation (Elektronengasmodell, Bändertheorie) mit den typischen daraus resultierenden Eigenschaften (Metallglanz, Leitfähigkeit) handelt. Zum anderen können vor allem die (verhältnis-)mäßige Weichheit und Duktilität detaillierter mithilfe der definierten Festkörperstruktur (Kristallstruktur) des bei Standardbedingungen vorliegenden α -Fe, bei welcher es sich um den kubisch innenzentrierten BRAVAIS-Gittertyp, kurz *body centered cubic* (bcc) handelt, erklärt werden. So gilt, dass Metalle mit einer bcc Struktur (z.B. α -Fe, Cr, Mo, W) im Vergleich zu den sehr weichen und ausgeprägt duktilen kubisch dichtest gepackten (*cubical closed packing*, ccp) Metallen (z.B. Cu, Ag, Au, Al) eher Sprödigkeit bis höchstens mittlere Duktilität aufweisen, sodass sie hinsichtlich dieser Eigenschaften jeweils entweder zwischen den ccp- und hexagonal dichtest gepackten Metallen (*hexagonal closed packing*, hcp, z.B. Mg, Zn, Cd) oder gar unter diesen eingeordnet werden (je nach Metall und dessen expliziter Struktur) [35], [74 - 75]. Dies kann im Detail auf die jeweils vorliegende Packungsdichte (dichteste oder dichte Packung), das vorhandene Gleitsystem (Gleitebenen, Gleitrichtungen) sowie Fehlordnungen (vor allem Liniendefekte wie Stufen- und Schraubenversetzungen) zurückgeführt werden. Eisen zeigt allerdings eine ausgeprägte Temperatur- sowie Druckpolymorphie, was in Abb. 11b im Überblick dargestellt ist. So geht das α -Fe bei etwa 906 °C in das weichere und duktilere γ -Fe über, welches eine ccp Struktur aufweist. Der Phasenübergang in diese Modifikation durch Erhitzen kann als Ursache für die leichte Schmiedbarkeit des

Eisens in der Hitze gesehen werden. Bei weiterer Erwärmung geht diese ccp Fe-Phase dann im Einklang mit der GOLDSCHMIDT-Regel bei ca. 1401 °C in das δ -Fe mit einer bcc Struktur über, bis es bei etwa 1535 – 1539 °C in die Schmelze übergeht. Bei sehr hohen Drücken hingegen wandelt sich das α -Fe gemäß der NEUHAUS-Regel (Druck-Koordinations-Regel) in die ϵ -Phase (ϵ -Fe) mit einer hcp Struktur um [76]. Hinsichtlich der physikalischen Eigenschaften des Eisens sei außerdem der Ferromagnetismus des α -Fe, also das kooperative Phänomen der Magnetisierung (reines Fe nur temporär, in Legierungen auch permanent) durch das Anlegen eines externen magnetischen Feldes. Das Überschreiten der CURIE-Temperatur T_C von 768 °C (1041,15 K) führt zum Verlust dieser Eigenschaft und es liegt paramagnetisches Eisen vor. [34 - 36], [74 - 78]

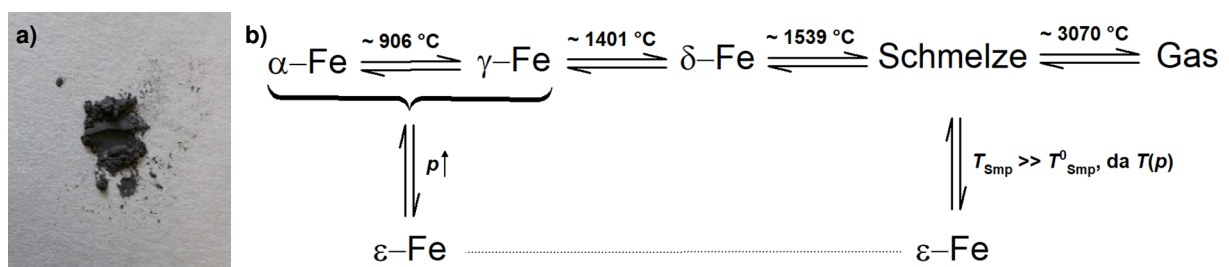
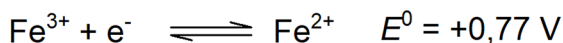
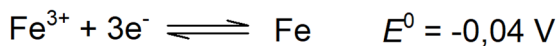
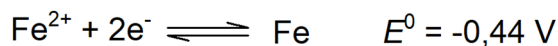


Abb. 11: Eisen - a) Eisen als Pulver, b) Schema der wichtigsten Phasenübergänge des Eisens.

Die chemischen Eigenschaften des Eisens gründen sich auf dessen Stellung im Periodensystem der Elemente (PSE). Das Eisen gehört hierin mit einer Ordnungszahl (Kernladungs-/ Protonenzahl) $Z = 26$ zur Nebengruppe VIII (8. Nebengruppe) bzw. bei nach aktuellen IUPAC-Empfehlungen gültiger kontinuierlicher Gruppennummerierung zur Gruppe 8. Somit ist das Eisen Teil der d-Elemente (Elektronenkonfiguration des Fe: $[\text{Ar}]3d^64s^2$) und zählt ferner zu den Übergangsmetallen. Dies zeigt sich in den für Übergangsmetalle typischen Eigenschaften wie das Vorkommen verschiedener stabiler bis mäßig stabiler Oxidationsstufen in unterschiedlichen Verbindungen (z.B. Eisen(II)-chlorid FeCl_2 und Eisen(III)-chlorid FeCl_3), die Bildung gemischtvalenter (z.B. Eisen(II, III)-oxid Fe_3O_4) und auch nichtstöchiometrischer Verbindungen (z.B. Eisen(II)-oxid Fe_xO bzw. Fe_{1-x}O) sowie die ausgeprägte Neigung zur Bildung von (häufig farbigen) Komplexverbindungen (z.B. das rot-gelbe Hexacyanoferrat(III)-Anion $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$). Diese speziellen Übergangsmetalleigenschaften gehen verallgemeinert auf die Beteiligung der d-Orbitale an chemischen Bindungen, das Vorliegen ggf. ungepaarter Elektronen in diesen Orbitalen und das spezielle energetische Verhältnis zu den äußeren Orbitalen (in der 3d-Periode die energetisch große Ähnlichkeit zwischen 3d und 4s) zurück. Im Falle des Eisens können als wichtigste Oxidationsstufen ± 0 ($3d^64s^2$), +II ($3d^6$) und +III ($3d^5$) genannt werden, wenn auch unter bestimmten Bedingungen die Stufen +IV bis +VI (z.B. in Form der höheren Ferrate) zugänglich sind. Es sei betont, dass das Eisen betreffend die expliziten chemischen

Eigenschaften zu den übrigen Elementen der Gruppe 8, also Ruthenium (Ru) und Osmium (Os), nur wenige Ähnlichkeiten aufweist, dafür allerdings zu den auf das Eisen periodisch folgenden Elementen Cobalt (Co) und Nickel (Ni). Auch diese sind den jeweiligen Elementen ihrer Gruppen nur wenig ähnlich, weshalb die drei Elemente häufig gemeinsam als Eisenmetalle bezeichnet werden. So haben Fe, Co und Ni alle drei den erwähnten Ferromagnetismus und zeigen eine relativ hohe Stabilität der Oxidationsstufe +II (im Falle des Nickels sogar die stabilste Stufe). Eisen im Speziellen ist ein unedles Metall, was dadurch verdeutlicht wird, dass sowohl für den Übergang Fe(II) / Fe(0) als auch Fe(III) / Fe(0) ein negatives Standardelektrodenpotential E^0 vorliegt. Für das Potential des Systems Fe(III) / Fe(II) gilt zwar ein positiver Wert, was bedeutet, dass prinzipiell Eisen(III) relativ leicht zu Eisen(II) zu reduzieren ist, allerdings existiert eine Vielzahl an Spezies mit höheren Elektrodenpotentialen, also Oxidationsmittel (z.B. Sauerstoff), welche eine Oxidation des Eisen(II) begünstigen und somit vielfach für eine nur mäßige Stabilität dieser Oxidationsstufe führen. Ferner muss bei Abweichungen von den Standardbedingungen die Abhängigkeit der Elektrodenpotentiale von der Temperatur T , der Konzentration c (oder Aktivität a) und dem pH-Wert sowie die ggf. vorliegende Kopplung mit weiteren Reaktionsgleichgewichten berücksichtigt werden. Eisen(II) ist demnach also eher unter reduzierenden Bedingungen stabil. Es gilt im Überblick für die Standardelektrodenpotentiale [61]:



Eisen als Metall ist demnach also als reaktiver Stoff zu bezeichnen. So reagiert z.B. Eisenpulver sehr heftig mit Sauerstoff zum thermodynamisch äußerst stabilen Eisen(III)-oxid (Fe_2O_3) oder mit den Halogenen Fluor, Chlor und Brom zum jeweiligen Eisen(III)-halogenid (FeX_3). Die hohe Affinität des Eisens zum Sauerstoff macht sich auch in der Korrosionsanfälligkeit des Metalls im unbehandelten Zustand unter sauerstoffreichen und wasserhaltigen Bedingungen mit der Bildung von Rost ($\text{FeO}(\text{OH})$, $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$) bemerkbar, wenn auch das Eisen ähnlich dem Aluminium an der Oberfläche eine Passivierungsschicht ausbildet. Ferner ist Eisen gegenüber verdünnten Säuren (z.B. verdünnte Salzsäure $\text{HCl}_{(\text{aq})}$, Schwefelsäure $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{aq})}$ oder Salpetersäure $\text{HNO}_{3(\text{aq})}$) unter Bildung von Wasserstoff und den jeweiligen Eisen(II)-Salzen reaktiv. Bei Einwirkung von konzentrierter H_2SO_4 oder HNO_3 wird dagegen aufgrund der genannten Neigung zur Passivierungsschicht keine weitere Reaktion beobachtet.

Anhand einer Betrachtung der erwähnten Eisen(III)-halogenide wird die Bindungsformenvielfalt des Eisens deutlich. So zeigt das Eisen(III)-fluorid (FeF_3) einen hauptsächlich ionischen Bindungscharakter, das Eisen(III)-chlorid (FeCl_3) bereits einen deutlichen kovalenten Einfluss (im festen Zustand kristallisiert es im BI_3 -Typ, allerdings bei $120\text{ }^\circ\text{C}$ Sublimation zu gasförmigen FeCl_3 - bzw. dimer Fe_2Cl_6 -Molekülen) und das Eisen(III)-bromid (FeBr_3) nahezu reinen kovalenten Charakter (fester Zustand bereits aus Molekülgittern bestehend). Diese fließenden Übergänge zwischen den Bindungsformen können z.B. mithilfe des PEARSON-Konzepts (HSAB-Konzept) erfasst werden, nach welchem Eisen(III) aufgrund seiner hohen Ladungsdichte als hartes Kation (harte LEWIS-Säure) auf die im Gruppenverlauf immer weicher werdenden Halogenid-Anionen (LEWIS-Basen) einen polarisierenden Einfluss ausübt. Dieser Anteil an kovalentem Bindungscharakter macht sich auch in der Eigenschaft der Hydrolyseempfindlichkeit in einer den Hydrolysereaktionen der Nichtmetallhalogenide ähnlichen Reaktion bzw. Reaktionsfolge bemerkbar. So kommt es z.B. bei dem Lösen des wasserfreien Eisen(III)-chlorids in Wasser zu einer Reaktionsfolge, in welcher zunächst das violette Hexaaqua-Eisen(III)-Kation ($[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$) gebildet wird, welches allerdings dann aber unter den meisten Bedingungen unmittelbar leicht in verschiedene hydrolysierte Spezies wie das gelb-braune $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^{2+}$ (dieses liegt im festen wasserhaltigen Eisen(III)-chlorid $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{ H}_2\text{O}$ praktisch bereits vor) unter Freisetzung eines Protons und damit Herabsetzung des pH-Wertes (Kationensäure) übergeht. Unter Erhöhung des pH-Wertes können diese Spezies als Isopolybasen über komplexe Kondensationsreaktionen zum Eisen(III)-hydroxid ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) bzw. diversen Eisen(III)-oxidhydroxid-Verbindungen, zusammengefasst als Eisenoxid-Hydrate bezeichnet ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{ H}_2\text{O}$), reagieren. Abschließend kann an den M(III)-Halogeniden auch die allgemein ausgeprägte Ähnlichkeit zum Verhalten des Aluminium(III) und Chrom(III) erkannt werden, die auf unter bestimmten Voraussetzungen sehr ähnliche Ladungsdichten zurückzuführen ist. So sind die Bindungssituationen mit der Zunahme an kovalentem Charakter bei den Fe(III)- und Al(III)-Halogenide praktisch identisch, wenn auch Aluminiumchlorid (AlCl_3) nicht im BI_3 -Typ (hcp der X⁻-Ionen als Grundlage) sondern wie das Chrom(III)-chlorid (CrCl_3) im sog. AlCl_3 -Typ (ccp der X⁻-Ionen als Grundlage) kristallisiert; allerdings zählen beide Strukturtypen zu den Schichtstrukturen. Auch die Fähigkeit zu erwähnten Hydrolysereaktionen kann demnach sowohl bei Al(III) als auch bedingt bei Cr(III) gefunden werden, was wiederum im Zusammenhang mit der hohen Stabilität der M(III)-oxide bzw. -hydroxide der drei ähnlichen Kationen steht und praktische Anwendung unter anderem in Form der Urotropin-Gruppe zum qualitativen Nachweis von Fe(III), Al(III) sowie Cr(III) im Rahmen des klassischen Kationen-Trennungsganges findet. [34 - 36], [61], [77 - 79]

2.3.2 Vorkommen, Gewinnung und Verwendungen des Metalls Eisen

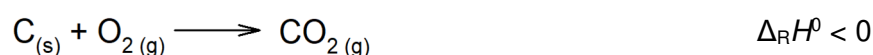
Das Eisen ist allgemein eines der am häufigsten vorkommenden Elemente. Dies wird zum einen anhand der Betrachtung der Elementhäufigkeiten im Universum, den globalen oder kosmischen Häufigkeitsverteilungsmustern deutlich, was im Modell in vielen Fällen anhand der solaren Elementverteilung unseres Sonnensystems praktiziert wird. Hierbei ist erkennbar, dass bei $Z = 26$, also dem Eisen, stets ein ausgeprägtes lokales Maximum vorliegt. Dies geht damit einher, dass das Element als Endpunkt der auf Kernfusionsreaktionen beruhenden einfachen astrophysikalischen Nukleosynthese in solaren Lebensstadien gilt - ob diese letzte Stufe des Silicium-Brennens mit Eisen als Endprodukt erreicht werden kann, hängt allerdings von der Masse des jeweiligen Sterns ab und betrifft nur die sog. massereichen Sterne und resultiert in einen gravitativen Kollaps im Rahmen von *Supernovae* mit Neutronensternen oder auch schwarzen Löchern als Produkt. Schwerere Elemente als Eisen sind dann nur noch über Neutroneneinfang kombiniert mit β -Zerfällen, den s- und r-Prozessen möglich, was zu einem deutlichen Abnehmen der Häufigkeiten dieser Elemente führt. Der Grund für diese besondere Stellung des Eisens resultiert aus dem Maximum der Kernbindungsenergie (pro Nukleon), in dessen Bereich sich das Nuklid ${}_{26}^{56}\text{E}$, also das Eisenisotop ${}^{56}\text{Fe}$ befindet. [14 - 15], [34], [59], [80]

Zum anderen spiegelt sich die Häufigkeit des Eisens auch bei einer Betrachtung des Schalenbaus der Erde deutlich wider. So besteht der Erdkern (sowohl der äußere flüssige als auch der innere feste Kern) primär aus Eisen bzw. einer Eisen-Nickel-Legierung und Fe nimmt hier die Position des häufigsten Elements ein. Im darauffolgenden Erdmantel zählt das Element neben Sauerstoff, Magnesium und Silicium ebenfalls zu den wichtigsten Komponenten des Aufbaus und liegt hier z.B. in Form des Minerals Wüstits (FeO bzw. Fe_{1-x}O), genauer des Magnesiowüstits ($(\text{Mg}, \text{Fe})\text{O}$) [39] oder diverser Eisensilicate als Teil des Mantelgesteins Peridotit vor. In der letzten Schale der Erde, der Erdkruste macht das Element Eisen einen Anteil von etwa 5,6 – 6,2% [35], [38] aus und steht damit hinsichtlich der Elementhäufigkeit der Erdkruste an vierter und betreffend der Metallhäufigkeit hinter Aluminium an zweiter Stelle. Das Eisen liegt hier meistens als Spezies der STRUNZ-Mineralklassen Klasse II Sulfide (Pyrit FeS_2 sowie Pyrrhotin FeS bzw. Fe_{1-x}S), Klasse IV Oxide/ Hydroxide (vor allem Hämatit $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Goethit $\text{FeO}(\text{OH})$ und Magnetit Fe_3O_4), Klasse VIII Silicate (z.B. Fayalit $\text{Fe}_2[\text{SiO}_4]$, Olivin $(\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Mn})_2[\text{SiO}_4]$ u.a.) und teilweise Klassen V Carbonate und VI Sulfate vor. Dabei sind diese Spezies entweder Teil meist silicatischer Steine bzw. Gesteine (Mineralgemenge in feinkristalliner oder amorpher Grundmasse) oder aber liegen aufgrund eines hohen Grades der im Rahmen der geologischen Gesteins-/ Mineralbildungsprozesse (Magmatismus, Hydrothermalprozesse, Sedimentation/ Verwitterung, Metamorphismus) auftretenden Fraktionierung als

relativ reine Stoffe und somit idiomorph (eindeutige Charakterisierung anhand stoffspezifischer physikalisch-chemischer und kristallographischer Eigenschaften) als Mineralien vor. In aufgrund des unedlen Charakters sehr seltenen Fällen (bezogen auf die Erdkruste) kommt das Eisen außerdem im Rahmen der Klasse I Elemente, also gediegen als Fe vor (z.B. durch extraterrestrischen Materialeintrag in Form der Eisen-Nickel-Meteorite, „Meteoreisen“). Abschließend sei an dieser Stelle auch das Vorkommen des Eisens mit biochemisch wichtigen Funktionen in Organismen (z.B. in Form der prosthetischen Gruppe Häm) erwähnt. Eine detailliertere Darstellung ausgewählter, für die vorliegende Arbeit wichtiger Eisenmineralien folgt in den Kapiteln 2.3.3 – 2.3.5 sowie die Erläuterung der Bedeutung des Eisens in biochemischen Prozessen bzw. Organismen anhand des ebenfalls untersuchten Hämoglobins im Kapitel 2.6.4. [34 - 35], [37 - 39], [81]

Um metallisches Eisen oder auch andere Eisenverbindungen erhalten zu können, wird auf die erwähnten Eisenmineralien bzw. Eisenerze (natürliche Vorkommen in Form von Mineralien oder Gesteinen von ökonomischem Interesse und Wert) zurückgegriffen, welche je nach Lagerstättentyp z.B. im Unter- oder Obertagebau gefördert werden. Für die Gewinnung des metallischen Eisens sind dabei in der heutigen Zeit überwiegend die oxidischen Eisenmineralien/-erze (Magnetit, Hämatit u.a.) von Bedeutung, die abgebaut und im Anschluss zumeist mithilfe des Hochofenprozesses verhüttet werden. Das Grundprinzip dieses Prozesses ist die Reduktion der Eisenoxide durch Kohlenstoff (in Form von Koks) bei hohen Temperaturen von mehr als 1000 °C. Dabei liegen, wie in Abb. 12a erkennbar, im Ofen aufgrund der Bauweise, der Betriebsweise (alternierende Schichtung von Koks und Eisenerz, letzteres vermischt mit Kalkstein zur Bindung des im Erz meist enthaltenen Silicat-/ Alumosilicat-Anteils) sowie der je Zone dominierenden Reaktionsschritte allerdings unterschiedliche Temperaturzonen vor, sodass sich ein Gradient von ca. 200 °C (im oberen Bereich, Vorwärmzone) bis hin zu etwa 1600 - 2000 °C (im unteren Bereich, Schmelzzone und Einblasstelle des sog. Windes/ der heißen Luft) ergibt. Vereinfacht können drei wesentliche und miteinander zusammenhängende Reaktionen angegeben werden:

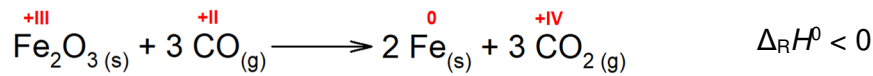
1. Oxidation des Kohlenstoffs zum Kohlenstoffdioxid:



2. Einstellung des BOUDOUARD-Gleichgewichts:



3. Reduktion des Eisenoxids (im Beispiel Fe₂O₃) zum Eisen (zur Verdeutlichung sind hier die Oxidationszahlen angegeben):



Die Reduktion der jeweiligen Eisenoxide verläuft real stufenweise über die Zwischenstufen Fe₃O₄ und FeO. Andere Methoden der Darstellung metallischen Eisens sind u.a. aluminothermische Verfahren oder aber auch das Recycling von Schrott. Diese übrigen Methoden haben allerdings eine im Vergleich zum Hochofen geringere Bedeutung. [34 - 36], [38]

Das im Rahmen des Hochofenprozesses gewonnenen Eisen enthält als Roheisen verfahrensbedingt noch erhöhte Anteile an Kohlenstoff (2,5 – 4% in verschiedenen Formen und Phasen wie fester Lösung, als Eisencarbid Cementit Fe₃C u.a. – hier sei auf das Eisen-Kohlenstoff-Zustandsdiagramm verwiesen) [36], was in den Materialeigenschaften als Festigkeit, gute Schmelz- und Gießbarkeit (Gusseisen) allerdings auch hohe Sprödigkeit und schlechte Schmiedbarkeit Auswirkung hat. Um die Idealeigenschaften des Metalls zu erhalten, werden Verfahren der Stahlherstellung (z.B. SIEMENS-MARTIN-Verfahren, THOMAS-Verfahren oder das modernere LINZ-DONAWITZ-Verfahren) genutzt, bei welchen im Wesentlichen der Kohlenstoffgehalt durch dessen Oxidation erniedrigt wird. Bei Stahl handelt es sich formal um Eisen mit einem bis auf unter 2% [38] verringertem Kohlenstoffgehalt (bei vielen Stahlsorten deutlich unter 2%). Außerdem ist es aufgrund der ausgeprägten Neigung des Eisens zu Legierungsbildungen (als intermetallische Phasen oder eutektische Legierungen) möglich, durch das kontrollierte und definierte Zugeben anderer Metalle wie Nickel, Chrom, Wolfram, Vanadium, Mangan oder Titan die spezifischen Materialeigenschaften des Stahls an unterschiedliche Anforderungen (z.B. höhere Korrosionsbeständigkeit) anzupassen. Somit resultiert eine große Anzahl verschiedener möglicher Stähle (z.B. der 18% Cr und 8% Ni enthaltende 18/8 Stahl oder auch Chrom-Vanadium-Stahl mit 1,2% Cr und 0,2% V). [34 - 36], [38]

Die beschriebenen großen mineralischen Eisenvorkommen (gute Verfügbarkeit) sowie dessen Materialeigenschaften (sowohl des Reinstoffes als auch der Anpassbarkeit der Eigenschaften an verschiedene Anforderungen) sind die Ursache dafür, dass das Eisen das wohl wichtigste Gebrauchsmetall der heutigen Zeit ist. So macht die Eisen-/ Stahlproduktion ca. 95% der gesamten Metallproduktion aus [38]. Eisen und Stahl finden Anwendung in nahezu allen Bereichen des Lebens. Genannt werden können u.a. das Bauwesen (z.B. Stahlbeton und -konstruktionen), Werkzeuge, Reaktoren für chemische/ biotechnologische Prozesse, Synthese (elementares Eisen als Edukt), Transport- und Lagerbehältnisse, Motoren, Heizkörper (Abb. 12d) aber auch (Sicherheits-)Zäune (z.B. Stahlgitter- und Streckmetallzäune), Küchengerätschaften

(Pfannen und Töpfe aus Edelstahl oder Gusseisen, Abb. 12b), Besteck (Abb. 12b), Armaturen (Abb. 12c) und Waffen (Schusswaffen und Hieb-/ Stoß-/ Stichwaffen, Abb. 12e), Munition (Stahlhülsen-Munition, Abb. 12e) oder militärische Schutzausrüstung (z.B. Stahlhelme, Abb. 12e) und Panzerungen. Angemerkt sei, dass das Metall in manchen Bereichen dennoch durch leichtere Metalle (z.B. Magnesium, Aluminium, Zink und jeweilige Legierungen im Flugzeug- und Karosseriebau) oder gar Polymere (z.B. verschiedene Polymere für bestimmte Bauteile bei Schusswaffen oder Polyamide, sprich Kevlar bei Schutzausrüstungen) im Zuge des technischen Fortschritts ersetzt (ergänzt) wurde oder wird. Abschließend sei angemerkt, dass die elementare bzw. metallische Form des Eisens bei weitem nicht die einzige Anwendung des Eisens ist. Auch eine Vielzahl von Eisenverbindungen werden technisch für viele Zwecke synthetisiert. Als Beispiele können die Eisenoxide/ -hydroxide (Farbpigmente, Magnetpigmente, Katalysatoren) oder aber auch die Eisenhalogenide (FeX_3 : Katalysatoren mit LEWIS-Säure-Aktivität, $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$: Ätzmittel für Platinen) bis hin zu Eisenkoordinationsverbindungen wie Cyano-Eisen-Komplexen (z.B. $\text{Fe}^{\text{III}}\{\text{Fe}^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]\}_3$: Berliner Blau – Farbpigment) oder Komplexen mit organischen Liganden (s. Kapitel 2.4) genannt werden. [34 - 36], [38], [82 - 86]

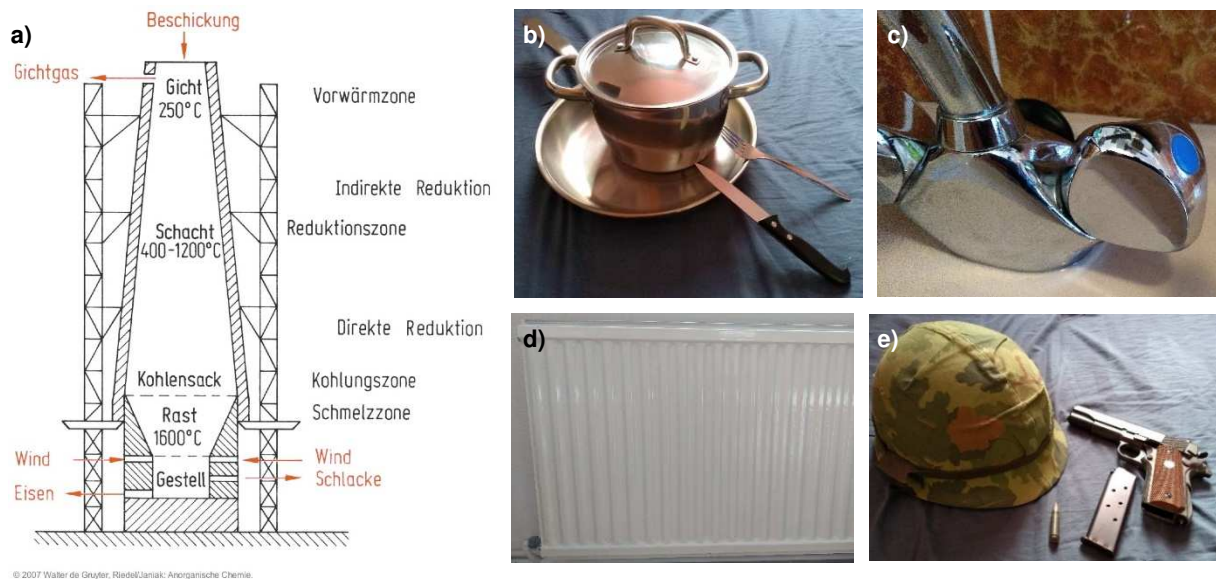


Abb. 12: Eisengewinnung und -verwendung - a) Schematischer Aufbau eines Hochofens (aus: [35]), b) Kochgeschirr und Besteck aus Edelstahl (Pfanne, Topf, Messer und Gabel), c) Edelstahl-Armatur, d) Heizkörper aus Stahl, e) Wehr- und Waffentechnik aus Stahl (von links US Stahlhelm M1 in der Version des Vietnamkrieges, 7,62 x 39 mm Patrone mit Stahlhülse, Selbstladepistole *Colt* .45 ACP und Magazin aus Stahl).

2.3.3 Oxidisch-hydroxidische Eisenverbindungen – physikalisch-chemische Eigenschaften und natürliche Vorkommen

Als die wichtigsten oxidischen (binären) und hydroxidischen Eisenverbindungen sind Eisen(III)-oxid (Fe_2O_3), Eisen(III)-hydroxid ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) bzw. Eisen(III)-oxidhydroxid ($\text{FeO}(\text{OH})$) und Eisen(II, III)-oxid (Fe_3O_4) zu nennen, welche alle in den experimentellen Durchführungen dieser Arbeit hinzugezogen wurden. Grundsätzlich gilt für diese Verbindungen einleitend zu betonen, dass sie sich bei Standardbedingungen durch eine thermodynamisch und kinetisch äußerst hohe Stabilität auszeichnen. Dies wird u.a. an einer Betrachtung der äußerst niedrigen Löslichkeitsprodukte K_L der Hydroxide deutlich. So wird für Eisen(III)-hydroxid eine Löslichkeit von $K_L \approx 10^{-38} - 10^{-40} \text{ mol}^4/\text{L}^4$ [35], [57] angegeben, was bedeutet, dass das Hydroxid besonders schwerlöslich ist und z.B. bereits bei noch (mäßig) saurem pH-Wert ausfallen kann. Dies kann damit erklärt werden, dass es sich bei $\text{Fe}(\text{OH})_3$ nicht um eine rein ionische Verbindung handelt, sondern deutlich ausgeprägte kovalente Anteile und somit im Festkörper Eigenschaften eines kovalenten Netzwerkes vorhanden sind. Dies steht im Einklang mit der Bildung des Hydroxids über die für solche Isopolybasen typischen komplexen Kondensationsmechanismen (vgl. Kap. 2.3.1). Diese Aspekte gelten sinngemäß auch für die Oxidhydroxide und Oxide, zumal besonders $\text{FeO}(\text{OH})$ und Fe_2O_3 als höhere Kondensationsgrade (höherer Grad der Wasserabspaltung – in Analogie zu den Säuren und Isopolysäuren dann $\text{FeO}(\text{OH})$ als meta-Form und Fe_2O_3 als vollständiges Anhydrid) des $\text{Fe}(\text{OH})_3$ gesehen werden können. Da der exakte Kondensationsgrad und somit Wassergehalt stark von den Bedingungen abhängig ist, wird häufig anstelle von Eisen(III)-hydroxid auch zusammengefasst von wasserhaltigen Oxiden ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$) gesprochen. Ferner wird die Stabilität der Oxide auch anhand der sehr negativen Standardbildungsenthalpien $\Delta_f H^\circ$ und hohen Gitterenthalpien deutlich. So gilt für Eisen(III)-oxid $\Delta_f H^\circ (\text{Fe}_2\text{O}_3) = -824,2 \text{ kJ/mol}$ [61] und für das Eisen(II, III)-oxid $\Delta_f H^\circ (\text{Fe}_3\text{O}_4) = -1118,4 \text{ kJ/mol}$ [61]. Rein qualitativ können diese hohen Stabilitäten der Eisen-Oxo- und Eisen-Hydroxo-Verbindungen über das PEARSON-Konzept erklärt werden, in welchem nach der Substratregel gilt, dass die harten Fe(III)-Kationen besonders gut durch die harten Oxid-/ Hydroxid-Ionen stabilisiert werden. [34 - 36], [57], [61], [78]

Eisen(III)-oxid (Fe_2O_3) und Eisen(III)-oxidhydroxid ($\text{FeO}(\text{OH})$):

Das wasserfreie Eisen(III)-oxid kommt in den drei Modifikationen $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ sowie $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (untergeordnete Bedeutung) vor. Dabei ist die α -Modifikation bei Standardbedingungen die stabilste Phase, wohingegen $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ als bei Standardbedingungen metastabil zu bezeichnen ist. Der strukturelle Unterschied zwischen den Phasen liegt darin, dass $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ isotyp zu $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ und $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ ist, also im Korund-Typ ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Typ) kristallisiert (hcp der O^{2-} -Ionen, 2/3 der Oktaederlücken durch Fe^{3+} -Kationen besetzt, s. Abb. 13c und 13d) während es sich bei

dem $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ um eine spezielle Defektspinellstruktur (ccp der O^{2-} -Ionen als Basis; zu Spinellstrukturen siehe Fe_3O_4) handelt. Hinsichtlich der allgemeinen Eigenschaften gilt, dass es sich zumeist um eine rote – rotbraune (α -Modifikation, Abb. 13a) oder braune – schwarze (γ -Modifikation), meist pulverförmige, harte und antiferromagnetische (α -Modifikation, bis zum Überschreiten der NÉEL-Temperatur $T_N = 955 \text{ K}$ [34], ab welcher Paramagnetismus vorliegt) oder ferrimagnetische (γ -Modifikation) Substanz handelt, die sich, aufgrund der bereits beschriebenen Stabilität, beständig gegen unterschiedliche chemische Einflüsse zeigt (z.B. gegenüber Säuren oder Laugen). Diese verminderte Reaktivität ist allerdings in gewisser Weise von der Vorbehandlung des Eisenoxids abhängig (stark geblühtes $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ist auch gegen heiße konzentrierte Säuren beständig). Dargestellt werden kann Eisen(III)-oxid u.a. über die direkte Oxidation des Eisens mittels Sauerstoff (α -Phase), die Entwässerung gefällter Eisen(III)-hydroxide durch Erhitzen (α -Phase) und das Oxidieren des Eisen(II, III)-oxids unter Sauerstoffeinwirkung (γ -Phase). Bedeutung haben die Eisen(III)-oxide neben der Gewinnung von Eisen (hoher Eisengehalt von $\omega_{\text{rel}}(\text{Fe})_{\text{Hämatit, rein}} \approx 70\%$ [38], dazu Verweis auf die natürlichen Vorkommen) u.a. in der Anwendung als Farbpigmente (vor allem $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) oder Magnetpigmente ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$). [34 - 36], [38], [75], [77], [87 - 88]

Das Eisen(III)-oxidhydroxid ($\text{FeO}(\text{OH})$) ist in direktem Zusammenhang mit dem Eisen(III)-oxid zu betrachten. So kommt auch das $\text{FeO}(\text{OH})$ in zwei Modifikationen vor, in welcher das $\alpha\text{-FeO}(\text{OH})$ gegenüber dem $\gamma\text{-FeO}(\text{OH})$ stabiler ist. Außerdem müssen die bereits beschriebenen Zusammenhänge hinsichtlich der Bildung bzw. der Fällung der Eisen(III)-hydroxide aus wässriger Lösung bedacht werden, nach denen Eisenhydroxide vereinfacht als wasserhaltige Oxide des Typs $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ aufgefasst und demnach das Hydroxid vom Typ $\text{FeO}(\text{OH})$ als meta-Form des $\text{Fe}(\text{OH})_3$ und somit Zwischenstufe zur vollständigen Kondensation zum Fe_2O_3 betrachtet werden kann. So kann $\alpha\text{-FeO}(\text{OH})$ z.B. durch das vorsichtige Erwärmen von gefälltem Eisen(III)-hydroxid hergestellt werden und fällt zumeist als braun-gelbes bis ockerfarbenes Pulver (vgl. Abb. 13b) an. Eisenoxidhydroxid ist ebenfalls hinsichtlich der Anwendung den Eisen(III)-oxiden ähnlich und wird z.B. als Farbpigment verwendet. Ferner wird die Bildung von $\gamma\text{-FeO}(\text{OH})$ als ein mögliches Produkt bei der Korrosion des Eisens in sauerstoffreicher und feuchter Umgebung (Rosten) angesehen. [34 - 36]

In der Natur kommt das $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ in Form des Minerals Hämatit, auch Roteisenstein oder Blutstein genannt, sehr häufig und weit verbreitet vor. Hierbei liegt es entweder als Bestandteil metamorpher und magmatischer Gesteine oder aber idiomorph und somit weitgehend rein vor (z.B. in hydrothermalen Lagerstätten). Teilweise kann es dabei z.B. vergesellschaftet mit Ilmenit (FeTiO_3), mit welchem es sogar eine Mischkristallreihe bildet (weitgehende Isotypie bzw. Homöotypie zwischen $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ und FeTiO_3), oder auch Pyrit (FeS_2 , s. Kap. 2.3.4) vorkommen.

Hämatit weist eine MOHS-Härte von 6 sowie die Eigenschaft einer roten bis grau-schwarzen Farbe mit teilweise metallischem Glanz auf (vgl. Abb. 13e). Die exakte Farbe sowie auch das Auftreten des Glanzes ist davon abhängig, in welcher Form das Mineral vorliegt. Tritt es in der sehr häufigen Form der polykristallinen Masse (Abb. 13e links) auf, so ist es eher mattgrau bzw. teilweise rot (in sehr feinem Zustand). Andere Formen wie z.B. tafelige Kristalle oder aber auch die häufige Varietät des sog. roten Glaskopfes (Abb. 13e rechts), welche durch nierenförmige Aggregate charakterisiert ist, zeigen wiederum zusätzlich zu grauer (ggf. rot durchscheinender) bis schwarzer Farbe besonders ausgeprägten Glanz. Die Strichfarbe des Minerals ist in allen Fällen rot. Auch die γ -Modifikation des Fe_2O_3 kommt in seltenen Fällen natürlich als Mineral Maghemit vor, welches allerdings hier nicht näher beschrieben werden soll, da es im Rahmen der Arbeit nicht verwendet wurde. [37 - 39]

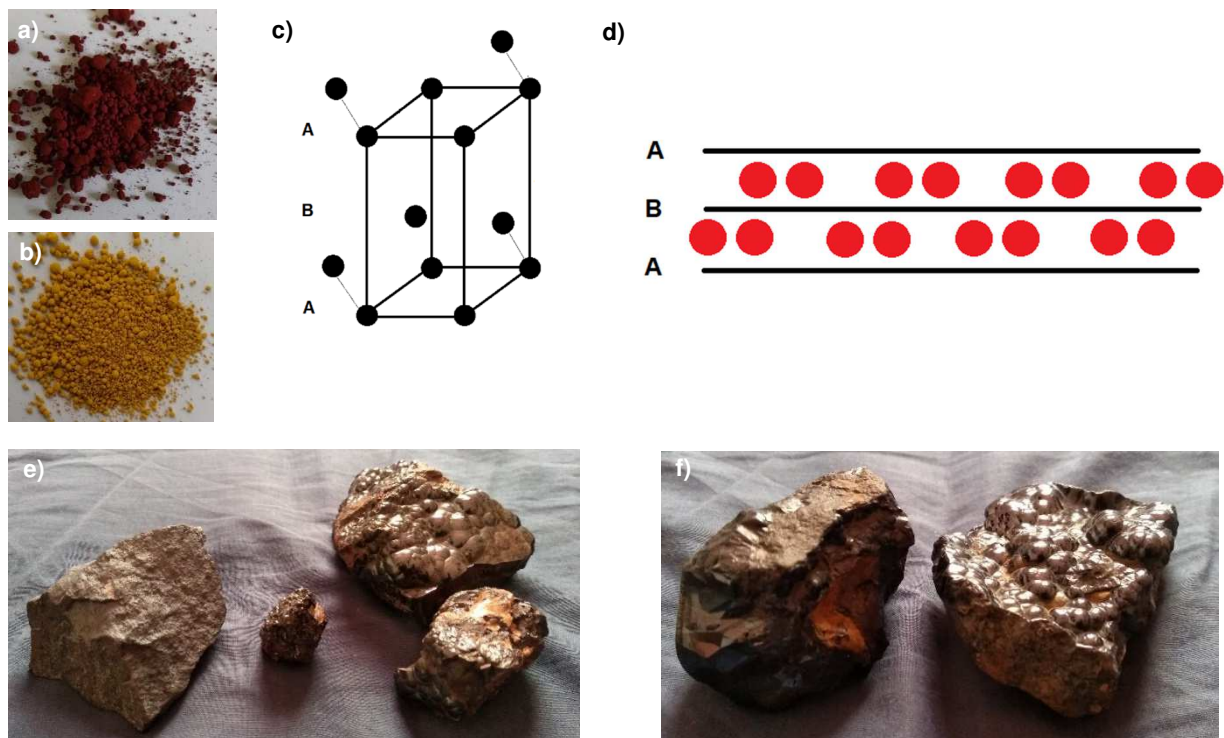


Abb. 13: Eisen(III)-oxid und Eisen(III)-oxidhydroxid - a) α -Eisen(III)-oxid als Mikropulver, b) α -Eisen(III)-oxidhydroxid als Nanopulver, c) Elementarzelle einer hcp (bei $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ wird diese durch die O^{2-} -Anionen gebildet), d) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Struktur in einem Packungsschichten-Abfolge-Schema (schwarz: hcp, rot: Fe^{3+} in den Oktaederlücken der hcp) zur Verdeutlichung der 2/3 Oktaederlückenbesetzung, e) Hämatit, links als polykristalline Masse (Herkunft: Belo Horizonte, Minas Gerais, Brasilien), mittig grobkristallin (Herkunft: Ilfeld, Harz, Deutschland) und rechts als roter Glaskopf (Herkunft vorne: Bad Lauterberg, Harz, Deutschland; Herkunft hinten: Marokko), f) Goethit als brauner Glaskopf (Herkunft: Marokko).

Das $\alpha\text{-FeO(OH)}$ wird in der Natur als Goethit, auch als Nadeleisenerz bezeichnet, gefunden. Goethit ist dem Hämatit grundsätzlich äußerst ähnlich, was mit der bereits erläuterten direkten Beziehung zwischen Fe_2O_3 und den Eisen(III)-hydroxiden zusammenhängt. So tritt auch der

Goethit als grau-schwarze (ggf. rötlich durchscheinende) Kristalle oder polykristalline Massen auf, die eine MOHS-Härte von 6 zeigen. Häufig sind Goethit-Kristalle aber in Abgrenzung zum Hämatit eher nadelig und weisen außerdem in einigen Fällen einen braunen bis gelblichen Farbanteil auf. Daher wird die ebenfalls beim Goethit auftretende Glaskopf-Varietät in Abgrenzung auch als brauner Glaskopf (Abb. 13f) bezeichnet. Es sei allerdings hervorgehoben, dass eine eindeutige Unterscheidung des Minerals vom Hämatit phänomenologisch (makroskopisch) nur über die Strichfarbe möglich ist; diese ist im Falle des Goethits braun. Als entfernte Varietäten oder verwandte Mineralien des Goethits können auch Limonite (Brauneisensteine) genannt werden, die eine Mischung verschiedener Eisen(III)-oxidhydroxide und Eisen(III)-hydroxide, also wasserhaltiger Oxide darstellen und die u.a. bei Verwitterung des Hämatits als Sekundärmineralien auftreten. [37 - 39]

Eisen(II, III)-oxid (Fe_3O_4):

Eisen(II, III)-oxid liegt in den meisten Fällen als (matt-)schwarzes Pulver (Abb. 14a) und teilweise aber auch in Form größerer Kristallite vor, die einen metallischen Glanz zeigen. Charakteristisch für das Fe_3O_4 ist vor allem der ausgeprägte Ferrimagnetismus sowie die Eigenschaft der elektrischen Leitfähigkeit. Diese magnetischen und elektrischen Merkmale gehen auf die chemische Natur und die Kristallstruktur des Stoffes zurück. So handelt es sich bei Eisen(II, III)-oxid um eine gemischtvalente Verbindung, in welcher das Eisen sowohl in der Oxidationsstufe +II als auch +III vorliegt und gehört somit zu den ternären Oxiden bzw. könnte als Mischoxid der schematischen Summenformel $\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}^{\text{II}}\text{O}$ gesehen werden. Als Festkörper liegt das Eisen(II, III)-oxid in einer dem Spinell-Typ (MgAl_2O_4 -Typ) zugehörigen Kristallstruktur vor, weshalb die Summenformel in Analogie zum Spinell auch oft als $\text{Fe(II)Fe(III)}_2\text{O}_4$ angegeben wird. Im Detail liegt allerdings nicht wie bei MgAl_2O_4 ein Normal-Spinell-Typ sondern der Typus des inversen Spinells vor, was in Abb. 14b dargestellt ist. Im inversen Fall bilden wie bei normalen Spinellen die Oxid-Anionen eine ccp und auch weiterhin sind 2/3 der Kationen in Oktaeder- und 1/3 in Tetraederlücken dieser Packung verteilt, wobei insgesamt die Hälfte der möglichen Oktaeder- und ein Achtel der Tetraederlücken der ccp besetzt werden. Der Unterschied liegt in der definierten Platzverteilung der Metalle in unterschiedlichen Oxidationsstufen. Während im normalen Spinell die M(III)-Kationen die Oktaeder- und die M(II)-Ionen die Tetraederlücken besetzen, liegen im inversen Fall die M(II)-Kationen oktaedrisch und die M(III)-Spezies zur Hälfte tetraedrisch und oktaedrisch vor. Demnach kann als Summenformel für Eisen(II, III)-oxid zur Widerspiegelung des Strukturtyps eines inversen Spinells $\text{Fe(III)}^{\text{IV}}\text{Fe(II)}^{\text{O}}\text{Fe(III)}^{\text{O}}\text{O}_4$ oder $\text{Fe(III)(Fe(II), Fe(III))O}_4$ angegeben werden. Hervorgehoben sei außerdem der stetige Elektronenaustausch zwischen Fe(II) und Fe(III) auf den Oktaederplätzen, sodass diese analytisch nur schwer unterschieden werden können. Dieser Elektronenaustausch gilt auch als Ursache für die elektrische Leitfähigkeit des Stoffes. Hinsichtlich

der chemischen Eigenschaften sei die hohe Beständigkeit (z.B. gegenüber Säuren und Basen) genannt, wie sie auch bei Eisen(III)-oxid und unter Einschränkung dessen Hydraten auftritt und bereits erläutert wurde. Die Darstellung des Fe_3O_4 kann beispielsweise über die Oxidation des Eisens unter geringem Sauerstoffdruck oder im Wasserdampf erfolgen, ist aber auch über basische Fällungen aus Lösungen, welche Fe(II) und Fe(III) in stöchiometrisch abgestimmten Verhältnissen enthalten (Fe_3O_4 -Nanopartikel-Synthese) möglich. Bedeutung hat Fe_3O_4 in der Eisengewinnung (hoher Eisengehalt von $\omega_{\text{rel}}(\text{Fe})_{\text{Magnetit, rein}} \approx 72\%$ [38], Magnetit gilt als das wichtigste Eisenerzmineral [39], siehe natürliche Vorkommen), als synthetisches Produkt aber auch als Farb-/ Magnetpigment und vor allem Katalysator (die technische Synthese des wichtigen Stoffes Ammoniak nach dem HABER-BOSCH-Verfahren basiert auf Fe_3O_4 als heterogenem Katalysator). [34 - 36], [38 - 39], [75], [77], [88 - 89]

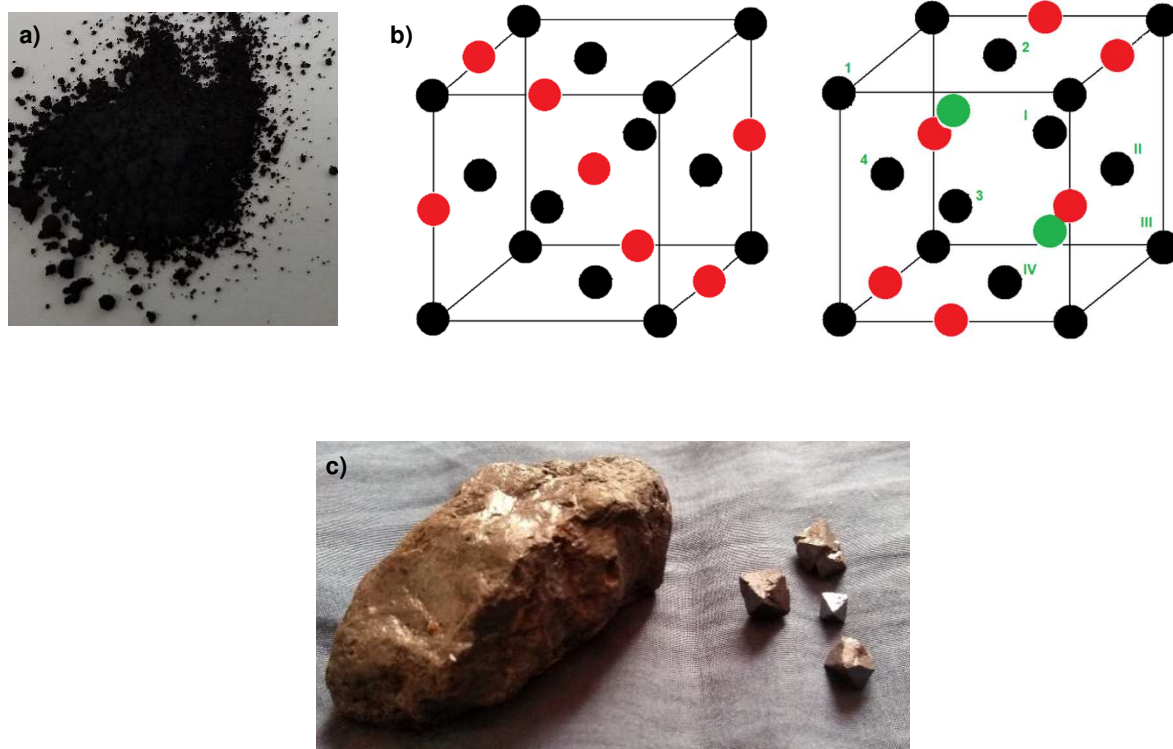


Abb. 14: Eisen(II, III)-oxid - a) Eisen(II, III)-oxid als Mikropulver, b) Die zwei ccp-Untereinheiten der Fe_3O_4 -Struktur (schwarz: O^{2-} -Anionen bilden ccp, rot: $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ auf Oktaederplätzen, grün: Fe^{3+} in Tetraederlücken, die Tetraeder bildenden Anionen sind im Uhrzeigersinn jeweils beschriftet – alternierende 3D-Verknüpfung der beiden Untereinheiten führt zur acht ccp-Einheiten enthaltenden Elementarzelle mit der Besetzungsbilanz von 1/2 Oktaederlücken und 1/8 Tetraederlücken), c) Magnetit, links als Aggregat (Herkunft: Mexiko) und rechts als oktaedrische Einkristalle (Herkunft: Belo Horizonte, Minas Gerais, Brasilien).

Das sehr häufige Mineral Magnetit (sowohl in magmatischen und metamorphen Gesteinen als auch idiomorph) stellt das natürliche Vorkommen des Eisen(II, III)-oxids dar. Dabei ähnelt es in vielen mineralogischen Merkmalen dem Hämatit. Hierbei sind die MOHS-Härte von 6, die schwarz-graue Farbe (im Gegensatz zum Hämatit oder Goethit ist hier aber auch die

Strichfarbe schwarz), der metallische Glanz und das Auftreten in Form von polykristallinen Aggregaten (Abb. 14c links) zu nennen. Die sich besonders von den beschriebenen Eisen(III)-oxid-Mineralien abhebenden Eigenschaften sind vor allem der vorhandene Ferrimagnetismus und das Auftreten von (nahezu) perfekt oktaedrischen Einkristallen (Abb. 14c rechts) in manchen metamorphen Gesteinen. Allerdings besteht ein weiterer Zusammenhang in Form von Magnetit-Verwitterungen (Limonit) und -Pseudomorphose (Hämatit) mit den Eisen(III)-oxid-Spezies. Abschließend sei angemerkt, dass in der inversen Spinellstruktur bei Magnetit häufig Fe(II) z.B. gegen Mn(II) und Fe(III) u.a. gegen Al(III), Cr(III), Mn(III) oder Ti(IV) (und Fe(II)) statistisch ersetzt sein kann. [37 - 39], [90]

2.3.4 Sulfidische Eisenverbindungen – physikalisch-chemische Eigenschaften und natürliche Vorkommen

Zu den wichtigsten Eisensulfiden zählen Eisen(II)-sulfid (FeS), Eisen(II)-disulfid (FeS₂) und das Eisen(III)-sulfid (Fe₂S₃), wovon allerdings in der Arbeit nur die ersten beiden verwendet wurden und demnach auch nur diese in der folgenden detaillierteren theoretischen Beschreibung Beachtung finden. Dazu sei allerdings angemerkt, dass es sich bei Eisen(III)-sulfid um eine Verbindung handelt, die sich ohnehin leicht in das Eisen(II)-sulfid und Schwefel (oder Eisen(II)-disulfid) umwandelt und somit auch ein natürliches Vorkommen als Mineral entfällt. Für Eisen(II)-sulfid und -disulfid kann zunächst allgemein gesagt werden, dass es sich um schwerlösliche Stoffe handelt, wie es bei vielen Sulfiden (vor allem Schwermetallsulfiden wie PbS, CuS, HgS, NiS, CoS etc.) meistens der Fall ist. So wird für Eisensulfid ein Löslichkeitsprodukt von $K_L(\text{FeS}) \approx 10^{-18} - 10^{-19} \text{ mol}^2/\text{L}^2$ [35], [57] angegeben, was im Einklang mit den Prinzipien des PEARSON-Konzepts erklärt werden kann (weiches Fe²⁺ und weiches S²⁻). Bei der Betrachtung der Schwerlöslichkeit gilt es allerdings die bei Sulfiden besonders ausgeprägte Abhängigkeit der Löslichkeit vom pH-Wert sowie auch möglichen zusätzlich überlagerten Redoxreaktionen (Oxidation des Sulfid-Anions, sprich S(-II) zu Schwefel S(0) oder Sulfat, also S(+VI) und Oxidation des Eisens) zu beachten. Dies wird daran deutlich, dass in konzentrierten Säuren (vor allem HNO₃) beide Eisensulfide und in Säuren geringerer Konzentration zumindest das FeS gelöst werden können. Ebenfalls sei die für beide Sulfide, in feinem Zustand besonders ausgeprägte Oxidationsempfindlichkeit gegenüber Luftsauerstoff genannt. Hierbei bilden sich dann wieder die in Kap. 2.3.3 beschriebenen sehr stabilen Eisen(III)-oxide sowie deren Hydrate (in feuchter Umgebung). Außerdem weisen sowohl das FeS, als auch in besonders ausgeprägter Art das FeS₂ einige deutlich metallische Eigenschaften, z.B. metallischen Glanz oder auch Leitfähigkeit auf. Bezogen auf das FeS kann hierbei auf den ohnehin bei vielen Sulfiden neben dem ionischen oder kovalenten Anteil vorhanden metallischen Bindungscharakter sowie das Bändermodell verwiesen werden. Metallähnliche Farben, Glanz

und (Halb-)Leitereigenschaften sind hier keine Seltenheit (siehe z.B. ZnS). Im Falle des FeS₂ handelt es sich sogar bereits um eine Art der intermetallischen Phasen, eine ZINTL-Phase (Disulfid-Ion S₂²⁻ als Poly- bzw. ZINTL-Anion dessen lineare Hantelstruktur mittels ZINTL-KLEMM-BUSMANN-Konzept erfasst werden kann). Dabei gilt, dass ZINTL-Phasen intermetallische Phasen mit noch relativ großem ionischen Einfluss sind. [34 - 36], [57], [77], [79], [87], [91]

Eisen(II)-sulfid (FeS):

Das Eisen(II)-sulfid liegt im Regelfall als schwarzes bis schwarz-grünes Pulver vor (vgl. Abb. 15a). Beim Vorliegen größerer Kristalle kann es auch eine goldgelbe, messingähnliche Farbe mit metallischem Glanz aufweisen. Die Kristallstruktur des FeS ist isotyp zum Nickelarsenid und es liegt dementsprechend der für Übergangsmetallsulfide des Typs M(II)S häufige NiAs-Strukturtyp vor, welcher in Abb. 15b und 15c zu sehen ist (hcp der S²⁻-Anionen, Fe²⁺-Kationen in sämtlichen Oktaederlücken). Damit lässt sich die oftmals beobachtbare Nichtstöchiometrie bzw. Phasenbreite des Eisensulfids erklären. So kommt es zu Kristallstrukturdefekten in Form von Leerstellen, die in einem formalen Eisenunterschuss (real Ausgleich durch Fe(III)) deutlich werden und die Summenformel wird exakter als Fe_{1-x}S angegeben (teilweise aber in definierter Art z.B. als Fe₉S₁₀; hier ist der Übergang zu Überstrukturen fließend). Dargestellt werden kann Eisen(II)-sulfid entweder über den direkten Umsatz von Eisen (Eisenpulver) mit Schwefel oder aber auch durch das Fällern von Fe(II) aus alkalischer Lösung mittels Sulfid-Zugabe (z.B. (NH₄)₂S-Lösung). Bedeutung hat der Stoff u.a. für die Gewinnung von Schwefelwasserstoff (H₂S) im Labormaßstab und teilweise zur technischen Eisen(II)-sulfat-Darstellung. Zur Gewinnung des Eisens wird natürliches FeS (genauso wie FeS₂) praktisch nicht (mehr) verwendet, da im Vorlauf zur Reduktion des Eisen(II) mittels Kohlenstoff ein Rösten (Entfernen des Sulfids und Bildung oxidischer Eisenverbindungen) nötig ist und außerdem der Eisengehalt deutlich unter den ebenfalls häufigen oxidisch-hydroxidischen Mineralien/ Erzen liegt. [34 - 36], [38], [77], [87]

Die natürlichen Vorkommen des Fe_{1-x}S, also einer Reihe Eisen(II)-sulfide mit variablem Fe(II)-Unterschuss, werden mit der Mineralsammelbezeichnung Pyrrhotin betitelt. Dabei tritt das Mineral in fast allen Lagerstättentypen entweder als goldbraun-glänzende Kristalle oder aber Kristallaggregate (polykristalline, derbe Massen, vgl. Abb. 15d) auf, die sich durch eine geringe Härte (MOHS-Härt von etwa 4) auszeichnen. Ebenfalls charakteristisch für Pyrrhotin ist das Magnetit ähnliche ferrimagnetische Verhalten, was dem Mineral auch die alternativen Bezeichnungen Magnetkies oder Magnetopyrit einbrachte, und der relativ hohe Gehalt an Platingruppenmetallen (z.B. Osmium). [37], [39], [92]

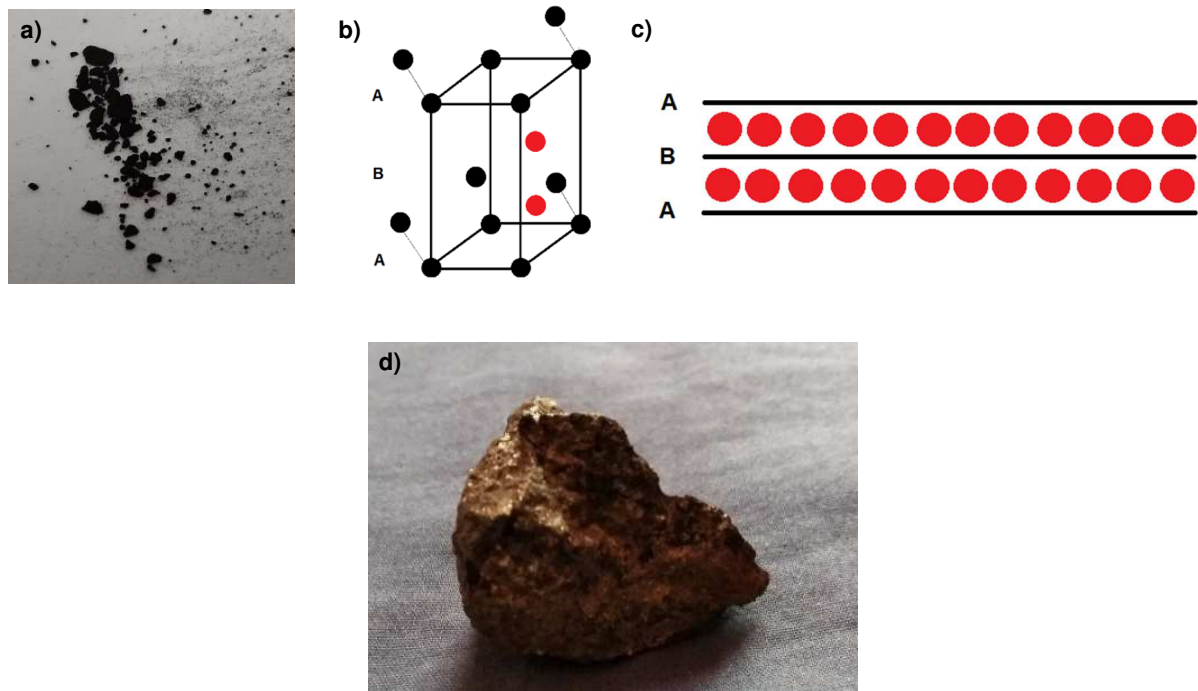


Abb. 15: Eisen(II)-sulfid - a) Eisen(II)-sulfid als Pulver, b) Elementarzelle der FeS-Struktur, Verlauf der Schichtung zusätzlich angedeutet (schwarz: S²⁻-Ionen bilden eine hcp, rot: Fe²⁺ besetzen alle n Oktaederlücken), c) FeS-Struktur in einem Packungsschichten-Abfolge-Schema (schwarz: hcp, rot: Fe²⁺ in den Oktaederlücken der hcp) zur Verdeutlichung der vollständigen Oktaederlückenbesetzung, d) Pyrrhotin als Aggregat (Herkunft: Radautal, Harz, Deutschland).

An der Stelle der natürlichen FeS-Vorkommen seien auch die biochemisch bedeutenden Eisen-Schwefel-Cluster (Fe-S-Cluster) genannt, in welchen ebenfalls formal Fe-S-Einheiten als [FeS]_n (innerhalb einer Proteinmatrix) vorliegen. Diese stellen als prosthetische Gruppen neben Chinon/ Chinol-Systemen (z.B. das pflanzliche Plastochinon PQ und das tierische Ubichinon Q) und Häm-Gruppen (vgl. Kapitel 2.6.4) die wichtigsten Komponenten bei biologischen Redoxprozessen, vor allem in Form von Elektronentransportketten (Lichtreaktion der Photosynthese, Endoxidation der Zellatmung) dar, weil das Eisen leicht zwischen den Oxidationsstufen Wechseln kann (zwischen +II und +III). So kommen sie u.a. im Cytochrom-bf-Komplex der Thylakoidmembranen pflanzlicher Chloroplasten aber auch in den Protein-/ Enzymkomplexen I, II und III (in III als RIESKE-Zentrum) der tierischen/ pflanzlichen Mitochondrienmembran in der genannten Funktion vor. Solche in den Enzymkomplexen vorliegenden Eisen-Schwefel-Proteine werden in Abgrenzung zu Häm haltigen Eiweißen als Nicht-Häm-Proteine bezeichnet. [93 - 94]

Eisen(II)-disulfid (FeS₂):

Das Disulfid des Eisen(II) liegt zumeist als gröbere goldgelb-glänzende Kristalle oder aber als grün-schwarzes Pulver (s. Abb. 16a) vor. Festkörperchemisch betrachtet handelt es sich, wie bereits einleitend beschrieben, um eine ZINTL-Phase, sodass die metallischen Eigenschaften

noch stärker als beim Monosulfid ausgeprägt sind. Die Kristallstruktur ist dem Natriumchlorid isotyp (bzw. homöotyp – je nachdem, wo die Definitionsgrenzen gesetzt werden³) und es liegt genähert der NaCl-Strukturtyp (die ZINTL-Ionen S_2^{2-} bilden eine ccp und Fe^{2+} besetzt alle Oktaederlücken, vgl. Abb. 16b) vor. Da eine ganze Reihe weiterer Übergangsmetalldisulfide (z.B. CoS_2 , NiS_2 , OsS_2) analoge Kristallstrukturen aufweisen, wird in diesen Fällen dann auch vom FeS_2 - bzw. Pyrit-Typ gesprochen. Synthetisch zugänglich ist Eisendisulfid u.a. über den Umsatz des Eisen(II)-monosulfids mit Schwefel unter Wärmeeinwirkung und Vakuumbedingungen. Hinsichtlich der heutigen Bedeutung des FeS_2 als Quelle für die Eisengewinnung gelten die gleichen einschränkenden bzw. ausschließenden Aussagen wie für das FeS . Allerdings wird es teilweise noch für die großtechnische Herstellung von Schwefelsäure nach dem (Doppel-)Kontaktverfahren zur Erzeugung des nötigen Eduktes Schwefeldioxid (SO_2) verwendet, sofern nicht das SO_2 , welches beim Verhütten/ Rösten anderer Metallsulfide (z.B. Kupfergewinnung) frei wird, genutzt oder das Gas sogar direkt aus der Oxidation elementaren Schwefels mit Sauerstoff erzeugt wird. [34 - 36], [38], [77], [87]

Die wichtigste Form des natürlichen Eisen(II)-disulfids ist das Mineral Pyrit (Eisenkies, Schwefelkies). Dabei gilt, dass dieses Mineral in den verschiedensten Lagerstättentypen auftauchen kann, da eine geochemische Bildung bei sehr unterschiedlichen Bedingungen und in variablen Milieus, solange Fe(II) sowie eine Schwefel- bzw. Sulfid-Quelle vorhanden sind, möglich ist. Hieraus resultiert eine so große Häufigkeit des Pyrits, dass es das häufigste aller Sulfidminerale ist. Pyrit tritt in den meisten Fällen in Form (teilweise nahezu perfekt) kubischer Kristalle auf (Abb. 16c) und stellt somit ein anschauliches Beispiel für das Korrespondenzprinzip zwischen Kristallsystem bzw. -struktur (Kristallstruktur setzt sich aus Kristallgitter/ -system und Basis zusammen) und der makroskopischen Morphologie dar. Die relativ harten (MOHS-Härte von 6 – 6,5) Pyrit-Kristalle zeigen eine goldgelb glänzende, teilweise silbrige Farbe, woher auch der volkstümliche Name „Narren-“ (*fools gold*) oder „Katzengold“ kommt. Die Strichfarbe der Kristalle ist dabei grün-schwarz. Relativ häufig tritt Pyrit außerdem in Paragenese mit den Mineralien Chalkopyrit ($CuFeS_2$), Sphalerit (ZnS) und Hämatit oder Goethit auf. Letztere Vergesellschaftung hängt in einigen Fällen auch mit einem der Verwitterungswege des Eisenminerals zu diesen oxidisch-hydroxidischen Eisenmineralien zusammen. Es ist zu erwähnen, dass Eisen(II)-disulfid in der Natur auch noch in einer zweiten Modifikation vorkommen kann. Dabei handelt es sich um das Mineral Markasit (Wasserkies), welches dem Pyrit in den

³ Sowohl Iso- als auch Homöotypie beschreiben den Grad und die Art der Ähnlichkeit zwischen Kristallstrukturen. Streng kristallographisch definiert liegt Isotypie nur dann vor, wenn zwei Festkörper analoge Summenformeln sowie die gleiche Kristallstruktur bezogen auf alle Eigenschaften (Kristallsystem mit Symmetrie, Basis mit Atomlagen, Koordinationspolyedern etc.) aufweisen (z.B. ist PbS isotyp zu $NaCl$). Homöotypie ist dann der Fall, wenn die Strukturen zwar ähnlich sind, allerdings nicht alle Bedingungen der Isotypie erfüllt sind, z.B. die Summenformeln einander nicht ganz entsprechen, Atomkoordinaten zu stark abweichen oder auch die Symmetrie anders ist (z.B. ist $CaCO_3$ in der Calcit-Modifikation homöotyp zu $NaCl$, da verzernte $NaCl$ -Struktur). Beim FeS_2 nehmen zwar die Zentren der S_2^{2-} -Ionen die Schwerpunktpositionen der Cl-Anionen ein, allerdings wird die Symmetrie erniedrigt, wodurch eigentlich nicht mehr alle Kriterien für Isotypie zum $NaCl$ erfüllt sind. Die Grenzen sind allerdings nicht eindeutig in der Literatur definiert – so ist der Begriff Homöotypie auch in einigen Quellen gar nicht zu finden. [39], [75], [77], [90]

makroskopischen Eigenschaften sehr ähnlich ist, allerdings meist etwas andere Kristallmorphologien aufweist (speersförmig, tafelig bis beilförmig), einen leichten Grünstich hat und außerdem bei Luftkontakt erheblich schneller und in größerem Ausmaß verwittert (z.B. zu den Eisensulfaten als Sekundärmineralien). Markasit war allerdings für die hier präsentierten Arbeiten nicht von Bedeutung und wird nicht näher betrachtet. [37 - 39], [95 - 96]

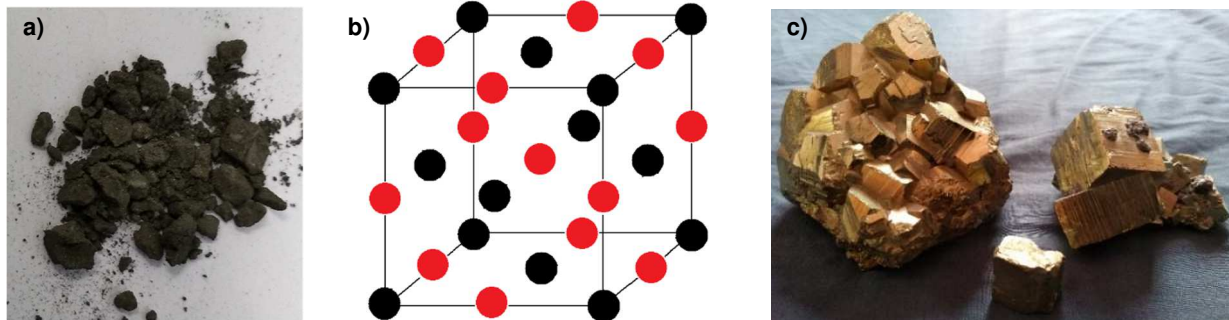


Abb. 16: Eisen(II)-disulfid - a) Eisen(II)-disulfid als Pulver, b) vereinfachte Elementarzelle des Eisen(II)-disulfids in der Pyrit-Modifikation (schwarz: Zentren der hantelförmigen Disulfid-Anionen bilden ccp, rot: Fe^{2+} besetzt alle n Oktaederlücken – vereinfacht, da unterschiedliche Verkippung der S_2^{2-} -Hanteln nicht berücksichtigt sind), c) Verschiedene Pyrite (Herkunft: China).

2.3.5 Silicatische Eisenverbindungen – physikalisch-chemische Eigenschaften und natürliche Vorkommen

Als Chemikalien im Labor- oder Industriemaßstab haben Eisensilicate im Gegensatz zu anderen Silicaten nur eine sehr untergeordnete Rolle und fallen z.B. in Form von Bestandteilen von Schlacken als Nebenprodukte bei metallurgischen Prozessen an (vgl. z.B. Hochofenprozess). Allerdings sind die natürlichen Vorkommen der Fe-Silicate sehr vielfältig und häufig. Dies geht damit einher, dass etwa 95 Vol.% der Erdkruste aus silicatischen Mineralien [39] in oftmals gesteinsbildender Funktion bestehen. Somit sind Silicate die bei weitem häufigsten Mineralien und Gesteine und weisen hierbei allerdings eine große Vielfalt auf. Sowohl das ubiquitäre Vorliegen, als auch die genannte Vielfalt gehen auf die ausgeprägte Neigung der amphoteren Kieselsäure (H_4SiO_4 oder $\text{Si}(\text{OH})_4$) bzw. deren Anionen zu säure- oder basenkatalysierten Kondensationsreaktionen (Isopolysäure/ Isopolybase) mit Ketten, Ringen oder Gerüsten (Netzwerke aus eckenverknüpften Tetraedern) als Produkte. Die thermodynamischen Triebkräfte für diese Polykondensationen können in der besonders hohen Stabilität der Si-O-Bindung gesehen werden (ionischer und kovalenter Bindungsanteil, partielle Doppelbindungen). Aufgrund dessen werden in der Silicatchemie orientiert am Grad der Kondensation die sechs Gruppen Inselsilicate (Orthosilicate, Nesosilicate), Gruppensilicate (Sorosilicate), Ringsilicate (Cyclosilicate), Ketten-/ Bandsilicate (Inosilicate bzw. Pyroxene und Amphibole), Schichtsilicate (Phyllosilicate) und Gerüstsilicate (Tektosilicate) differenziert. Diese Vielfalt wird weiterhin

dadurch erhöht, dass Silicium(IV) teilweise durch Aluminium(III) isomorph ersetzt sein kann und sich so die (Unter-)Kategorie der Alumosilicate eröffnet (vor allem bei Schicht- und Gerüstsilicaten). Für alle diese Klassen können Eisensilicate als beispielhafte Vertreter gefunden werden. Hierbei liegt das Eisen in verschiedenen Oxidationsstufen (+II, +III und teilweise +IV) entweder als Gegenkation, als isomorpher Ersatz oder auf Zwischengitterplätzen vor. Tab. 3 zeigt zu den Silicat-Gruppen jeweilige exemplarische Eisenspezies.

Tab. 3: Übersicht der Silicat-Klassen und zugeordnete ausgewählte eisenhaltige (Alumo-)Silicatmineralien. [36 - 39], [97]

Klasse	Silicatbaustein	Eisensilicat
Inselsilicate (Ortho-/ Nesosilicate)	$[\text{SiO}_4]^{4-}$	Fayalit ($\text{Fe}_2[\text{SiO}_4]$), Olivin $((\text{Mg}, \text{Fe})_2[\text{SiO}_4])$
Gruppensilicate (Sorosilicate)	$[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$	Epidot $(\text{Ca}_2(\text{Fe(III)}, \text{Al})\text{Al}_2[\text{O}/\text{OH}/\text{SiO}_4/\text{Si}_2\text{O}_7])$
Ringsilicate (Cyclosilicate)	$[\text{Si}_3\text{O}_9]^{6-}$; $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]^{12-}$; vereinfacht: „ $[\text{SiO}_3]^{2-}$ “	Beryllvarietät Aquamarin $(\text{Al}_2\text{Be}_3[\text{Si}_6\text{O}_{18}] : \text{Fe(II)}, \text{Fe(III)})$
Ketten-/ Bandsilicate (Inosilicate, Pyroxene & Amphibole)	$[\text{Si}_2\text{O}_6]_n^{4-}$; $[\text{Si}_4\text{O}_{11}]_n^{6-}$	Augit $((\text{Ca}, \text{Na})(\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Al})[(\text{Si}, \text{Al})_2\text{O}_6])$
Schichtsilicate (Phyllosilicate)	$[\text{Si}_2\text{O}_5]_n^{2-}$	Biotit (schwarzer Glimmer $\text{K}\{(\text{Mg}, \text{Fe})_3[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_2\}$)
Gerüstsilicate (Tektosilicate)	$[\text{SiO}_2]_x$; SiO_2	Quarzvarietät Amethyst $(\text{SiO}_2 : \text{Fe(III)} \text{ bzw. } \text{Fe(II)}/ \text{Fe(IV)})$

In der Arbeit wurde ausschließlich mit dem mineralischen Nesosilicat Olivin als Realprobe gearbeitet. Synthetische Modellverbindungen wie Eisen(II)-orthosilicat ($\text{Fe}_2[\text{SiO}_4]$) oder auch Magnesium-Eisen(II)-orthosilicat $((\text{Mg}, \text{Fe})_2[\text{SiO}_4])$ wurden nicht eingesetzt, da diese käuflich nur schwer zu erwerben sind und eine Synthese im Rahmen der Arbeit nicht möglich war.

Bei dem Mineral Olivin $((\text{Mg}, \text{Fe})_2[\text{SiO}_4])$ handelt es sich streng genommen um eine Mineralgruppe, die Olivingruppe, welche aus der lückenlosen Mischkristallreihe der Minerale Forsterit $(\text{Mg}_2[\text{SiO}_4])$ und Fayalit ($\text{Fe}_2[\text{SiO}_4]$) resultiert. Somit variiert das Mg-Fe-Verhältnis je nach Mischungsverhältnis der beiden Endglieder im statistischen Mischkristall Olivin stark. Das Mineral tritt als wichtiges gesteinsbildendes Mineral zumeist als grüne oder gelbgrüne (Abb. 17b), manchmal braune Kristallite (je dichter die Zusammensetzung am reinen Fayalit ist, desto dunkler, aber Strichfarbe zumeist weiß) in magmatischen Gesteinen (z.B. Basalten) als Einsprenglinge oder ganzen Olivinknollen sowie auch als Olivinsand (Abb. 17c) auf. Die Kristalle zeigen dabei eine für Inselsilicate typische hohe MOHS-Härte von 6,5 – 7, welche mit der Festkörperstruktur begründet werden kann, da eine ionische Verbindung bestehend aus den isolierten Orthosilicat-Anionen und den Metallkationen vorliegt. Hierbei ergibt sich eine Kristallstruktur die als hcp-Äquivalent zur Spinellstruktur (vgl. Kap. 2.3.3, Fe_3O_4) bezeichnet werden

kann, was anhand von Abb. 17a erkennbar ist (formal hcp von O^{2-} -Anionen, 1/8 der Tetraederlücken mit Si^{4+} und 1/2 der Oktaederlücken mit Mg^{2+} , Fe^{2+} besetzt). Ebenfalls sind erhöhte Mangengehalte möglich, wenn als drittes Endglied der Mischungsreihe das Tephroit (Mn_2SiO_4) aufgrund der gegebenen Bildungsbedingungen mitberücksichtigt werden muss und demnach in solchen Fällen für den Olivin genauer die Summenformel $(Mg, Fe, Mn)_2[SiO_4]$ gilt. Abschließend bemerkt sei, dass Olivin neben der Verwendung als Schmuckstein (sehr reiner grüner Olivin, als Peridot bezeichnet) zusammen mit Zirkon ($Zr[SiO_4]$) auch als Rohstoff in der Herstellung besonders harter und feuerfester Steine und Ziegel eingesetzt wird. [34 - 39], [77], [87], [90], [97]



Abb. 17: Olivin - a) Schema der Kristallstruktur des Olivins (am Bsp. des Forsterits) in der Projektion (formale hcp der Sauerstoffatome der theoretisch isolierten und kovalenten SiO_4 -Tetraeder, Si formal auf 1/8 der Tetraederlücken und Mg^{2+} auf 1/2 der Oktaederlücken) (aus: [39]), b) Olivin als Kristallite (Herkunft: unbekannt), c) Olivinsand (Herkunft: unbekannt).

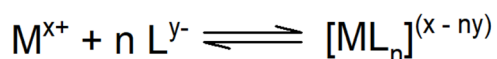
2.4 Eisenkomplexe mit organischen Liganden – Komplexverbindungen allgemein

2.4.1 Zentrale Aspekte der Komplexbindungstheorien

Bei Komplexverbindungen (Koordinationsverbindungen) handelt es sich um Verbindungen, in denen ein zentrales Metallatom oder -kation als Koordinationszentrum durch eine bestimmte Anzahl von Anionen oder neutralen Molekülen, den Liganden umgeben und koordinativ gebunden ist und sich Koordinationspolyeder ergeben (s. Abb. 18a)⁴. Die Anzahl der Liganden wird dabei als Koordinationszahl CN bezeichnet und kann Werte zwischen $CN = 2$ und $CN = 12$ annehmen, wobei allerdings mittlere Zahlen mit $CN = 4 - 6$ besonders häufig auftreten, während niedrige Werte wie $CN = 2$ oder sehr hohe mit $CN > 6$ (hohe und höchste Koordinationszahlen) nur in einigen Fällen von Bedeutung sind. Grundsätzlich können einige Liganden, sog. Polydentatliganden auch mehrere Koordinationsstellen gleichzeitig ausfüllen, wodurch

⁴ Hier muss angemerkt werden, dass teilweise in der Literatur zwischen den Begriffen Komplex und Komplexverbindung differenziert wird. Dort wird die Verbindung zwischen Zentralatom/ -kation und Liganden streng nur als Komplex bezeichnet und der Begriff Komplexverbindung erst dann verwendet, wenn auch die dazugehörigen Gegenionen berücksichtigt werden. Eine Ausnahme gilt für Neutralkomplexe, da diese keinen weiteren Ladungsausgleich zur Erfüllung der Elektroneutralität benötigen. [100]

sich die Kategorie der Chelatkomplexe ergibt. Im Hinblick auf die Komplexbildung können Koordinationsverbindungen formal als Produkte einer LEWIS-Säure-Base-Reaktion aufgefasst werden, in welcher das Metall die Funktion des Elektronenpaarakzeptors einnimmt und der Ligand als Elektronenpaardonator fungiert. Es gilt also für eine Komplexbildungsreaktion formuliert als thermodynamisches Gleichgewicht (Bruttostabilitätskonstante K_{ges} bzw. β) die schematische Reaktionsgleichung:



Daraus ergibt sich, dass ein Komplex eine positive oder negative Ladung aufweisen aber auch neutral sein kann. Hinsichtlich der Bindungsverhältnisse ist entscheidend, dass zum einen in besonders ausgeprägtem Maße die d-Elemente zur vielfältigen Komplexbildung neigen und zum anderen in vielen Fällen die bei den Hauptgruppenelementen vielfach gültigen Erklärungskonzepte der einfachen Elektronenpaarung und Oktett-Regel nicht zu gelten scheinen. Verallgemeinert können koordinative Bindungen als Zwischenform der ionischen und kovalenten Bindungen gesehen werden. Hierbei können unterschiedliche Bindungskonzepte als Modelle zur Erklärung hinzugezogen werden, welche sich in der Auffassung der dominierenden/berücksichtigten Bindungsform, dem Detailgrad sowie damit erklärbaren typischen Komplexeigenschaften unterscheiden. Da im Fortlauf der Arbeit sowohl im weiteren Verlauf des Theorieteils als auch in der späteren ausführlichen Deutung und Diskussion der Ergebnisse auf die verschiedenen Bindungskonzepte, welche die koordinativen Verbindungen der d-Elemente erklären, zurückgegriffen wird, sollen die wesentlichen, für die Arbeit relevanten Konzepte im Überblick dargestellt werden. Für detaillierte Darstellungen sei hierbei auf die als Quellen verwendete Fachliteratur verwiesen. [34 - 36], [98 - 100]

Allen hier dargestellten Bindungstheorien für die d-Element-Komplexe ist gemeinsam, dass stets eine wesentliche Beteiligung der fünf d-Orbitale (d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} , d_z^2 und $d_{x^2-y^2}$) an der Bindungsbildung berücksichtigt wird, dies allerdings auf unterschiedliche Art und Weise.

18-Elektronen-Regel:

Die 18-Elektronen-Regel stellt im Wesentlichen eine Erweiterung der in der Hauptgruppenelementchemie oftmals gültigen Oktett-Regel auf die d-Elemente dar. Das Konzept besagt, dass das Zentralatom/ -kation zum Erreichen einer Gesamtanzahl von 18 Elektronen in den Valenzorbitalen (d-, s- und p-Orbitale) Bindungen mit den Liganden eingeht. Diese Bindungen sind vorwiegend kovalenter Natur und die Bindungselektronen stammen dabei nur von den

Liganden. Die Regel gilt allerdings hauptsächlich für bestimmte Koordinationsverbindungen mit Metallen in niedrigeren Oxidationsstufen.

Valenzbindungstheorie (VB-Theorie):

In der Valenzbindungstheorie wird ebenfalls der kovalente Bindungsanteil der Komplexe berücksichtigt. Hier kommt es zur Bindung durch Wechselwirkung (Überlappung) der mit Elektronen besetzten Ligandenorbitale mit unbesetzten Orbitalen des Zentralatoms/ -kations. Die an der Bindung beteiligten Orbitale unterliegen einer Energieangleichung in Form einer Hybridisierung. Daran können entweder nur die s- und p-Orbitale (sp^3 -Hybridisierung) oder die s-, p- und einige d-Orbitale (z.B. d^2sp^3) des Zentralteilchens beteiligt sein. Aus dem Hybridisierungstyp kann unter anderem das Koordinationspolyeder erklärt werden. So steht sp^3 für tetraedrische, dsp^2 für quadratisch-planare und d^2sp^3 für oktaedrische Koordination.

Kristallfeld-/ Ligandenfeld-Theorie (CF-/ LF-Theorie):

Die Kristall- bzw. in der ergänzten Form Ligandenfeldtheorie basiert primär darauf, dass Komplexe als Produkt der elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen dem Metall-Kation und den Liganden aufgefasst und der Effekt dieser Kräfte auf die d-Orbitale des Metallzentrums betrachtet werden. Entscheidend ist dabei im Rahmen dieses Stark-Feld-Ansatzes, dass die zunächst entarteten fünf d-Orbitale aufgrund der Verteilung der Liganden-Ladung auf der (Kugel-)Oberfläche auf ein höheres Energieniveau angehoben, dann aber im Zuge der Neuordnung der Ligandenelektronenpaare orientiert an realen Strukturen (Oktaeder, Tetraeder, quadratisch-planar etc., Abb. 18a) aufgespalten werden. Die Aufspaltung folgt dem Prinzip, dass die auf die Liganden ausgerichteten d-Orbitale angehoben und die zwischen den Bindungsrichtungen liegenden d-Orbitale abgesenkt werden. Dabei gilt, dass diese Ligandenfeld-Aufspaltung stets definitionsgemäß $10 Dq$ beträgt. Der exakte Wert ist abhängig von der Art der Aufspaltung/ Anzahl der Liganden (Abb. 18b: CN = 6 → oktaedrisch → Aufspaltung in angehobene e_g - und abgesenkte t_{2g} -Orbitale mit $\Delta_O = 10 Dq_O$ + teilweise Verzerrung und somit weitere Aufspaltung aufgrund des JAHN-TELLAR-Effekts möglich, Abb. 18c: CN= 4 → z.B. tetraedrisch → Aufspaltung in angehobene t_2 - und abgesenkte e-Orbitale mit $\Delta_T = 10 Dq_T = 4/9 10 Dq_O$), der vorliegenden Metallzentren und auch der beteiligten Liganden (spektrochemische Reihe). Die Elektronenbesetzung der d-Orbitale erfolgt dann hauptsächlich nach den Besetzungsregeln, woraus in Form der Ligandenfeldstabilisierungsenergie (LFSE) der eigentliche energetische Vorteil gegenüber dem kugelsymmetrischen Feld resultiert. In den jeweiligen Werten der LFSE liegen u.a. die Gründe dafür, dass die oktaedrische Koordination in vielen Fällen der d-Elektronenkonfigurationen gegenüber der tetraedrischen Koordination begünstigt ist (CN = 6 als häufigste Koordinationszahl) und ob es im Rahmen der Elektronenkonfigurationen $d^4 - d^7$ zu einer *high-spin*- (hs, HS-Zustand) oder *low-spin*-Konfiguration (ls, LS-Zustand)

kommt. Auch kann hiermit erklärt werden, weshalb tetraedrische Komplexe häufiger bereits bei Standardbedingungen im HS-Zustand vorliegen. Unter Anwendung des Schwach-Feld-Ansatzes wird die Tatsache berücksichtigt, dass es sich bei der Besetzung der d-Orbitale im Regelfall um Mehrelektronensysteme handelt, in welchen Wechselwirkungen und Kopplungen der Elektronen untereinander vorliegen. Diese Wechselwirkungen überwiegen den bereits beschriebenen Einflüssen der Liganden-Elektronen, weil das Ausmaß des Ligandenfeldes als schwach angenommen wird. So kommt es dazu, dass eine bestimmte Elektronenkonfiguration zu diversen Mikrozuständen führt, die sich entweder hinsichtlich der Energie gleichen (entartet) oder unterscheiden. Die jeweils entarteten Zustände werden als Term bezeichnet und es ergeben sich so die RUSSEL-SAUNDERS-Terme. Durch die zusätzliche Einwirkung des schwachen Feldes kommt es zur weiteren Aufspaltung der Terme, woraus die Gruppe der verschiedenen Spaltterme (A, E oder T) entsteht. Stark- und Schwach-Feld-Ansatz dominieren je nach Ausmaß bzw. Stärke des Feldes. Allerdings stehen die Ansätze nicht im Widerspruch und können oftmals in Korrelation zueinander betrachtet werden. So können bestimmten Elektronenkonfigurationen (Stark-Feld-Methode) jeweilige Spaltterme (Schwach-Feld-Methode) zugeordnet werden, was in Korrelationsdiagrammen wie in Abb. 18d deutlich wird. So kann z.B. im starken Feld die $1s-3d^6$ -Konfiguration (z.B. Fe(II) im LS-Zustand), also $t_{2g}^6e_g^0$ direkt dem Term 1A_g zugerechnet werden. Allerdings ist zu beachten, dass sich hinter einer Elektronenkonfiguration auch mehrere Terme verbergen können, die sich energetisch bedingt unterscheiden, wie es u.a. im ersten angeregten Zustand des $1s-3d^6$, $t_{2g}^5e_g^1$ mit den möglichen Termen $^1T_{1g}$, $^1T_{2g}$, $^3T_{1g}$ und $^3T_{2g}$ der Fall ist. Mithilfe der Ligandenfeldtheorie kann eine Vielzahl von Eigenschaften der d-Element-Komplexe wie Koordination, Farbigkeit sowie Magnetismus erklärt werden, weshalb diese im Fortlauf der Arbeit am meisten verwendet werden wird.

Molekülorbital-Theorie (MO-Theorie):

Die MO-Theorie der Übergangsmetallkomplexe vereinigt dem Prinzip nach Aspekte der VB- (kovalenter Anteil der koordinativen Bindungen) und der LF-Theorie (ionischer Anteil und Aufhebung der d-Orbital-Entartung). So ergeben sich hier durch die Überlappung sämtlicher (Valenz-)Orbitale des Metallzentrums und der Liganden diverse σ - und π -Bindungen. Angemerkt sei, dass das aus der LF-Theorie bekannte Aufspaltungsmuster der d-Orbitale direkt in den vollständigen MO-Schemata wiedergefunden werden kann. Durch diese detailliertere Betrachtung der Bindungszustände kann u.a. die spektrochemische Reihe vollständig erklärt werden, da aus der LF-Theorie nicht ersichtlich ist, weshalb z.B. CO und CN^- die größten Aufspaltungen bewirken. [34 - 36], [98 - 100]

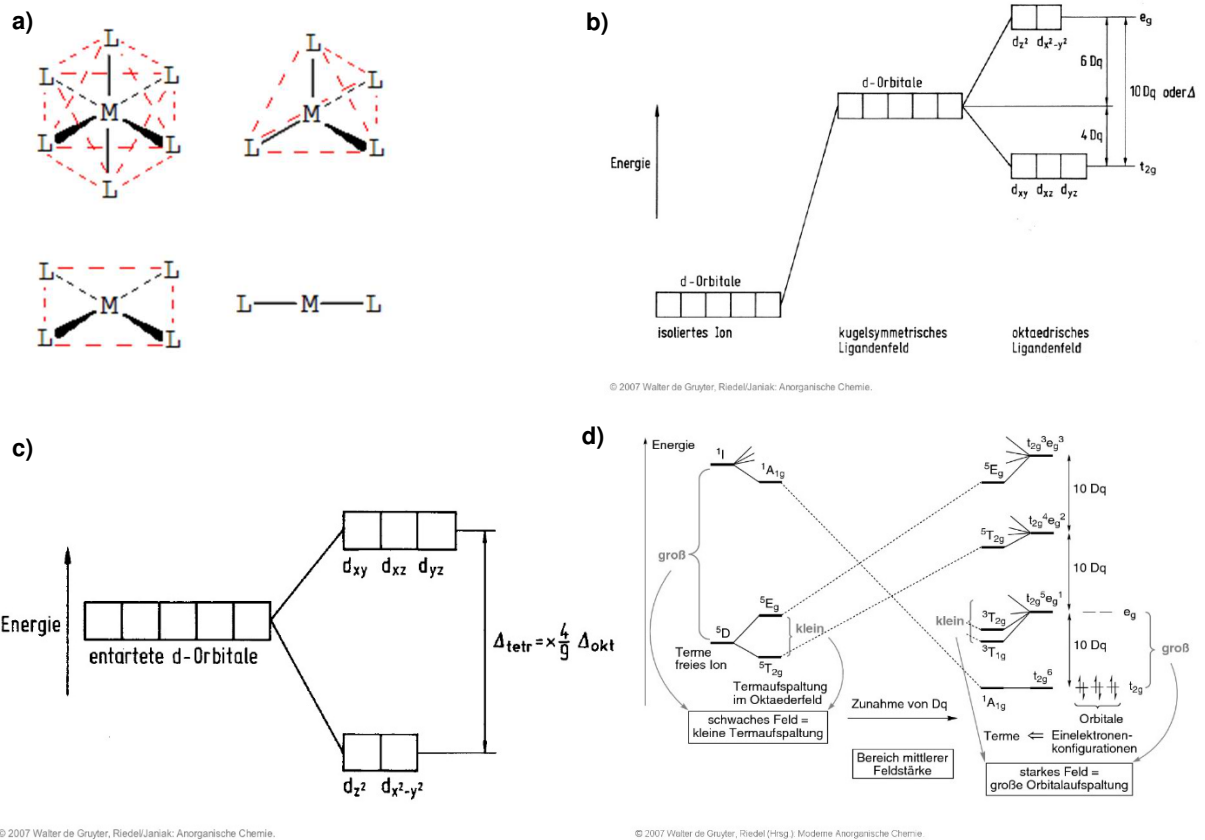


Abb. 18: Komplexbindungstheorien - a) Koordinationspolyeder der Koordinationszahlen CN = 6, 4 und 2 (von links oben nach unten rechts: CN = 6 oktaedrisch, CN = 4 tetraedrisch, CN = 4 quadratisch-planar, CN = 2 linear), b) Schritte der LF-Aufspaltung der d-Orbitale im oktaedrischen Feld (schlussendliche Energieabsenkung fehlt) (aus: [35]), c) LF-Aufspaltung der d-Orbitale im tetraedrischen Feld (aus: [35]), d) Korrelationsdiagramm für die Termaufspaltung eines d^6 -Kations (z.B. Fe^{2+} , da $3d^6$) im Oktaederfeld (aus: [98]).

2.4.2 Eigenschaften der Kompleverbindungen

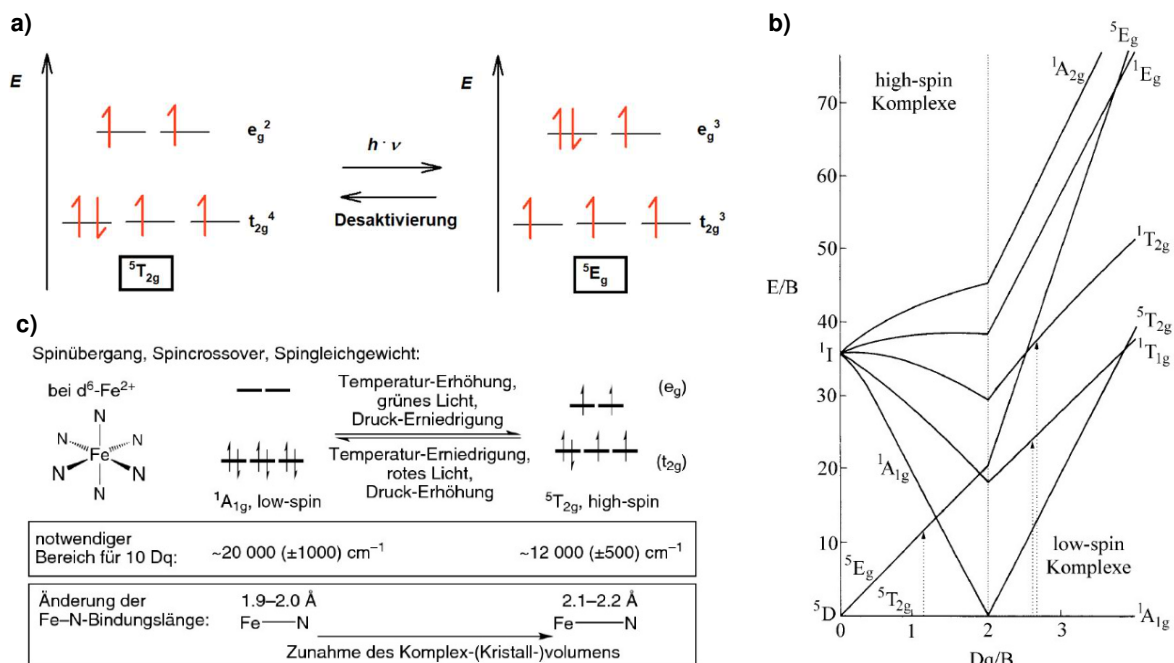
Die Übergangsmetall-Komplexe weisen in vielen Fällen charakteristische Eigenschaften auf, die direkt mit den in Kap. 2.4.1 erläuterten Bindungstheorien (vor allem LF-Theorie) erklärt werden können. Diese Eigenschaften waren in der Arbeit unter anderem für die Charakterisierung der synthetisierten Eisen-Komplexe mit organischen Liganden (UV-Vis-Spektroskopie, temperaturabhängige IR-Spektroskopie) von großer Bedeutung.

Zum einen zeigen viele der Komplexe einen ausgeprägten Paramagnetismus, der aus den in den aufgespaltenen d-Orbitalen häufig vorkommenden ungepaarten Elektronen resultiert. Dabei gilt in Bezug auf die d-Elektronen im Ligandenfeld, dass dort solange ungepaarte Elektronen vorliegen wie es keine Möglichkeit gibt, alle diese Elektronen unter Aufbringen von Energie (Spinpaarungsenergie) zu paaren. Beispiele hierfür wären im Oktaederfeld u.a. d^1 , d^2 , d^3 und

in besonders starker Form besonders HS-Zustände wie $hs-d^6$ (z.B. Fe(II) im HS-Zustand). Allerdings gibt es auch Elektronkonfigurationen, in denen alle Elektronen gepaart vorliegt und demnach keine paramagnetischen Eigenschaften (nur noch Diamagnetismus) beobachtet werden können. Dies gilt z.B. für die Konfiguration $ls-d^6$ (z.B. Fe(II) im LS-Zustand). [34 - 36], [98 - 100]

Zum anderen ist die Farbigkeit vieler Übergangsmetall-Komplexe eine wesentliche Eigenschaft. Dies geht auf die absorptive Wechselwirkung zwischen elektromagnetischer Strahlung des sichtbaren Spektralbereiches und den d-Elektronen der Komplexe zurück. Dabei gelten die allgemeinen Zusammenhänge der Wechselwirkungen von elektromagnetischer Strahlung aller Art mit Materie, also der Interferenzen zwischen elektromagnetischen Wellen und den Wellenfunktionen der atomaren/ molekularen Elektronen, die bereits in Kap. 2.1.2 im Kontext der XAS beschrieben wurden. Hiernach kann als notwendige Bedingung auf das Absorptionsgesetz (10) sowie die hinreichenden Bedingungen auf die über die Störungstheorie ableitbaren Auswahlregeln (Tab. 1) verwiesen werden. Da es sich allerdings nun um Elektronenübergänge der äußeren Orbitale handelt, sind nur die elektrischen Dipol-Übergänge (E1) bedeutsam. Besonders die letzten beiden Regeln sind für die Übergangsmetall-Komplexe und deren Absorptionsverhalten (bzw. Farbigkeit, da Komplementärfarbe) von großer Wichtigkeit. Nach der LAPORTE-Regel gilt, dass sich die Parität bei einem Übergang ändern muss ($\Delta\pi$: ja) und außerdem die Spinmultiplizität erhalten bleiben soll ($\Delta S = 0$). So zeigen die meisten Übergangsmetall-Komplexe mittelmäßig (tetraedrisch) bis mäßig (oktaedrisch) intensive Absorptionsbanden (Banden, da es auch wie für Moleküle typisch Zwischenniveaus gibt). Dies geht darauf zurück, dass d-Elektronen prinzipiell angeregt werden können. Im Beispiel eines Hexaaqua-Eisen(II)-Komplexes ($[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$) bedeutet dies einen Übergang zwischen der $t_{2g}^4 e_g^2$ - und $t_{2g}^3 e_g^3$ -Konfiguration (Abb. 19a) oder in Korrelation zum Schwach-Feld-Ansatz und mittels TANABE-SUGANO-Diagramm ersichtlich (s. Abb. 19b) einen Termübergang von ${}^5T_{2g}$ zu 5E_g , der schlussendlich mit der durch H_2O als Liganden bewirkten Feldaufspaltung für die hellgrüne Farbe verantwortlich ist. Die Besonderheit bei diesen d-d-Übergängen ist allerdings, dass sie besonders im Falle der oktaedrischen, also (zentro-)symmetrischen Komplexe LAPORTE-verboden sind, was die Übergangswahrscheinlichkeit senkt. Tetraedrische (nicht zentrosymmetrische) Komplexe zeigen demnach bereits intensivere Absorptionsbanden. Ferner kann in bestimmten Fällen zusätzlich zum Paritätsverbot auch ein Spinmultiplizitätsverbot kommen. Hier kann als Beispiel Hexaaqua-Eisen(III) ($[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$) genannt werden. Dieses liegt im HS-Zustand vor und es erfolgt bei Absorption ein Übergang von $t_{2g}^3 e_g^2$ zu $t_{2g}^2 e_g^3$. Dieser Übergang ist aber nur durch Umkehr eines Elektronenspins möglich, was dazu führt, dass dieser Übergang durch Parität und Spinmultiplizität verboten ist und in einer besonders schwachen Absorption mündet (blass violett). Dazu angemerkt sei, dass es allerdings auch Komplexe mit

äußerst hohen Extinktionskoeffizienten gibt wie z.B. das Hexaaqua-hydroxo-Eisen(III) ($[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+}$, $3d^5$) oder aber auch die d^0 - (Komplex-)Anionen Permanganat (MnO_4^-) und Chromat (CrO_4^{2-}). Hier kommt es zum *Charge-Transfer*-Effekt (CT), also Übergängen von Elektronen von Metall zu Ligand (Metalloxydationsbande, z.B. $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ und Häm) oder Ligand zu Metall (Metallreduktionsbande, z.B. MnO_4^- und CrO_4^{2-}). Da hier auch die Orbitale der Liganden beteiligt sind, können diese Übergänge sowohl die Paritäts- als auch Spinmultiplizitätsregel erfüllen und sind somit sehr wahrscheinlich. Noch detaillierter lässt sich das Absorptionsverhalten der Komplexe unter Berücksichtigung aller relevanten Terme (s. Kap. 2.4.1, einer Konfiguration können mehrere energetisch leicht variierende Terme zugeordnet werden) und auch der Schwingungsstrukturen in den Spektren erklären (FRANK-CONDON-Prinzip), was allerdings für den Rahmen der Arbeit nicht nötig ist. [6], [34 - 36], [58 - 59], [61], [63], [98 - 100]



© 2007 Walter de Gruyter, Riedel (Hrsg.): Moderne Anorganische Chemie

© 2007 Walter de Gruyter, Riedel (Hrsg.): Moderne Anorganische Chemie

Abb. 19: Eigenschaften der Übergangsmetall-Komplexe am Beispiel des Eisen(II) ($3d^6$) - a) Elektronenübergang im Hexaaqua-Eisen(II)-Komplex durch Absorption von sichtbarem Licht (Darstellung nach Starkfeld-Methode; Terme, die aus Schwachfeld-Methode erhalten werden sind als Termsymbole zugeordnet), b) vereinfachtes TANABE-SUGANO-Diagramm (Energiedifferenz E gegen die LF-Aufspaltung $10 Dq$, beides normiert auf einen elektronische Abstoßungen berücksichtigenden B -Term) des $3d^6$ -Systems mit Übersicht über die wesentlichen möglichen Term-Übergänge (aus: [98]), c) *Spin Crossover* (SC) – System Eisen(II) im Überblick (aus: [98]).

Als letzte für die Arbeit relevante Eigenschaft zu nennen ist, dass es bei bestimmten Kombinationen von d -Elektronenkonfiguration und Liganden durch Einwirkung von verschiedenen Faktoren wie Licht, Temperatur, Druck oder auch chemischen Einflüssen wie pH-Wert-Änderungen zu einem Spinübergang, einem elektronischen Übergang unter Umkehr der

Spinmultiplizität ($\Delta S \neq 0$) kommen kann. Diese Eigenschaft wird als *Spin Crossover* (SC, SCO) bezeichnet. Solche Übergänge setzen ein mittelstarkes Ligandenfeld voraus, in welchem LS- und HS-Zustand energetisch so dicht beieinanderliegen, dass ein Übergang durch genannte Parameter (im Endeffekt verhältnismäßig geringer Energieeintrag) möglich wird und der erreichte Zustand während der Einwirkung der Parameter (z.B. erhöhte Temperatur T) stabil ist oder sogar danach noch metastabil bleibt (z.B. *light induced excited spin state trapping*, LIESST). So neigen wie in Abb. 19c dargestellt z.B. besonders d^6 -Kationen wie das Fe^{2+} in Kombination mit sechs Stickstoff-Donor-Liganden (in der spektrochemischen Reihe mittig angeordnet) zu dieser Eigenschaft (Übergang LS $^1A_{1g}$ über die Zwischenstufen der Anregung nach 1T und der Spininversion nach $^3T_{2g}$ schließlich durch weitere Anregung und Inversion zu HS $^5T_{2g}$ – oder umgekehrt), allerdings unter gewissen Voraussetzungen auch Fe^{3+} als $3d^5$ -Kationen; allgemein kann aber als eines der am besten untersuchten Beispiele das $[\text{Fe}(\text{phen})_2](\text{NCS})_2$, also ein Fe(II)-Komplex genannt werden. SC führt zu Änderungen (im Festkörper meist abrupt mit ggf. vorhandener Hysterese beim reversiblen Übergang; in Lösung eher gemäßigt) im Bindungsabstand, dem Absorptionsverhalten und den magnetischen Eigenschaften. Darum spricht man auch vom Schaltvorgang und hinsichtlich der betroffenen Verbindungen von Schaltern. Diese elektrotechnischen Begriffe stehen mit der (potentiellen) Verwendung SC-aktiver Substanzen als molekulare Schalter (Molekularelektronik) in Einklang. [34], [98], [100 - 105]

2.5 Eisenkomplexe mit organischen Liganden – Eisen(II)-Bis(benzimidazol-2-yl)pyridin-Systeme

Die Eisen(II)-Bis(benzimidazol-2-yl)pyridin-Systeme sind Koordinationsverbindungen mit stickstoffhaltigen organischen Liganden, die in der Forschung besonders aufgrund ihres SC-Verhaltens von Interesse und demnach gut untersucht sind. Entscheidend hierbei ist, dass Eisen(II) ($3d^6$) in der für SC-Aktivität günstigen Konstellation von sechs Stickstoff-Donor-Liganden oktaedrisch koordiniert ist (Abb. 20b und 20c). Dabei gilt, dass es sich um einen Chelatkomplex handelt, der sich aus Fe^{2+} als Zentral-Kation und zwei 2, 6-Bis(benzimidazol-2-yl)pyridin Molekülen zusammensetzt. Das 2, 6-Bis(benzimidazol-2-yl)pyridin (Abb. 20a), kurz bzimpy ist demnach ein Tridentat-Ligand (L^3), der aus Pyridin im Zentrum und zwei an den Positionen 2 und 6 verknüpften Benzimidazol-Resten besteht. Hinsichtlich der Funktion als Ligand sind dabei sowohl die ungeladene (bzimpy) als auch die einfach deprotonierte und demnach negativ geladene Form (bzimpy- $_{1H}$) des bzimpy relevant, da so zwei verschiedene Fe(II)-Komplexe zugänglich sind. Betont sei, dass sich die Eisen(II)-bzimpy-Komplexe in ihrer kristallisierten Form durch eine im Vergleich zu anderen Eisen(II)-Spezies (z.B. Eisen(II)-Porphyrine) relativ hohe Stabilität des Fe^{2+} auszeichnen. So altern bei Luftkontakt zwar auch

die bzimpy-Komplexe durch Oxidation des Eisens zum Fe(III), allerdings wird z.B. der Eisen(III)-Gehalt in einer ein Jahr alten Probe $[\text{Fe}(\text{bzimpy})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 0,25 \text{ H}_2\text{O}$ mit nur etwa 8,2% [46] angegeben. Im frischen Produkt wird unter adäquaten Synthesebedingungen (s.u.) keine Fe(III)-Verunreinigung gefunden. [44 - 46], [48]

Im Falle der Koordination in Lösung durch den ungeladenen Liganden kommt es zur Bildung des in Abb. 20b dargestellten $[\text{Fe}(\text{bzimpy})_2]^{2+}$ (steht im Gleichgewicht mit $[\text{Fe}(\text{bzimpy})]^{2+}$ und $[\text{Fe}(\text{bzimpy})_3]^{2+}$, was stark vom Fe(II)-bzimpy-Konzentrationsverhältnis abhängig ist [44], allerdings ist $[\text{Fe}(\text{bzimpy})_2]^{2+}$ begünstigt), also einem positiv geladenen Komplex, der in organischen polaren Lösungsmitteln wie Methanol oder Ethanol im bei Standardbedingungen vorliegenden LS-Zustand eine rote bis (dunkel)violette Farbe (Absorption bei $\lambda_{\text{max}} \approx 550 \text{ nm}$ [44], intensive Absorption wegen CT-Übergang) aufweist (vgl. Abb. 20d links). Der Komplex kann mit verschiedenen relativ weichen Gegenionen auskristallisiert und isoliert werden. So sind z.B. als dunkel-violette bis braun-rote Kristalle das $[\text{Fe}(\text{bzimpy})_2](\text{ClO}_4)_2$, $[\text{Fe}(\text{bzimpy})_2]\text{SO}_4$ und $[\text{Fe}(\text{bzimpy})_2](\text{BPh}_4)_2$, im Regelfall jeweils als Hydrate (da oftmals wasserhaltige Edukte oder auch Wasser-Alkohol-Gemische als Lösemittel genutzt werden) oder Solvate zugänglich. Besonders intensiv untersucht wurde dabei besonders das auch in dieser Arbeit verwendete Eisen(II)-bzimpy-perchlorat-hydrat, $[\text{Fe}(\text{bzimpy})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot x \text{ H}_2\text{O}$ ($x \approx 0,25$ bei langsamer Fällung, Einkristallen, sonst bei schneller Fällung variabel mit $x < 1$ [47]). Im Festkörper wird ein triklines Kristallsystem angenommen, in welchem das Eisen(II) genähert oktaedrisch (leicht verzerrt) koordiniert im Komplex vorliegt, es zu einem π -stacking der Benzimidazolringe innerhalb der Elementarzelle kommt ($d_{\text{C-C}} = 3,60 - 3,99 \text{ \AA}$), die Imidazol-Wasserstoffe in Wechselwirkung mit den ClO_4^- -Gegenionen und diese wiederum mit dem Kristallwasser wechselwirken [46 - 47]. Das Fe-bzimpy-perchlorat zeigt als Festkörper einen thermisch induzierten, abrupten SC vom LS- in den HS-Zustand ($^1\text{A}_{1g}$ zu $^5\text{T}_{2g}$, vgl. Kap. 2.4.2) bei einer Übergangstemperatur von $T_C \approx 403 \text{ K}$ ($129,85 \text{ }^\circ\text{C}$) [47]. Dieser Übergang macht sich u.a. in einer Veränderung des magnetischen Verhaltens (im HS-Zustand Paramagnetismus) und auch der Farbe (Aufhellen/ Verblässen der rot-violetten Farbe) deutlich. Allerdings ist der Schaltvorgang reversibel, wobei eine deutliche Hysterese mit $\Delta T = 12 \text{ K}$ zu beobachten ist [44], [47]. Angemerkt sei, dass die Substanz auch in Lösung ein ähnliches, allerdings nicht abruptes Schaltverhalten aufweist [45]. [44 - 47]

Durch Deprotonierung jeweils eines Imidazol-Wasserstoffs der Liganden ist der neutrale Komplex $[\text{Fe}(\text{bzimpy}_{-1\text{H}})_2]$ zugänglich (Abb. 20c), welcher sich durch eine (dunkel)blaue bis dunkelviolette Farbe in Methanol (Abb. 20d rechts), Ethanol oder deren Gemische mit Wasser auszeichnet (Absorptionsmaximum im Vergleich zur protonierten Spezies in den längerwelligen Bereich verschoben). Der Komplex kann leicht als Feststoff in Form des $[\text{Fe}(\text{bzimpy}_{-1\text{H}})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$

erhalten werden. Strukturell zeichnet sich diese Substanz ebenfalls durch eine oktaedrische Koordination des Fe(II)-Zentrums (die Abstände der N-Liganden zum Fe²⁺ sind hier allerdings im Durchschnitt kürzer als bei der protonierten Spezies) und das π -stacking (allerdings kürzere Abstände der Benzimidazolringe, $d_{C-C} = 3,59 \text{ \AA}$) aus [48]. Hinsichtlich des SC-Verhaltens wird aber eine Erhöhung der Übergangstemperatur auf $T_C \approx 424 \text{ K}$ sowie eine nur eingeschränkte Reversibilität (im ersten Temperaturzyklus irreversible strukturelle Veränderungen ab $T = 503 - 523 \text{ K}$, spätere Cyclen dann reproduzierbar) beobachtet [48]. [44], [48]

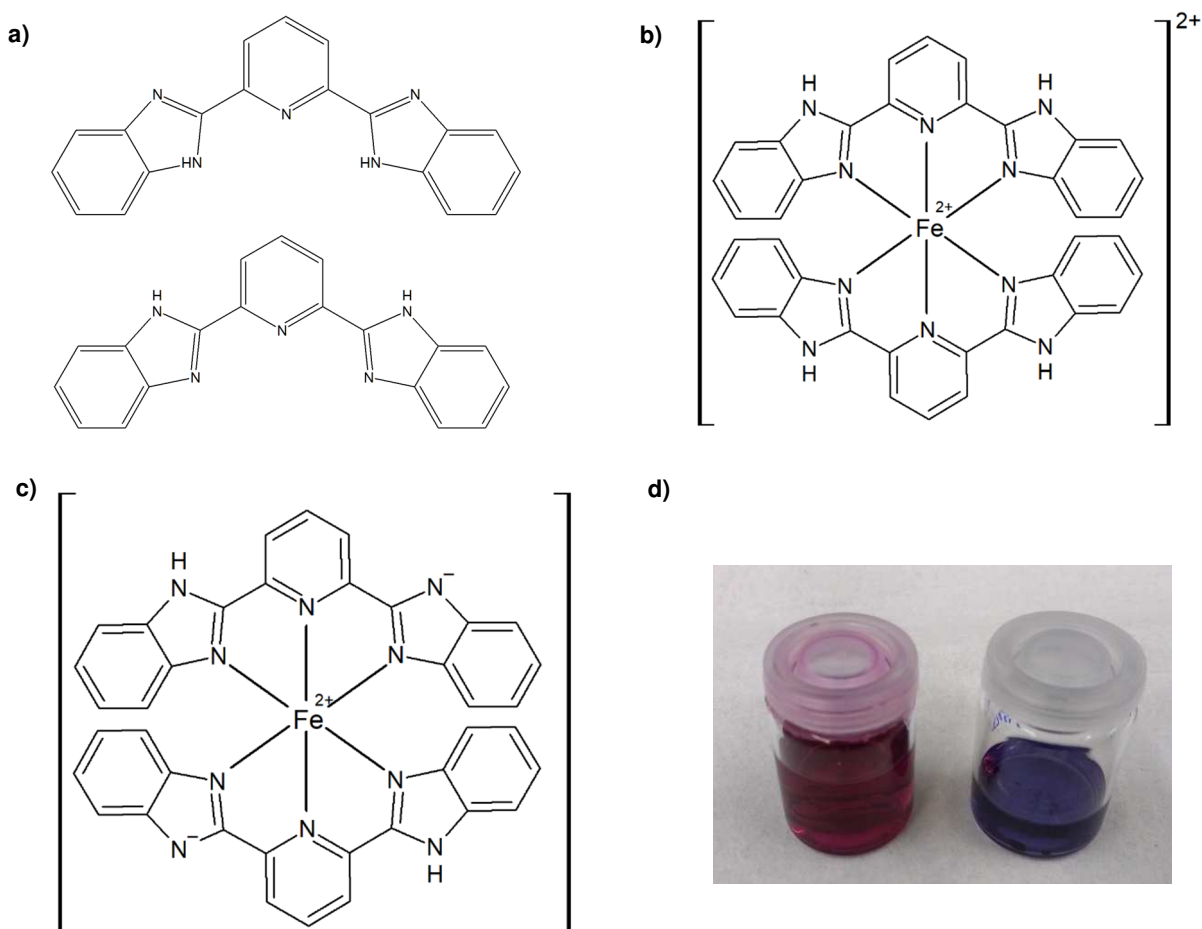


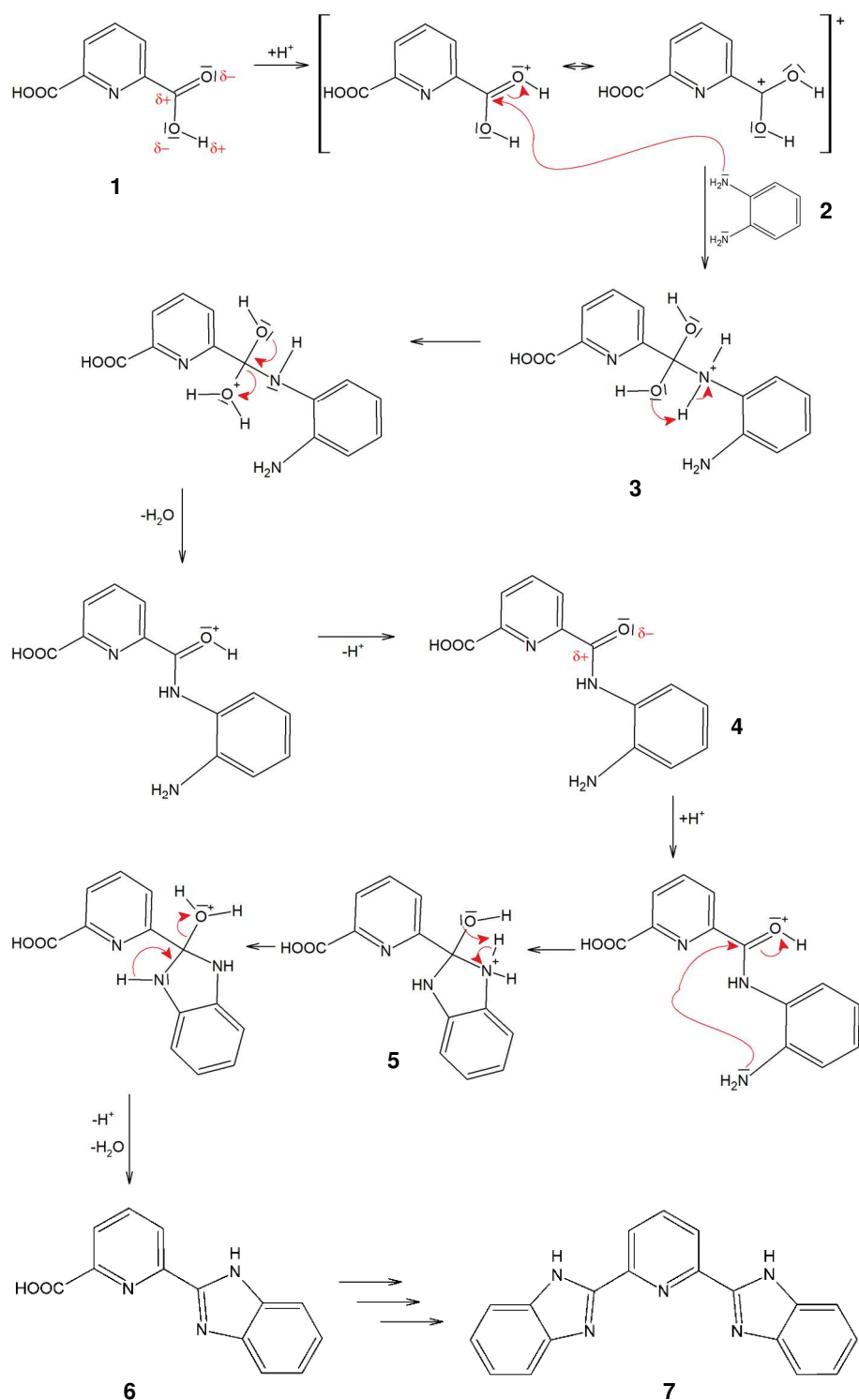
Abb. 20: Eisen(II)-bzipy-System – a) Strukturformel des 2, 6-Bis(benzimidazol-2-yl)pyridin (bzipy) in zwei Konformationen (untere Konformation zur Verdeutlichung der N-Liganden), b) Strukturformel des [Fe(bzipy)₂]²⁺, c) Strukturformel des [Fe(bzipy-_{1H})₂], d.) Fe-bzipy-Komplexe in Methanol (links: [Fe(bzipy)₂]²⁺, rechts: [Fe(bzipy-_{1H})₂]).

Die Synthese der beiden Eisen(II)-bzimpy-Komplexe erfolgt zwei- bzw. dreistufig.

1. Stufe: Synthese des bzimpy:

Der Ligand bzimpy wird im Regelfall aus den Edukten o-Phenylendiamin ($C_6H_8N_2$) und Pyridin-2, 6-dicarbonsäure ($C_7H_5NO_4$) unter Säurekatalyse in einer Schmelze aus Polyphosphorsäure (PPA) bei Temperaturen von mehr als 200 °C dargestellt [106 - 108].

Hinsichtlich des Reaktionsmechanismus finden sich unterschiedliche Angaben. So geben BOČA et al. 2011 [108] bei einer Reaktionsführung unter Sauerstoffatmosphäre eine mögliche SCHIFF-Kondensation gefolgt von einer Cyclisierung und Oxidation an. Hier sei allerdings im Hinblick auf grundlegende Reaktionsprinzipien der organischen Chemie angemerkt, dass eine solche SCHIFF-Kondensation (inklusive der darauffolgenden beiden Schritte) zu einem Imin eher das Vorliegen eines Aldehyds anstelle der Carbonsäure, also Pyridin-2, 6-dicarbaldehyd statt der Dicarbonsäure erfordern würde. Verschiedene Syntheserouten mit Aldehyden als Edukte zur Darstellung von Imidazolen und Benzimidazolen sind aber in der Literatur auch bekannt [108 - 109]. Wird aber von Carbonsäuren und Diaminen ausgegangen, so wird bei der säurekatalysierten Darstellung von Benzimidazolen (also nicht spezifisch für bzimpy) allgemein von der PHILLIPS-LADENBURG-Synthese/ -Reaktion gesprochen [110]. Bei dieser handelt es sich um eine kombinierte inter- und intramolekulare Kondensation. Aufgrund dieses grundlegenden Benzimidazol-Synthese-Prinzips und unter Berücksichtigung der allgemeinen Reaktivität von Carbonsäuren (Additions-Eliminierungs-Mechanismus) sowie der Beachtung der Bifunktionalitäten beider Edukte könnte der Mechanismus unter Anwendung der allgemeinen Prinzipien und des Literaturstands zur PHILLIPS-LADENBURG-Kondensation als ein Aufeinanderfolgen mehrerer säurekatalysierter Additions-Eliminierungs-Mechanismen (zur Vereinfachung ohne Berücksichtigung der Gleichgewichte) formuliert werden:



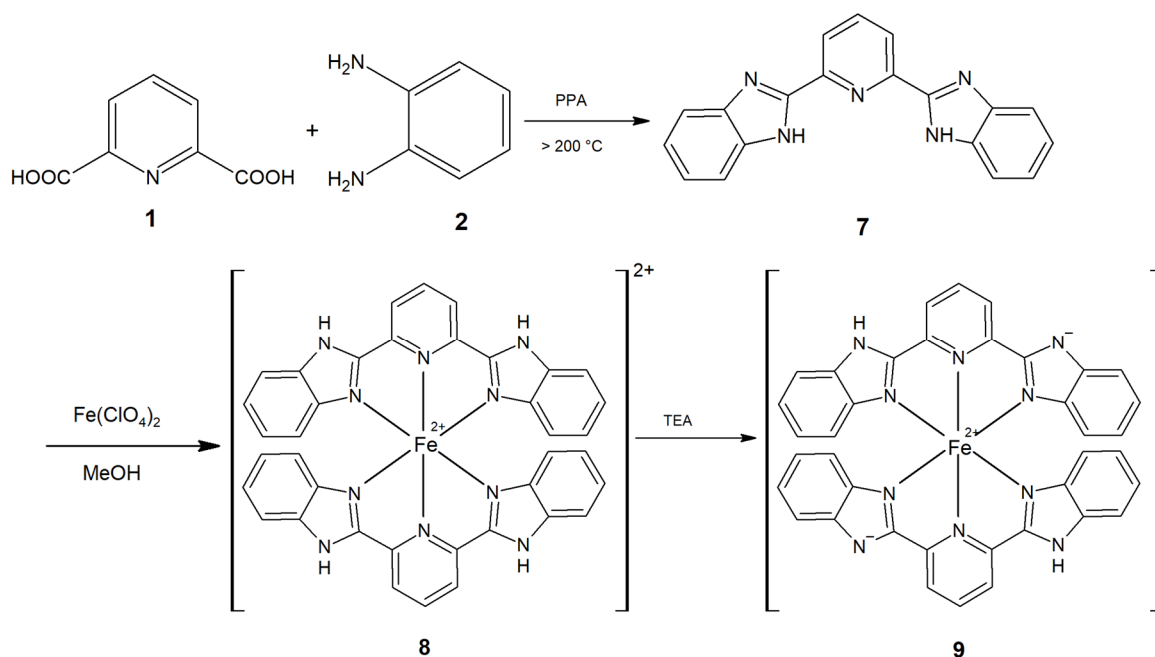
Hiernach kommt es zunächst zu einer Protonierung und somit Aktivierung einer der Carbonsäure-Gruppen der Pyridindicarbonsäure (**1**). Eine der Amino-Gruppen des Phenyldiamins (**2**) kann dann nucleophil am positiv polarisierten C-Atom der COOH-Gruppe angreifen, wodurch im Rahmen einer nucleophilen Addition (A_N) das tetraedrische Intermediat (**3**) (bzw. ist die zwischenzeitlich existente deprotonierte Form von (**3**) das tetraedrische Intermediat)

gebildet wird. Nach formaler Protonenwanderung (real Deprotonierung, weitere Protonierung) kommt es zur Eliminierung (E) unter Wasserabspaltung (Wasser als gute Austritts-/ Abgangsgruppe) und gefolgt von Deprotonierung Bildung eines Amids (**4**). Dieses könnte dann intramolekular erneut nach einem Additions-Eliminierungs-Mechanismus über die Zwischenstufe (**5**) zum Benzimidazol-2-yl-pyridin-System (**6**) cyclisieren. Als wesentliche beschleunigende und Gleichgewichtslage auf die Produktseite verlagernde (nach LE CHATELIER) Triebkräfte der im Vergleich zu anderen Carbonsäurederivate weniger reaktiven Säureamide wird die Begünstigung intramolekularer Reaktion (gegenüber intermolekularen Reaktionen z.B. entropisch begünstigt) sowie die grundsätzliche Förderung der Cyclisierung durch PPA wirken. Das Zwischenprodukt (**6**) kann dann in einer analogen Schrittfolge (Amid-Bildung und anschließende Cyclisierung) zum Endprodukt bzimpy (**7**) reagieren. Aus einer solchen Reaktionsfolge werden als mögliche Nebenprodukte die Amide und die Benzimidazol-2-ylpyridincarbonsäure (**6**) ersichtlich. [108 - 116]

2. Stufe und ggf. 3. Stufe: Komplexierung des Eisen(II) und ggf. Deprotonierung:

Zur Komplex-Darstellung wird Eisen(II) (Eisen(II)-perchlorat oder Eisen(II)-chlorid/ Natriumperchlorat) unter reduzierenden Bedingungen (Zusatz von Ascorbinsäure, Fe(0)/ HClO₄, Inertgas o.ä.) in polar protischen Lösungsmitteln wie Methanol, Ethanol oder deren Gemische mit Wasser direkt mit bzimpy (**7**) zum [Fe(bzimpy)₂]²⁺ (**8**) umgesetzt und als Perchlorat gefällt oder ggf. in einer 3. Stufe unter Zusatz von Triethylamin (TEA) zum [Fe(bzimpy-_{1H})₂] (**9**) deprotoniert/ gefällt. Abschließend können die Komplexe gefällt/ isoliert werden. [44 - 46], [48]

Somit ergibt sich als Gesamtsyntheschema:



2.6 Eisenkomplexe mit organischen Liganden – Eisen(II)- und Eisen(III)-Porphyrin-Systeme

2.6.1 Porphyrine allgemein – Strukturen, Eigenschaften und Synthese

Bei der organischen Stoffgruppe der Porphyrine handelt es sich um macro- und polyheterocyclische Verbindungen in Form von cyclischen Tetrapyrrol-Systemen. Wie am Beispiel der Porphyrin-Stammverbindung Porphin (P)⁵ in Abb. 21a erkennbar ist sind vier Pyrrol-Ringe über Methin-Gruppen (in diesem Zusammenhang auch Methin-Brücken genannt) zu einem Ring verknüpft, welcher in Summe 24 Atome enthält. Dabei gilt, dass insgesamt 11 π -Bindungen, also 22 π -Elektronen vorliegen. Davon sind 18 π -Elektronen delokalisiert (ähnlich dem 18-Annulen-System), sodass sich unter Einbeziehung der HÜCKEL-Regeln ergibt, dass Porphyrine aromatische Systeme sind – für n ergibt sich nach $4n + 2 = 18$ eine positive, ganze Zahl von $n = 4$ und ferner sind die Doppelbindungen cyclisch konjugiert. Hervorzuheben ist, dass in den Resonanzformeln stets immer nur zwei der vier Stickstoff-Atome am aromatischen System beteiligt sind und die übrigen zwei Protonen tragen, die allerdings einer ausgeprägten Tautomerie unterliegen (Tautomere mit N-H in Transstellung bevorzugt). Hinsichtlich des dritten Kriteriums, der planaren Struktur nehmen Porphyrine eine Sonderstellung ein. So sind sie zwar im Regelfall genähert planar (ideal planar ist nur das Porphin), können aber auch in Abhängigkeit von zusätzlichen Substituenten (sterische Effekte) oder auch in der Funktion als Ligand für Metalle spezielle Konformationen (genannt *saddle*, *ruffled*, *domed* oder *wave*) annehmen, in welchen sie dann explizit als nichtplanare Porphyrine bezeichnet werden. Teilweise deuten neuere Hinweise auch auf das mögliche partielle Vorliegen einer weiteren mesomeren Grenzformel hin, in welcher nur 12 π -Elektronen vorliegen (in RUNGE 2000 als inneres Kreuz bezeichnet [42]) und nach der HÜCKEL-Regel dann als Antiaromat bezeichnet werden muss ($4n = 12$, $n = 3$). In der Porphyrin-Grundstruktur können verschiedene Positionen in Verbindung mit der Atomnummerierung unterschieden werden. Die Kohlenstoffatome 5, 10, 15 und 20 werden als meso- (C_m) und 2, 3, 7, 8, 12, 13, 17 und 18 als β -Positionen (C_b , C_β) bezeichnet. Die übrigen Atome bekommen die Bezeichnungen C_a (C_α , also 1, 4, 6, 9, 11, 14, 16 und 19) und die Heteroatome N_{Pyrrol} (21, 22, 23 und 24). Durch verschiedene mögliche Substitution an den meso- und β -Positionen können die Porphyrine in drei weitere Unterkategorien eingeteilt werden. Liegt eine Substitution der Wasserstoffatome nur an den meso-Positionen vor (Abb. 21b), so wird von den meso-substituierten Porphyrinen, kurz meso-Porphyrinen gesprochen. Im Falle einer reinen β -Substitution (Abb. 21c) liegen analog dann die β -Porphyrine vor. Die

⁵ In der Porphyrinchemie sind eine Reihe von Abkürzungen zur Nomenklatur verbreitet. So wird z.B. Porphin oftmals als P bezeichnet, meso-Tetraphenylporphyrin als TPP oder H_2TPP (zur Abgrenzung von $FeTPP(Cl)$, in welchem das Porphyrin die N-H-Protonen nicht mehr besitzt), meso-Tetra(4-carboxyphenyl)porphyrin als TCPP oder Protoporphyrin IX als PPIX. Dabei ist die Verwendung der Abkürzungen nicht ganz einheitlich. Welche Abkürzungen in dieser Arbeit verwendet werden, ist an den jeweiligen Stellen explizit angegeben.

letzte Gruppe (Abb. 21d) bildet eine partielle oder vollständige Funktionalisierung der meso- und β -Positionen, welche als dodeka-substituierte Porphyrine bezeichnet werden. Außerdem kann in allen drei Kategorien ein symmetrisches und ein unsymmetrisches Substitutionsmuster differenziert werden. So liegt z.B. ein meso-symmetrisch substituiertes Porphyrin vor, wenn gilt $R_1 = R_2 = R_3 = R_4$, also an jeder meso-Position der gleiche Rest gebunden ist. [40], [42], [87], [111 - 112], [117 - 120]

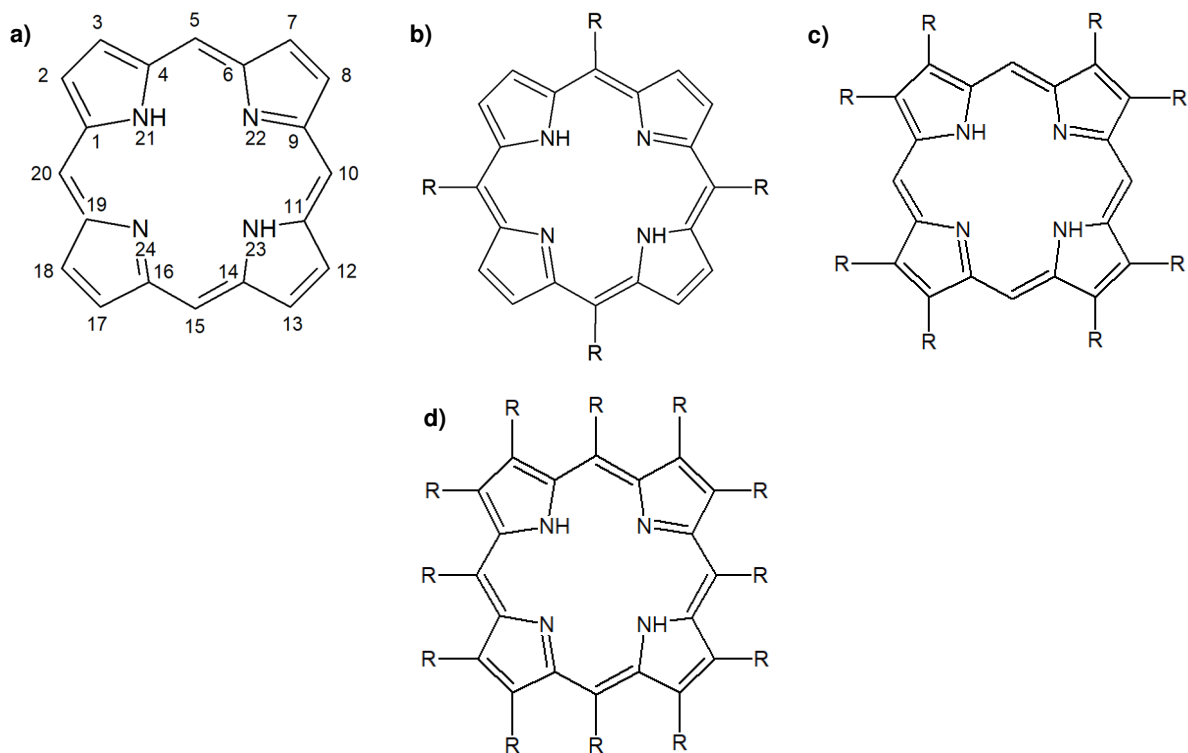


Abb. 21: Porphyrin-Strukturen – a) Porphyrin-Grundstruktur (Porphin) mit IUPAC-konformer Nummerierung, b) meso-substituiertes Porphyrin, c) β -substituiertes Porphyrin, d) dodeka-substituiertes Porphyrin.

Hinsichtlich der physikalisch-chemischen Eigenschaften ist zunächst die besonders ausgeprägte und intensive Farbigkeit (in Kombination mit der Tendenz zur Fluoreszenz) zu nennen. So zeigen Porphyrine im festen und gelösten Zustand die für viele Tetrapyrrole im Absorptionsspektrum typische intensive Soret-Bande bei $\lambda_{\max} \approx 400$ nm (meist $\lambda_{\max} \geq 400$ nm) [42], [121] und im höheren Wellenlängenbereich von $\lambda \approx 450 - 700$ nm [42], [121] die um Größenordnungen schwächeren, meist mit zunehmender Wellenlänge konstant abnehmenden Q-Banden. Die Anzahl der Q-Banden beträgt in vielen Porphyrinen vier, kann aber auch darunter liegen (z.B. Metalloporphyrine). Die Ursache für dieses Absorptionsverhalten im Nah-UV- und vor allem Vis-Bereich ist in dem bereits beschriebenen ausgedehnten konjugierten bzw. aromatischen π -Elektronensystem zu suchen. So gelten π -Elektronensysteme als leicht (also auch mit dem energieärmeren sichtbaren Licht) anzuregen, da die Energiedifferenzen zwischen HOMO (*highest occupied molecular orbital*) und LUMO (*lowest unoccupied molecular*

orbital) gering sind. Detailliert wird die Soret-Bande auf nach den Auswahlregeln vollständig erlaubte π - π^* -Übergänge zurückgeführt, während die schwächeren Q-Banden auf nur eingeschränkt erlaubte, sog. quasi erlaubte π - π^* -Übergänge zurückgehen [121 - 122]. Rein optisch wird das Absorptionsverhalten in einer intensiven Farbe deutlich, welche in vielen Fällen (dunkel-)violett (bis blau) (vgl. Abb. 22a - c, teilweise aber auch rot (z.B. Porphin [87], Abb. 20d), gelb-braun oder grün sein kann. Ähnliche Farben zeigen die jeweiligen Porphyrin-Lösungen. Im Hinblick auf das Absorptionsverhalten gilt es auch die für viele organische Farbstoffe und demnach ebenso für einen Großteil der Porphyrine geltende Lichtempfindlichkeit (in Kombination mit einer gewissen Temperaturempfindlichkeit [123], wenn sie auch als Aromaten grundsätzlich als thermodynamisch relativ stabil zu bezeichnen sind) zu betonen, da dies für den experimentellen Teil dieser Arbeit (Lagerung der Porphyrine) von großer Bedeutung war. Eine ebenfalls typische Eigenschaft der Porphyrine ist die oftmals auftretende schlechte Löslichkeit/Schwerlöslichkeit dieser in unterschiedlichen organischen Lösungsmitteln. Dabei gilt zunächst, dass das Porphyrin-Grundgerüst, sprich das Porphin (P) sehr unpolar ist und sich demnach tendenziell eher unpolare Lösungsmittel (Dichlormethan, Chloroform, Toluol etc.) zum Lösen der Porphyrine eignen. Allerdings treten zwischen den Porphyrin-Molekülen zusätzlich starke π - π -Wechselwirkungen auf, die dazu führen, dass die Porphyrine in Lösung leicht zur Aggregation und ferner allgemein zu einer Selbstorganisation in Form einer stapelförmigen Anordnung neigen. Außerdem ist ein starker Einfluss der sich in meso- oder β -Position befindenden Substituenten auf die Löslichkeit zu beobachten. So kann das meso-Tetracarboxyphenylporphyrin (TCPP) aufgrund der polaren Carboxyl-Gruppen bereits bedingt in polarerer Lösungsmitteln oder Lösungsmittelgemischen (z.B. DCM-Aceton-Mischungen [124]) und das meso-Tetrasulfophenylporphyrin (TPPS) wegen der stark polaren und leicht deprotonierbaren Sulfonsäure-Gruppe sogar in Wasser [125] in Lösung gebracht werden. [42], [87], [117 - 119], [121 - 126]

Porphyrine zeigen die chemische Reaktivität betreffend zunächst das für Aromaten charakteristische Verhalten. So lassen sie sich mittels elektrophiler aromatischer Substitution (S_EAr) derivatisieren, wobei gilt, dass meso-Positionen elektronisch betrachtet (sterisch nicht unbedingt) am reaktivsten sind (ist meso-Position besetzt, erfolgt Substitution in β -Position). Allerdings sind auch elektrophile Additionen (A_E) und pericyclische Reaktionen (z.B. DIELS-ALDER-Reaktion), wie sie sonst nicht aromatische Doppelbindungssysteme (z.B. Alkene) zeigen, möglich, was auf die nicht am aromatischen System beteiligten π -Elektronen zurückgeführt werden kann. Besonders herausragend ist außerdem die große Neigung zur Komplexbildung von Metall-Kationen über die Stickstoffatome im Zentrum des Porphyrin-Gerüsts (Abb. 22e). So ist eine Vielzahl von Metalloporphyrinen sowohl mit Nebengruppen- (Fe, Ni, Co, Cu, Cr, Zn, Hg, Ag etc.) als auch Hauptgruppenmetallen (Mg, Ca, Pb etc.) zugänglich. Davon sind in

vielerlei Hinsicht die Eisen-Porphyrine von besonders großem Interesse und waren auch in dieser Arbeit ein zentrales Thema. [40 - 43]

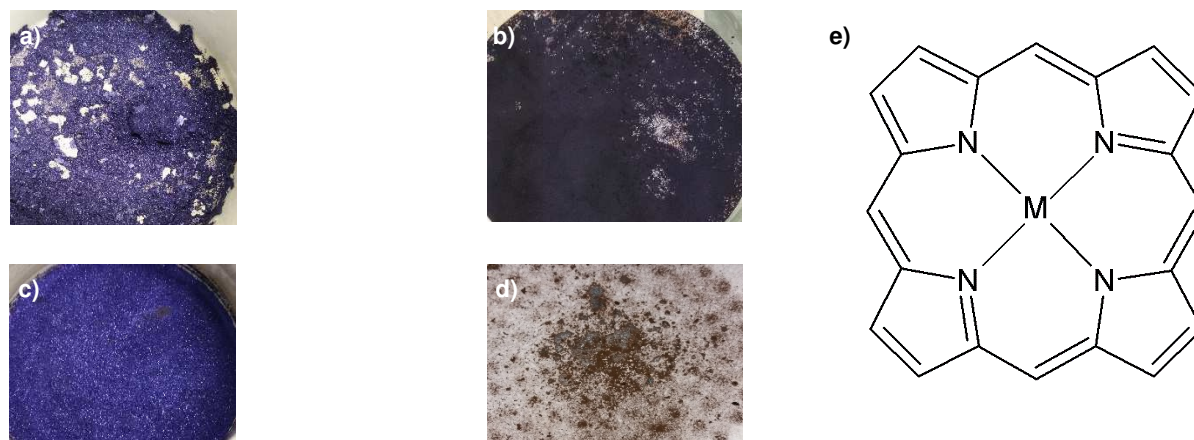


Abb. 22: Eigenschaften der Porphyrine – Farben a) meso-Tetraphenylporphyrin (TPP), b) Octaethylporphyrin (OEP), c) meso-Tetra(p-methylphenyl)porphyrin (TMePP), d) Porphin (P); Bildung von Metalloporphyrinen e) Grundstruktur eines Metalloporphyrins.

Darstellbar sind Porphyrine im Wesentlichen über die vier verschiedene Syntheserouten, die in Abb. 23a im Überblick schematisch präsentiert sind. Jeder Syntheseweg weist dabei unterschiedliche Vor- und Nachteile auf, die dazu führen, dass die jeweiligen Routen im Regelfall spezifisch für die gewünschte Porphyrin-Kategorie (meso-, β - oder dodeka-substituiert, symmetrisch oder unsymmetrisch) oder sogar explizit für ein spezifisches Porphyrin gewählt werden.

1.) [1+1+1+1]-Route/ -cyclisierung:

Die [1+1+1+1]-Syntheserouten der Porphyrine basieren hauptsächlich auf der ROTHEMUND-Reaktion, also säurekatalysierten Kondensationen von Monopyrrolen mit Aldehyden. Hierbei sind am weitesten die Methodenvarianten nach ADLER et al. 1967 [127] sowie die Modifizierung dieser durch LINDSEY et al. 1987 [128] verbreitet. Der Vorteil dieser Methoden liegt vor allem in der ausgeprägten Einfachheit der Durchführung (besonders die ADLER-Synthese). Nachteile sind darin zu finden, dass diese Routen bis auf Ausnahmen hauptsächlich für meso-tetra-substituierte Spezies geeignet sind (bei ADLER sogar hauptsächlich nur aromatische Substituenten wie z.B. Phenyl-Reste), unsymmetrische Substitutionsmuster durch gemischte Kondensationen nur als statistische oder bedingt (stereo-)selektive Produktverteilungen erhalten werden (keine Produktspezifität, Produkte chromatographisch schwer zu trennen), Nebenprodukte (vor allem bei ADLER) entstehen und ferner die Produktausbeuten maximal bis zu 20 – 40% [40], [42], [127] nach der ADLER-Methode und bis zu 50 – 60% [40], [42], [128] über die LINDSEY-Reaktionsführung betragen. [40], [42], [117 - 119], [127 - 128]

Da in der Arbeit zur Darstellung aller benötigten Porphyrine auf die ROTHEMUND- bzw. ADLER-Synthese zurückgegriffen wurde, wird diese in Kap. 2.6.2 detaillierter betrachtet.

2.) [2+2]-Route/ -cyclisierung:

Die Routen der [2+2]-Cyclisierung beruhen auf den Prinzipien der MACDONALD-Kondensation, bei welcher zwei Dipyrrol-Spezies verknüpft werden. Hierbei reagieren säurekatalytisch Dipyrrolymethane (oder deren Dicarbonsäuren) mit Dipyrrolymethandialdehyden oder -dicarbinolen. Der Vorteil dieser Methode liegt vor allem darin, dass über die MACDONALD-Kondensation eine große Bandbreite an verschiedenen Porphyrinen (meso-, β - und dodeka-substituiert) darstellbar ist, weshalb sie oft als die am weitesten verbreitete Darstellungsmethode angesehen wird [40]. Außerdem ist die Selektivität bei unsymmetrischer Substitution besser als bei [1+1+1+1]-Routen, da die Edukte bereits das Ziel-Substitutionsmuster aufweisen. Allerdings kann es durch die Säurekatalyse zum *scrambling*, einer Umordnung der Substituenten kommen, was wiederum die Selektivität einschränken und somit als Nachteil gelten kann. [40], [42], [117 - 119], [129 - 130]

3.) [3+1]-Route/ -cyclisierung:

[3+1]-Synthesewegen fußen auf der Kondensation von Tripyrrolsystemen mit Monopyrrolen. Hierbei können z.B. Tripyrrolymethandicarbinole/ -dialdehyde und Pyrrole oder auch Tripyrrolymethane und 2, 5-Dicarbaldehydpyrrole als Edukte eingesetzt werden. Der Vorteil dieser Routen besteht vor allem auch hier in der breiten Anwendbarkeit auf vielfältige Substitutionsmuster. Außerdem kann die Cyclisierungsausbeute bis zu 90% [42] betragen. Dabei muss als großer Nachteil bedacht werden, dass die Tripyrrolsysteme erst synthetisch dargestellt werden müssen und die Ausbeuten dieser Reaktionen im Regelfall deutlich geringer sind. So können sich, sofern vom Pyrrol ausgegangen wird, über alle Synthesestufen letztlich wieder Ausbeuten im Bereich der [1+1+1+1]-Cyclisierungen ergeben. [40], [42], [117 - 119], [131]

4.) Cyclisierung offenkettiger Tetrapyrrole:

Das Prinzip dieser Ansätze ist die intramolekulare Kondensation von Tetrapyrrolen. Dabei werden die Tetrapyrrolsysteme zunächst gezielt (je nach gewünschten Substitutionsmuster im Endprodukt) stufenweise synthetisiert, sodass auch ausgeprägt unsymmetrisch substituierte Porphyrine erhalten werden können. Aufgrund dieser mehrstufigen Synthesen sind die Nachteile denen der [3+1]-Wege ähnlich. [40], [42], [117 - 119]

Für alle vier Synthesewege sei hervorgehoben, dass stets Porphyrinogene (Abb. 23b) als Zwischenprodukte erhalten werden. Diese werden je nach expliziter Methode direkt oder in einem zweiten Schritt zu den Porphyrinen durch (milde) Oxidationsmittel wie (Luft-)Sauerstoff oder Chinonen wie Tetrachlor-p-benzochinon (p-Chloranil) oder 2, 3-Dichlor-5, 6-dicyano-p-benzochinon (DDQ) oxidiert. [40], [42], [127 - 128]

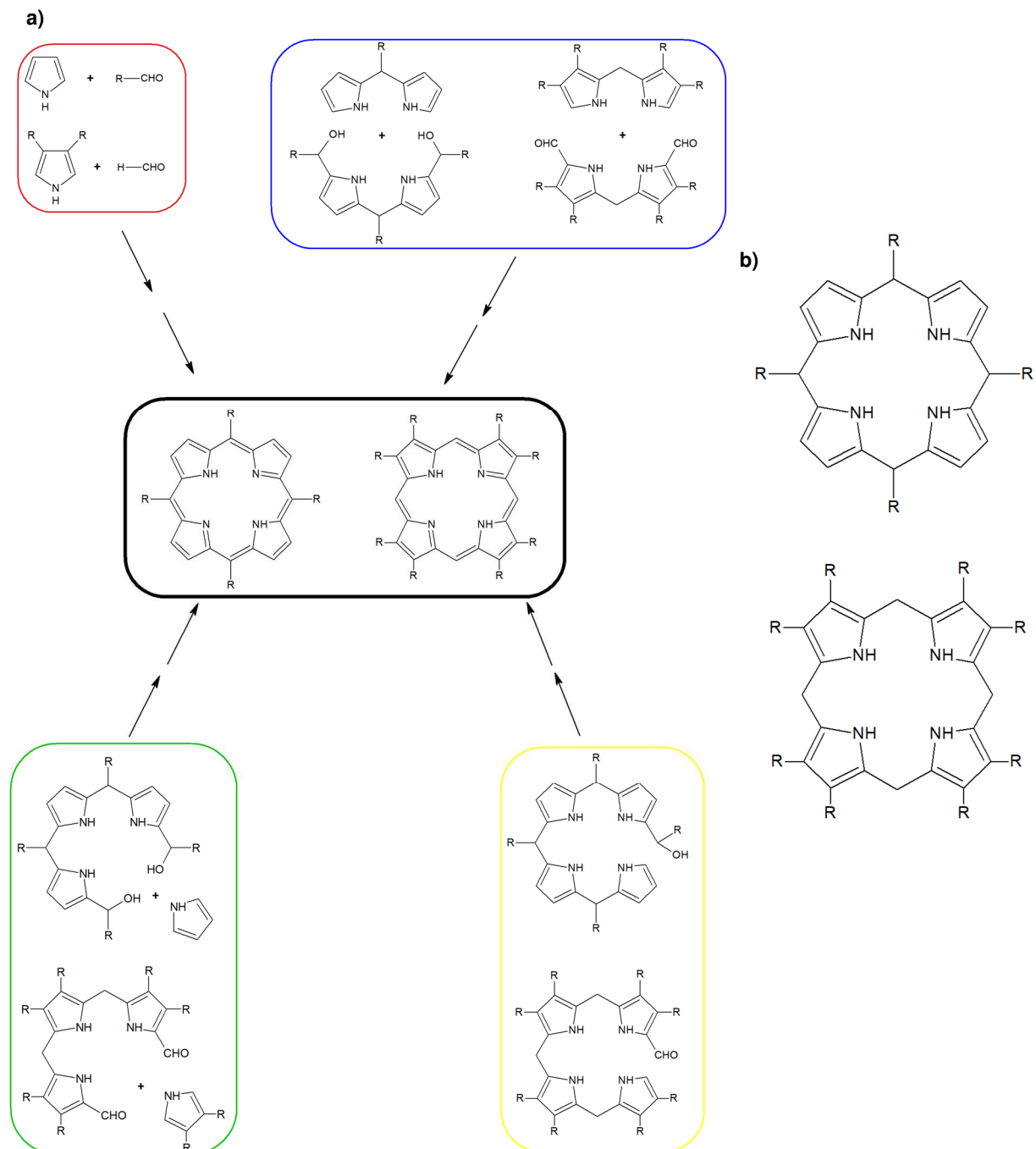


Abb. 23: Porphyrinsynthesen im Überblick – a) Die vier wichtigsten Syntheserouten jeweils am Beispiel meso- und β -substituierter Porphyrine: [1+1+1+1]-Route nach ROTHMUND, ADLER und LINDSEY (rot), [2+2]-Route über MACDONALD-Kondensation (blau), [3+1]-Route (grün) und die Route der Cyclisierung offenkettiger Tetrapyrrole (gelb), b) meso- (oben) und β -substituiertes (unten) Porphyrinogen.

Abschließend sei angemerkt, dass das Porphin als Stammverbindung zu den am schwierigsten zu synthetisierenden Porphyrinen zählt. So kann es prinzipiell zwar praktisch über alle Routen dargestellt werden (sogar über die ADLER-Methode aus Pyrrol und Formaldehyd nach NEYA et al. 1993 [132]), allerdings oft mit (sehr) geringeren Ausbeuten (z.B. ADLER-Methode nach NEYA et al.: ~0,9% [132], [3+1]-Methode nach TANIGUCHI et al.: ~31% [133]). Neure Ansätze nutzen die Säurelabilität von tert-Butylgruppen und stellen Porphin in besseren Ausbeuten z.B. aus meso-Tetra(tert-butyl)porphyrin dar, allerdings muss hier die vorherige Darstellung der tert-Butyl-substituierten/ -geschützten Spezies bedacht werden. [117], [132 - 134]

2.6.2 meso-Tetraphenylporphyrine und Octaalkylporphyrine als Liganden für Eisen(III) – Strukturen, Eigenschaften und Synthese

Von besonders großer Bedeutung innerhalb der Porphyrinchemie sind die meso-substituierten Porphyrine, bzw. speziell die meso-symmetrisch substituierten Tetraphenylporphyrine (Abb. 24a – f) und deren Eisen(II)- und Eisen(III)-Komplexe. Dabei stellen diese zum einen wichtige biomimetische Modellverbindungen zur Untersuchung verschiedener biochemischer Prozesse (z.B. der Elektrontransportketten und des Sauerstofftransports in biologischen Systemen), wenn auch Porphyrine in diesem Substitutionsmuster in der Natur nicht vorkommen. Zum anderen sind sie unter anderem aufgrund ihrer spektroskopischen Eigenschaften (für die freien Liganden s. Kap. 2.6.1, Metalloporphyrine s. u.) Gegenstand der Forschungen zur Photovoltaik (potentielle Farbstoffe für Solarzellen, da HOMOs der Porphyrine innerhalb der verbotenen Zone, also energetisch zwischen Valenz- und Leitungsband der Halbleitermaterialien liegen können) und Dioden, zur photodynamischen Therapie, zu molekularen Schaltern (z.B. SCO-Eigenschaften der Eisen(III)-meso-Tetraphenylporphyrine), zur Molekularelektronik (als System mit Ferrocenen) und zu Katalysatoren für organische Synthesen (z.B. oxidative Hydroxylierung von Alkanen). Dabei stellen von allen meso-symmetrischen Tetraphenylporphyrinen die Stammverbindung, das meso-Tetraphenylporphyrin (TPP, H₂TPP, Abb. 24a) sowie deren Eisen(III)-Komplex als Eisen(III)-meso-Tetraphenylporphyrin-chlorid (FeTPP(Cl))⁶ die am häufigsten und besten untersuchten Spezies dar. Neben diesen meso-Porphyrinen sind auch die β-Octaalkylporphyrine vor allem in Form des Octaethylporphyrins (OEP, Abb. 24f) sowie deren Eisen-Komplexe ebenfalls gut untersucht und in den genannten Forschungsgebieten von analoger großer Bedeutung. [40 - 42], [117 - 119], [135 - 138]

⁶ Die Benennung der Eisen-Porphyrin-Komplexe (oder allgemein der Metalloporphyrine) ist nicht ganz einheitlich. Systematisch müsste z.B. der Eisen(III)-Komplex mit TPP und Chlorid als Liganden als Chloro-(meso-Tetraphenyl)porphyrinato-Eisen(III) bezeichnet werden. Oftmals findet sich aber vereinfacht Eisen(III)-Tetraphenylporphyrin-chlorid oder nur die Abkürzung FeTPP(Cl).

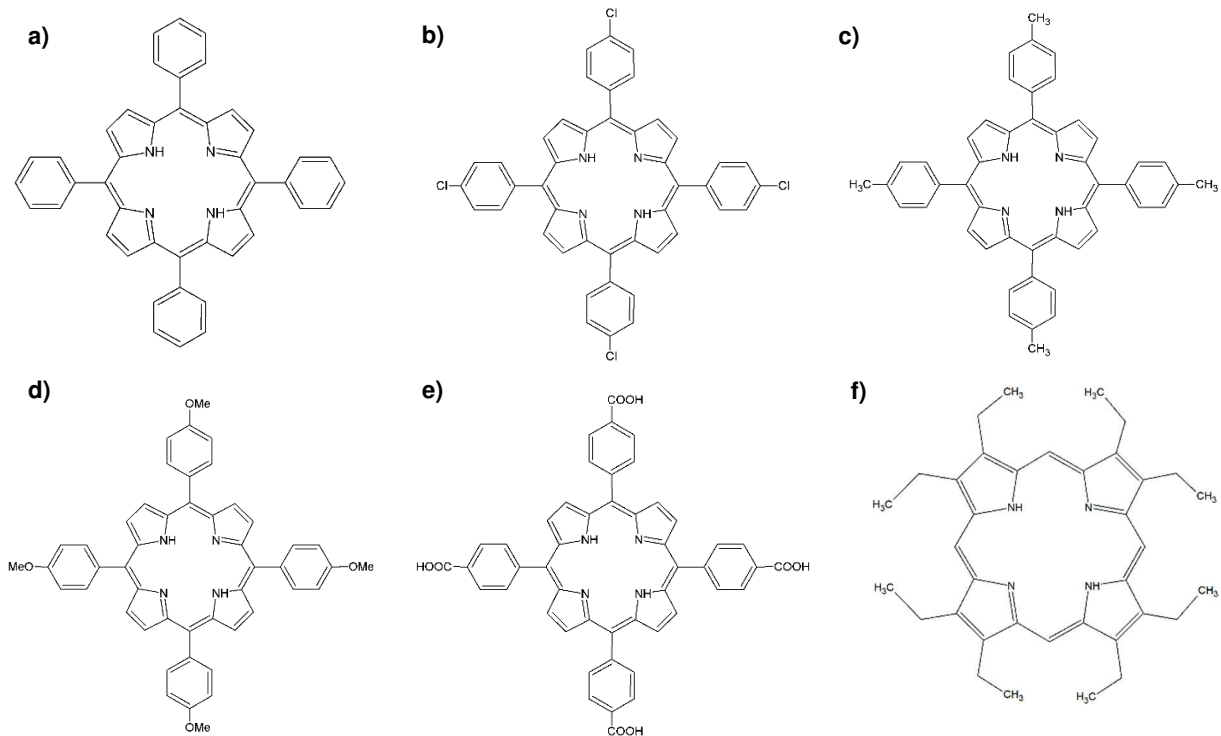
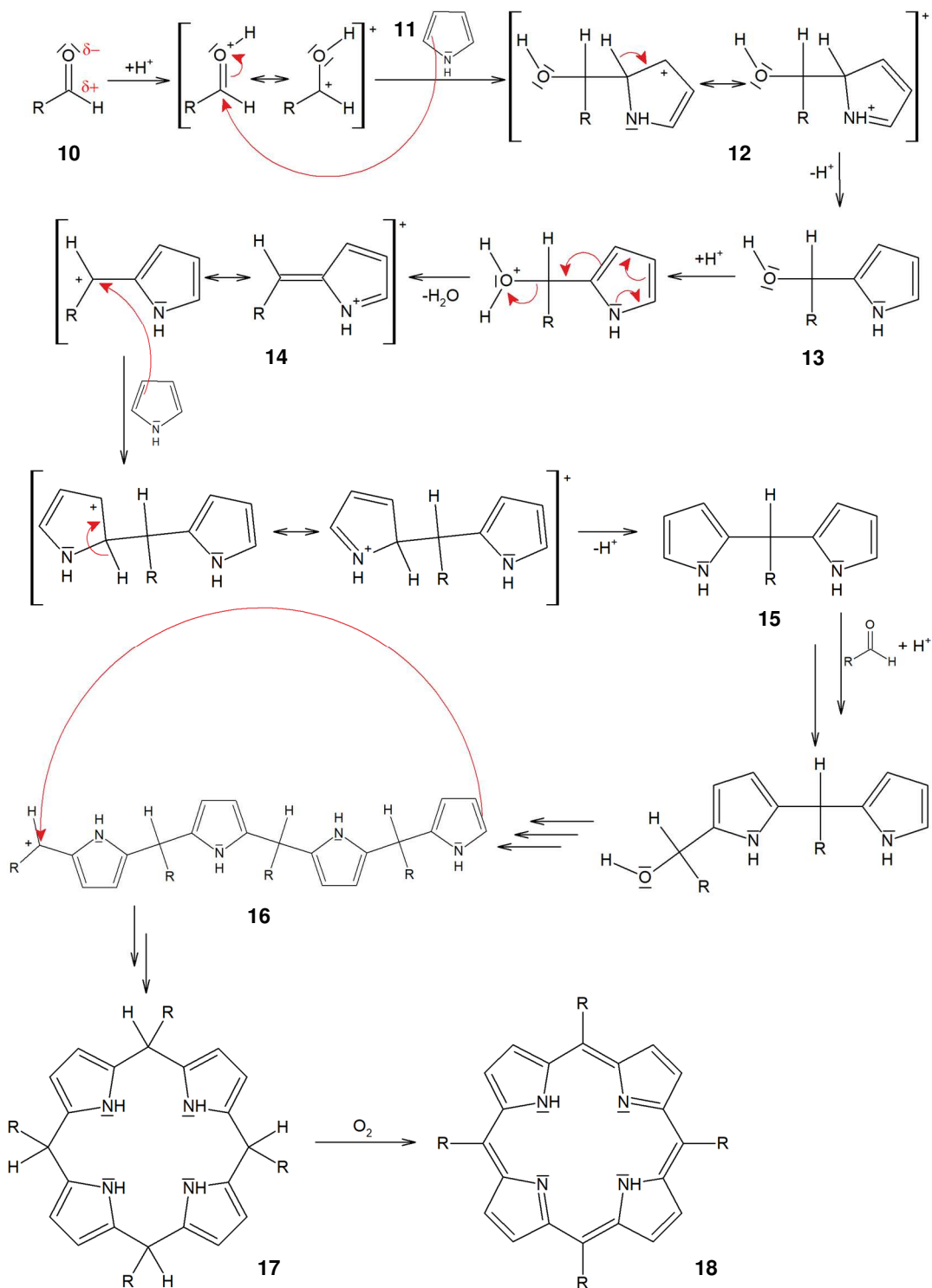


Abb. 24: Beispiele für Strukturen der meso-Tetraphenyl- und β -Octaalkylporphyrine - a) meso-Tetraphenylporphyrin (TPP), b) meso-Tetra(p-chlorophenyl)porphyrin (TCIPP), c) meso-Tetra(p-methylphenyl)porphyrin (TMePP), d) meso-Tetra(p-methoxyphenyl)porphyrin (TMxPP), e) meso-Tetra(p-carboxyphenyl)porphyrin (TCPP) und f) β -Octaethylporphyrin (OEP).

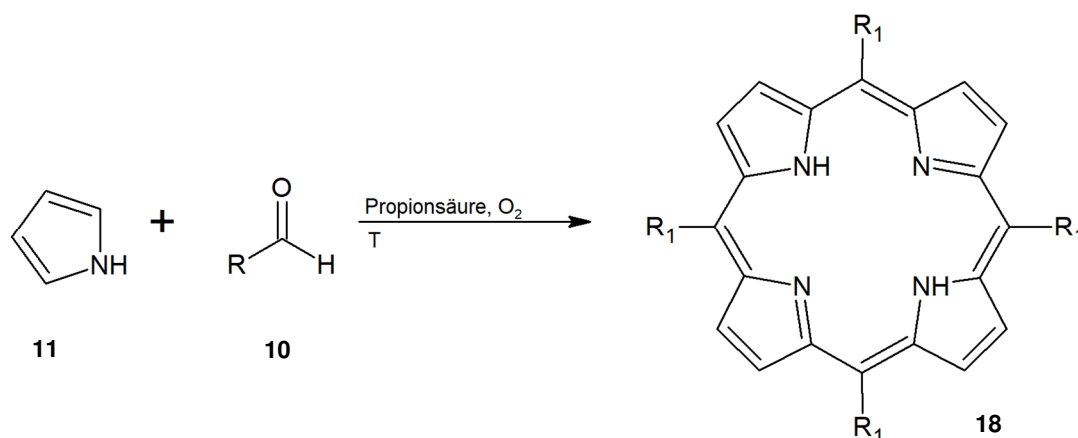
Eine der Gründe für die weite Verbreitung der meso-Tetraphenylporphyrine ist ihre einfache und praktisch direkte Synthesemöglichkeit über die in Kapitel 2.6.1 bereits kurz beschriebenen [1+1+1+1]-Routen, die im Wesentlichen alle auf der ROTHEMUND-Reaktion basieren. Hierbei werden Aldehyde (im Falle der Phenylporphyrine Benzaldehyd und Derivate) unter Säurekatalyse mit Pyrrol umgesetzt. Mechanistisch kann dies als wiederholte elektrophile aromatische Substitution (S_{EAr}) am Pyrrol gefolgt von einer abschließenden Oxidation betrachtet und wie folgt formuliert werden:



Die Carbonylgruppe des Aldehyds (**10**) wird protoniert und aktiviert, wodurch es zur elektrophilen Wechselwirkung mit dem aromatischen Pyrrol (**11**) (Pyrrol in 2- bzw. 5-Position sehr $S_{E}Ar$ -reaktiv) und dem positiv polarisierten Kohlenstoffatom der Aldehyd-Gruppe kommt. Es bildet sich unter Aufhebung des aromatischen Systems intermediär der σ -/WHELAND-Komplex (**12**). Eine Deprotonierung des Heterocyclus führt zur Rearomatisierung und demnach zum Carbinol (**13**). Dieses kann an der Hydroxyl-Gruppe erneut protoniert werden, wodurch es zur

Eliminierung von Wasser und Bildung eines Pyrrol-Kations (**14**) kommt. Dieses Kation kann dann erneut als Elektrophil wirken, was über eine weitere S_EAr zur Bildung des Dipyrrol-Systems (**15**) führt. Dieses reagiert dann in zum Pyrrol analoger Weise erneut mit protoniertem Aldehyd und der Reaktionsverlauf setzt sich bis zur Bildung des offenkettigen Tetrapyrrol-Systems (**16**) fort, welches dann in einer intramolekularen S_EAr zum Porphyrinogen (**17**) cyclisiert. Das Porphyrinogen wird dann zum Porphyrin (**18**) oxidiert, was oftmals (und in den für die Arbeit relevanten Methoden) durch Sauerstoff erreicht wird. Hinsichtlich der Gesamtreaktionsgeschwindigkeit gilt es induktive und mesomere Effekte des Restes am Aldehyd zu berücksichtigen. So gilt z.B. für die Reaktionen zur Darstellung verschiedener TPP-Derivate, dass elektronenziehende Gruppen in para-Position am Benzaldehyd die Geschwindigkeit deutlich erhöhen. Daher reagiert para-Nitrobenzaldehyd aufgrund des starken -M-Effekts der Nitro-Gruppe schneller als p-Chlorbenzaldehyd (nur -I-Effekt des Cl-Substituenten bzw. sogar schwacher +M-Effekt), dieses aber wiederum schneller als para-Methylbenzaldehyd (Methyl-Gruppe hat +I-Effekt). [111 - 113], [126], [128], [139]

In der methodischen Umsetzung dieser Reaktion können zwei wesentliche Reaktionsführungen unterschieden werden. Zum einen gibt es Vorschriften, die auf dem Darstellungsprinzip des TPPs von ADLER et al. 1967 [127] basieren. Die grundlegende Methodik hierbei ist, dass das Aldehyd (**10**) und das Pyrrol (**11**) in einem Überschuss an Propionsäure (als Lösungsmittel und Katalysator) unter Erhitzen und Sauerstoffatmosphäre direkt zum Produkt (**18**) umgesetzt werden. Hierbei fällt das schlecht lösliche Porphyrin in vielen Fällen direkt aus. So kann allgemein für ein meso-Porphyrin formuliert werden:



Diese Methode lässt sich allgemein auf viele Tetraphenylporphyrine (Tetraalkylporphyrine nur begrenzt zugänglich) direkt übertragen, wobei die Reaktionszeiten (bei TPP 30 min [127]) an die jeweiligen Aldehyde (elektronenziehende oder schiebende Gruppen) angepasst werden und die Ausbeuten maximal zwischen 20 und 40% betragen (teilweise aber auch deutlich darunter). Problematisch können allerdings leicht ionisierbare Derivate (z.B. Carboxyl-Gruppen

o.ä.) sein, da es zur Bildung von besser löslichen Porphyrin-Salzen kommen und die Produktisolierung so erschwert sein kann. Ein weiteres Problem stellen Nebenprodukte wie Polypyrrole, längerkettige Pyrrolmethan-Systeme und vor allem Chlorine (s. Abb. 25, Chlorin entsteht nicht als Zwischenprodukt in der Bildung des Porphyrins, sondern durch eine *in-situ*-Reduktion des vollständig gebildeten Produkts [140]) dar. Besonders die Chlorine entstehen als mit den gewünschten Porphyrinen ausfallende Nebenprodukte im einstelligen Gewichtsprozentbereich (bei der TPP-Darstellung enthält das Rohprodukt ca. 3 Gew.% [127] bzw. 2 – 10 Gew.% [141] meso-Tetraphenylchlorin, kurz TPC). So

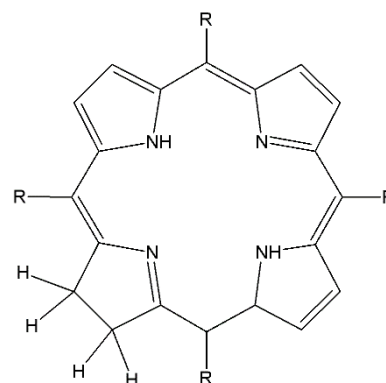


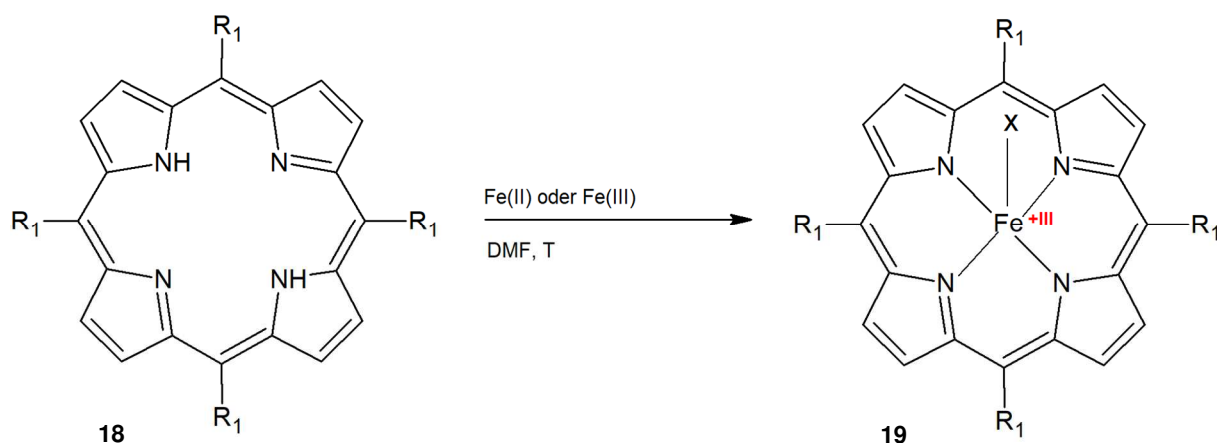
Abb. 25: Strukturformel eines meso-substituierten Chlorins.

müssen, wenn reinere Produkte erforderlich sind, Aufreinigungsschritte wie Chromatographie oder auch eine nachträgliche Oxidation des Chlorins zum Reaktionsprodukt mittels DDQ erfolgen. Zum anderen werden Vorschriften verwendet, die auf der Methode nach LINDSEY et al. 1987 [128] beruhen. Das Prinzip dabei sind zum einen die milderen Reaktionsbedingungen und zum anderen eine Aufteilung von Porphyrinogen-Bildung und Oxidation in zwei Stufen. So werden hier Pyrrol und ein Aldehyd bei Raumtemperatur unter Zusatz einer LEWIS-Säure oder Trifluoressigsäure (TFA) und Inertgas umgesetzt. Das so entstehende Porphyrinogen wird in einem zweiten Schritt durch Zugabe eines Oxidationsmittels wie DDQ oder p-Chloranil in das Porphyrin überführt. Auf diese Weise sind mehr Porphyrine zugänglich (z.B. auch meso-Tetraalkylporphyrine in größerem Umfang) und gleichzeitig sind Chlorin-Anteile geringer und Ausbeuten (max. 50 bis 60 Gew.%) höher. Dennoch muss bedacht werden, dass die LINDSEY-Reaktion in der Durchführung komplexer ist und demnach dennoch die ADLER-Methode vielfach verwendet wird und auch die Basis der Porphyrin-Synthesen dieser Arbeit darstellte. Ebenfalls sei abschließend angemerkt, dass auch nachträgliche Substitutionen am Porphyringerüst selber oder aber auch an den Substituenten durchgeführt werden können. So wird z.B. das meso-Tetra(p-sulfophenyl)porphyrin (TPPS) durch nachträgliche Sulfonierung des TPP erhalten. [40], [42], [124 - 125], [127 - 128], [140 - 143]

Zu den Octaalkylporphyrinen sei synthetisch erwähnt, dass auch diese über [1+1+1+1]-Routen erhalten werden können, wenn auch [2+2]-Wege oder anderes häufig effektiver sind. So kann z.B. das OEP in einer ROTHEMUND-analogen Reaktion direkt durch Umsatz von 3, 4-Diethylpyrrol mit Ameisensäure oder aber Formaldehyd unter Säurekatalyse erhalten werden. [40], [144]

Die Eisen-Komplexe der meso-Tetraphenylporphyrine (**18**) und β -Octaalkylporphyrine können (wie auch bei anderen Porphyrinen oder auch anderen zu erzielenden Metalloporphyrinen)

durch direkten Umsatz eines Eisen(II)- oder Eisen(III)-Salzes mit dem Liganden erfolgen und aus der Reaktionslösung gefällt werden (durch Abkühlen oder Zugabe wässriger Lösungen)⁷. Hierbei sind die Kernherausforderungen zum einen das pH-Milieu (saure Bedingungen: Konkurrenz des Metallkations und der Protonen um das Porphyrin, d.h. großer Überschuss des Metalls nötig; basische Bedingungen: Porphyrin und Lösungsmittel in Konkurrenz um das Metall) und zum anderen vor allem die Wahl des Lösungsmittels, da Metallsalze als vorwiegend ionische Verbindungen eher in solchen Lösungsmitteln gut löslich sind, in denen die jeweiligen Porphyrine eher schlecht gelöst werden können (s. allgemeine Löslichkeitsproblematik bei Porphyrinen). Im Regelfall werden Methoden gewählt, die auf ADLER et al. 1970 [43] basieren, also Dimethylformamid (N, N'-DMF) als Lösungsmittelkonsens und ein stöchiometrisches Porphyrin-Metall-Verhältnis oder Verhältnisse mit Metallüberschuss verwenden. So kann z.B. allgemein für die Bildung eines Eisen(III)-meso-Tetraphenylporphyrin-Komplexes (**19**) formuliert werden:



Hierbei sei angemerkt, dass auch Eisen(II)-Porphyrine auf ähnliche Weise dargestellt werden können. Allerdings zeigen diese eine hohe Affinität zu Sauerstoff und sind prinzipiell sehr oxidationsempfindlich, was auch daran deutlich wird, dass der direkte Umsatz eines Eisen(II)-Salzes mit Porphyrinen ohne Schutzgasatmosphäre oder ähnliches zum Eisen(III)- und nicht Eisen(II)-Komplex führt (im Regelfall wird aufgrund der Löslichkeit in DMF sogar bevorzugt ein Eisen(II)-Salz zur Eisen(III)-Komplex-Darstellung genutzt). Dies ist auch der Grund, weshalb in der Arbeit mit Ausnahme der Realprobe ausschließlich mit den Eisen(III)-Verbindungen als Modellsubstanzen gearbeitet wurde und auch nur deren Eigenschaften im Folgenden näher betrachtet werden sollen. Allerdings muss angemerkt werden, dass auch die Eisen(III)-Porphyrine eine Affinität zu Sauerstoffspezies haben. So kann Hydroxid leicht die fünfte Koordinationssphäre anstelle anderer Ionen wie Chlorid einnehmen, was wiederum zur Bildung von Hydroxo-/ Oxodimeren der Eisen(III)-Porphyrine führen kann. [41], [43], [125], [143]

⁷ FLEISCHER et al. 1971 [125] geben auch für einige Fälle die Bildung von Solvaten bei der Fällung oder Umkristallisation an (z.B. O(FeTPP)₂ · Xylol).

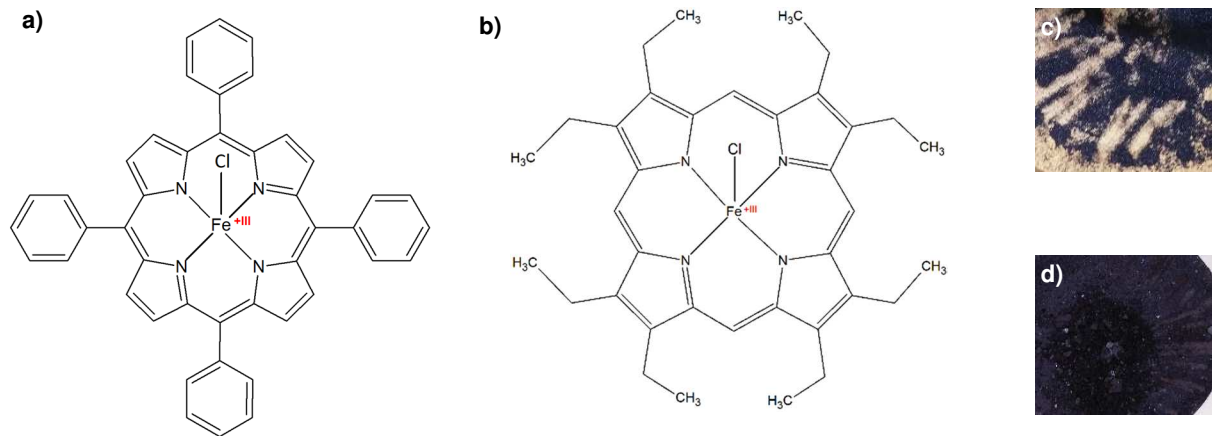


Abb. 26: Beispiele für Strukturen und Farben der Eisen(III)-Porphyrine – a) Struktur des Eisen(III)-meso-Tetraphenylporphyrin-chlorid (Chloro-(meso-tetraphenyl)porphyrinato-Eisen(III), FeTPP(Cl)), b) Struktur des Eisen(III)- β -Octaethylporphyrin-chlorid (Chloro-(β -octaethyl)porphyrinato-Eisen(III), FeOEP(Cl)), c) FeTPP(Cl), d) FeTMxPP(Cl).

Die Eisen(III)-Porphyrine zeichnen sich im Wesentlichen durch Eigenschaften aus, die den zugrundeliegenden Porphyrinen ähneln. So sind z.B. auch die Komplexverbindungen intensiv farbig (wie in Abb. 26c und 26 d ersichtlich oftmals violett, in Lösungen aber abhängig vom Lösungsmittel und vom Porphyrin-Liganden auch gelb-braune Farbtöne möglich). Allerdings zeigt sich in den UV-Vis-Spektren zumeist eine Verbreiterung und teilweise eine batho- oder hypsochrome Verschiebung (Rot- oder Blauverschiebung) der Soret-Bande sowie ferner eine für Metalloporphyrine typische, im Vergleich zum freien Porphyrin geringere Anzahl an Q-Banden. Die physikalischen Hintergründe des Absorptionsverhaltens sind hier komplex, allerdings können als schematische Faktoren zum einen die Absorptionseigenschaften der Liganden (π - π^* -Übergänge, s. Kap. 2.6.1) und zum anderen die des Metallkations im Komplex genannt werden. So sind im Falle des Eisen(III) d-d-Übergänge, aber vor allem auch CT-Übergänge und Wechselwirkungen der d-Elektronen mit dem macrocyclischen π -Band möglich. Dies kann im Einklang mit der Struktur erklärt werden. So liegt, wie anhand der Beispiele des FeTPP(Cl) und FeOEP(Cl) in Abb. 26a und 26b gezeigt, im Regelfall für das Eisen(III) eine Koordinationszahl von CN = 5 mit annähernd quadratisch-pyramidalem Koordinationspolyeder vor (CN = 6 ist aber unter bestimmten Bedingungen auch zugänglich), wobei das Porphyrin das Metallkation als Chelator vierfach koordiniert (L^4 -Ligand) und Chlorid oder andere Anionen (z.B. Br⁻, I⁻, OH⁻, NO₃⁻, CH₃O⁻, Phenylcyanamid) die fünfte Stelle einnehmen. Dabei gilt es hervorzuheben, dass die Koordination zwischen dem Eisen und Porphyrin nicht planar ist. Das Fe(III) befindet sich etwas außerhalb der N₄- und 24-Atom-Ebene des Liganden (im FeTPP(Cl) Verschiebung aus der N₄-/ 24-Atom-Ebene: im tetragonalen Kristallsystem um etwa 0,38 Å für beide Ebenen [145 - 146], im monoklinen System um 0,49 Å aus der N₄- sowie 0,57 Å aus der 24-Atom-Ebene [145]) und wird daher als *out-of-plane* bezeichnet. Aus diesem Grunde wird

beobachtet, dass das Eisen(III) mit $S = 5/2$ im HS-Zustand vorliegt. Hieraus kann geschlossen werden, dass die d-d-Übergänge also sowohl LAPORTE- als auch Spin-verboden sind und demnach nur eine geringe Übergangswahrscheinlichkeit haben. Somit wären solche d-d-Absorptionsbanden eher schwach und die intensive Absorption der Eisen(III)-Porphyrine muss zusätzlich durch CT-Übergänge hervorgerufen werden. Es sei allerdings angemerkt, dass die Addition eines sechsten Liganden häufig zu einer Änderung des Spinzustandes von HS zu LS bewirkt, da sich dann das Eisen in nahezu oktaedrischer Koordination (bezogen auf das Porphyrin also innerhalb der Ebene und mit den N-Atomen coplanar) befindet. In einem solchen Falle wäre dann für d-d-Übergänge der Spinerhalt gegeben. [41], [43], [121], [138], [145 - 150]

2.6.3 Natürliche Vorkommen der Porphyrine und Eisen-Porphyrin-Systeme – Beispiel Häme und Hämoglobin

Porphyrine sind als cyclische Tetrapyrrol-Systeme mit unterschiedlichen biochemischen Funktionen in allen taxonomischen Organismen-Domänen (*Eukaryota* und *Prokaryota* [Bakterien und Archaeen]) und somit auch in den verschiedenen Reichen dieser Domänen, im Falle der Eukaryonten also Tiere (*Animalia*) und Pflanzen (*Plantae*), vertreten. Hierbei liegen die natürlichen Porphyrine und deren Derivate im Regelfall als Metallkomplexe vor. Als Beispiele können Chlorophylle (Magnesium-Porphyrin-Systeme) genannt werden, die in manchen Prokaryonten (z.B. Cyanobakterien) aber vor allem den Zellen der photosynthetisch aktiven Pflanzenorgane (z.B. Blätter) als Teile der Photosysteme in den Thylakoidmembransystemen und somit als zentraler Aspekt der Photosynthese vorliegen, und auch das Cobalamin (Cobalt-Porphyrin-System), das als Vitamin B₁₂ wichtige coenzymatische Funktionen im tierischen Stoffwechsel erfüllt. Von genauso großer Bedeutung sind die Häme (Häm b, Häm a, Häm c u.a.), bei denen es sich um Eisen-Porphyrin-Systeme, bestehend aus dem β -substituierten Porphyrin Protoporphyrin IX (Abb. 27a), kurz PPIX (oder dessen Derivate) und Fe(II) als Zentralkation handelt (s. Abb.27b). Diese erfüllen als Coenzyme, bzw. explizit prosthetische Gruppen praktisch ubiquitär wichtige Aufgaben in den Redoxprozessen des Stoffwechsels, da sie z.B. als Teile der Enzyme Q-Cytochrom-c-Oxidoreduktase (Komplex III) Cytochrom c und Cytochrom-c-Oxidoreduktase (Komplex IV) (Mitochondrien der tierischen/ pflanzlichen Zellen, in Bakterien) oder Cytochrom-bf (Chloroplasten der pflanzlichen Zellen) an den Elektronentransportketten der ab- (z.B. aerobe Dissimilation \rightarrow Zellatmung) und aufbauenden (Assimilation \rightarrow Photosynthese) Stoffwechselprozesse beteiligt sind. Hierbei ist das Prinzip der leichten Oxidationsstufenwechsel des Eisens zwischen +II und +III (in bestimmten Fällen auch +III und +IV), wie er auch in den Eisen-Schwefel-Proteinen/ -Enzymen (Nicht-Häm-Proteine) in gleicher Funktion genutzt wird (vgl. Kap. 2.3.4). Im Stoffwechsel aller Tiere vom Stamm der Chordatiere

(*Chordata*) ist das Häm b die prothetische Gruppe des Myoglobins und dient somit zur Sauerstoffspeicherung des Muskelgewebes und im Metabolismus des Unterstammes der Wirbeltiere (*Vertebrata*) tritt Häm b zusätzlich in den Hämoglobinen, also in der Funktion des Sauerstofftransportes über den Blutkreislauf auf. [93 - 94], [151 - 154]

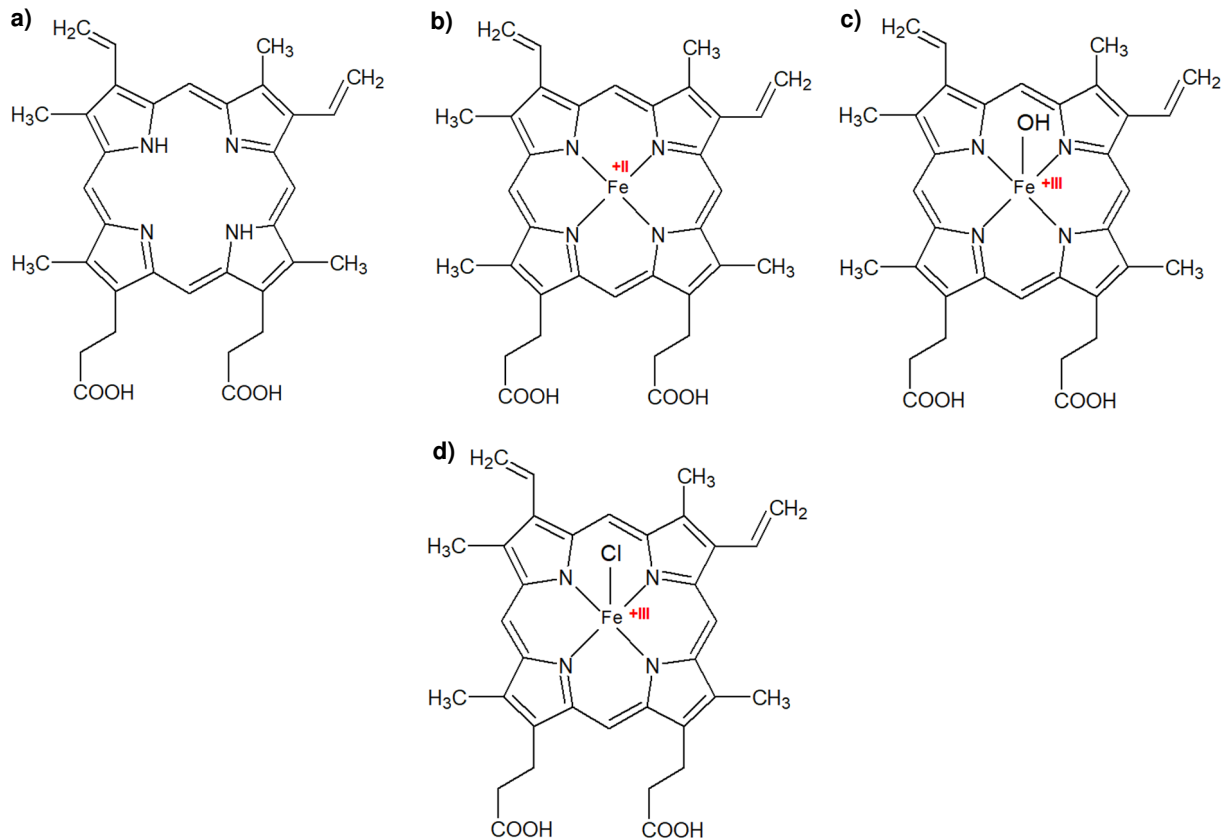


Abb. 27: Strukturformeln einiger biologisch relevanter oder damit in Zusammenhang stehender Porphyrine – a) Protoporphyrin IX (PPIX), b) Häm b (Fe^{II}PPIX), c) Hämatin (Fe^{III}PPIX(OH)), d) Häm c (Fe^{III}PPIX(Cl)).

Da in der Arbeit mit humanen Hämoglobin gearbeitet wurde, sollen sich die weiteren Erläuterungen auf den menschlichen Häm-Stoffwechsel (der aber im Wesentlichen auch auf andere Säugetiere und weitere Wirbeltierklassen sowie mit Einschränkungen was besonders die beteiligten Kompartimente angeht auf Pflanzen übertragen werden kann), die Bildung des Häm b sowie die Funktion dieses Häms im humanen Hämoglobin (was ebenfalls auf viele andere erwähnte Lebewesen übertragen werden kann) beschränken.

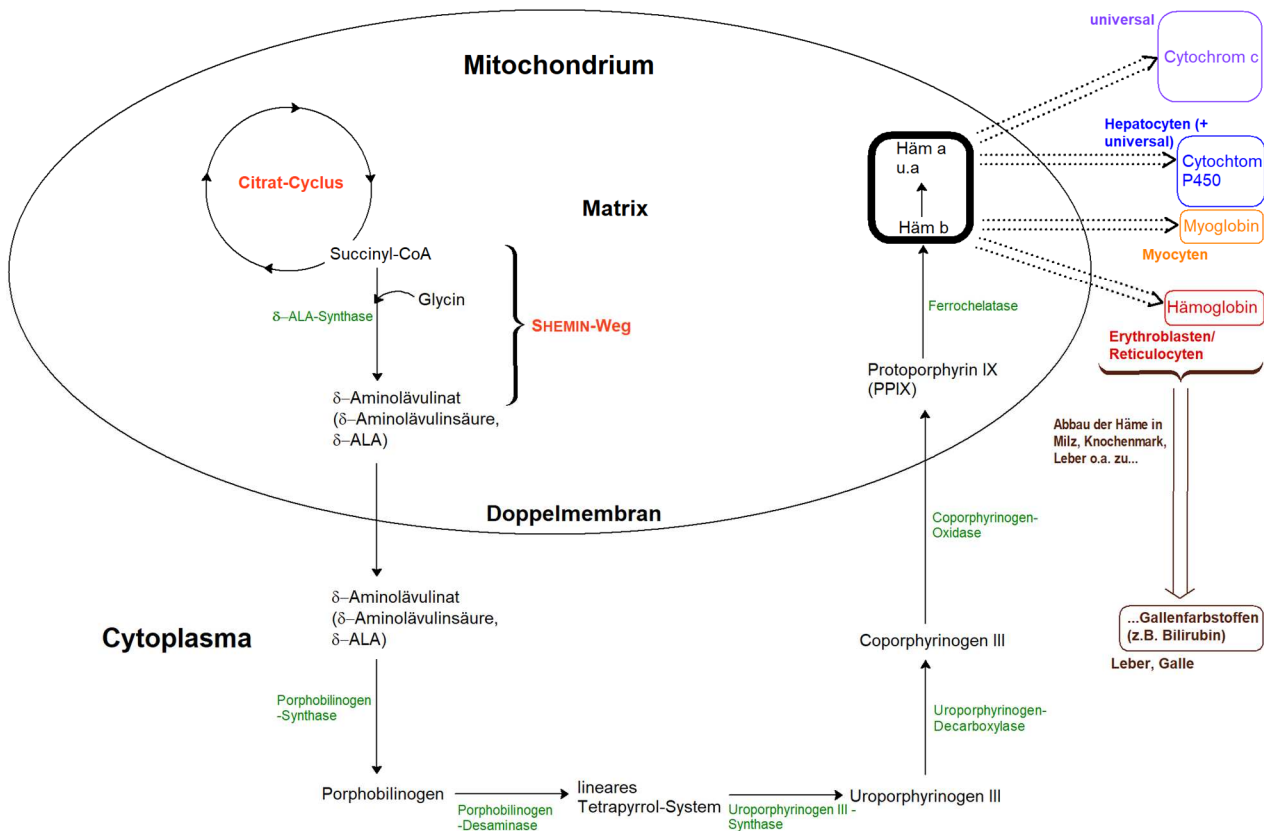
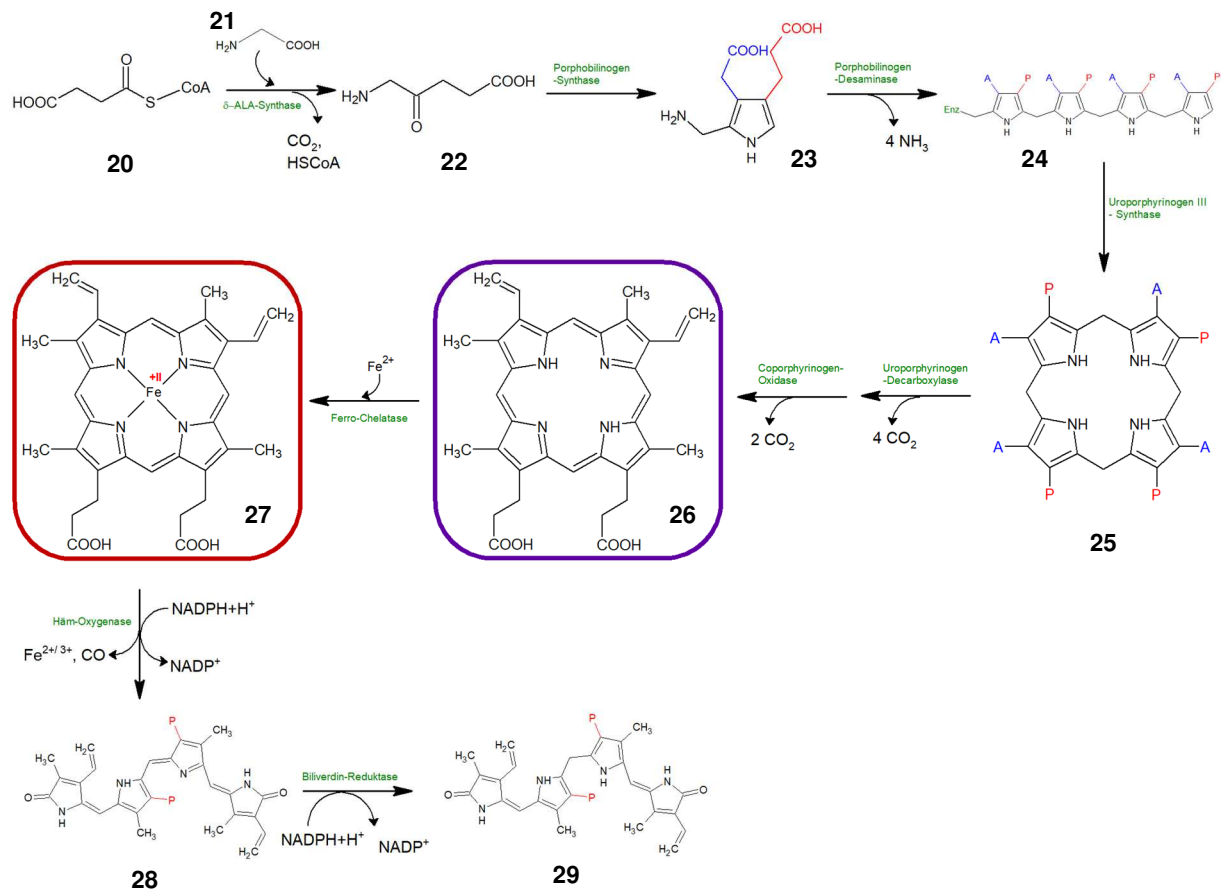


Abb. 28: Übersicht zum aufbauenden Häm-Stoffwechsel des Menschen. Mögliche anschließende Weiterverarbeitungen zu Holo-Proteinen sind abhängig vom Gewebe/ Organ.

Grundsätzlich findet die Häm-Biosynthese in fast allen Zellen statt, da Cytochrom c und andere elektronenübertragende Häm-Proteine/ -Enzyme nahezu ubiquitär in den einzelnen Geweben und Organen vorhanden sind. Allerdings kommt dem aufbauenden Häm-Stoffwechsel besonders im Hematopoese (Blutbildung) betreibenden Gewebe, sprich dem Knochenmark zur Bildung des Hämoglobins, in der quergestreiften Muskulatur (Skelettmuskulatur und Herzmuskulatur) zur Myoglobin-Darstellung und in der Leber für die Biosynthese der dort vermehrt vorliegenden Cytochrom P450 (CYP) – Enzyme große Bedeutung zu. Verallgemeinert kann für die auf- und abbauenden Stoffwechselreaktionen der folgende Reaktionsweg formuliert werden (für eine Zuordnung der Reaktionsschritte zu einzelnen Zellkompartimenten sei auf Abb. 28 verwiesen):



In den Mitochondrien erfolgt auf dem SHemin-Weg die Darstellung der δ -Aminosäure δ -Aminolävulinat (bzw. δ -Aminolävulinsäure), kurz δ -ALA (**22**) aus dem Citrat-Cyclus-Intermediat Succinyl-CoA (**20**) und der einfachsten α -Aminosäure Glycin (**21**). Diese Reaktion wird durch das Enzym δ -ALA-Synthase katalysiert, dem eine entscheidende Bedeutung hinsichtlich der Stoffwechselregulation der Häm-Biosynthese (vor allem in Hepatocyten Inhibierung durch Häm; im blutbildenden Gewebe sind die Zusammenhänge komplexer, da hier eine direkte Verknüpfung mit den Entwicklungsstadien und Abnahme der Zellkompartimentierung der Erythrocyten vorliegt) zukommt. So kann diese erste Biosynthesestufe als Schrittmacher-Reaktion dieses Stoffwechselprozesses bezeichnet werden. An dieser Stelle sei angemerkt, dass sich die menschliche/ tierische Zelle in diesem Reaktionsschritt besonders deutlich von pflanzlichen Zellen unterscheidet, da diese δ -ALA aus Glutamat auf dem sog. C₅-Weg darstellen. Das auf dem SHemin-Weg erhaltene δ -ALA wird dann aus der Mitochondrienmatrix in das Cytosol transportiert, wo es dann mit einem weiteren δ -ALA-Molekül durch die Porphobilinogen-Synthase zum Porphobilinogen (**23**), einem Monopyrrol umgesetzt wird. Es folgt eine Kondensation an der Porphobilinogen-Desaminase zu einem linearen Tetrapyrrol-System (**24**), welches dann mittels Uroporphyrinogen III -Synthase zum Uroporphyrinogen III (**25**) cyclisiert wird. Über das noch cytosolische Zwischenprodukt Coporphyrinogen III wird durch mehrfache Decarboxylierung und Dehydrierung schließlich im Mitochondrium die zentrale Schlüsselsubstanz der biologischen Porphyrinsynthesen, das Protoporphyrin IX, kurz PPIX (**26**) erhalten.

Das PPIX ist unabhängig vom Organismus (Tiere, Pflanzen, Bakterien) das zentrale Porphyrin, aus welchem die jeweils organismen-, zelltyp- und kompartimentspezifischen Porphyrin-Derivate und Metalloporphyrine gebildet werden. In Summe kann die PPIX-Biosynthese mit den Zwischenstufen Monopyrrol, Tetrapyrrol und Porphyrinogen also als den synthetischen [1+1+1+1]-Routen ähnlich bezeichnet werden. Das PPIX wird dann vor Ort durch die Ferro-Chelatase mit Eisen(II) (aus dem Eisen-Pool des Stoffwechsels, also aus der Nahrung, dem Eisen-Transport-Protein Transferrin, dem Eisen-Speicher-Protein Ferritin etc. → Eisen als essentielles Spurenelement) zum Häm b (**27**) metalliert. Die weitere Verwertung dieses Produkts ist dann stark vom Zell-/ Gewebetyp abhängig (s. Abb. 28). Der Häm-Abbau (z.B. nach Beendigung des Lebenszyklus eines Erythrocyten nach ca. 120 Tagen [152] o.ä.) verläuft in unterschiedlichen Geweben (vor allem aber in der Leber) durch eine komplexe, über die Häm-Oxygenase katalysierte Reaktion zunächst über die demetallierte und offenkettige Stufe des Biliverdins (**28**) und mündet dann (über das Enzym Biliverdin-Reduktase) bei dem Gallenfarbstoff Bilirubin (**29**), der dann ausgeschieden werden kann. [93 - 94], [151 - 152], [155]

Das Protein Hämoglobin (Hb) wird in den noch Organellen enthaltenden Vorstufen der Erythrocyten (rote Blutzellen/ -körperchen), vor allem auf der Stufe der Erythroblasten gebildet, indem das dargestellte Häm b in die auf den Wegen der Proteinbiosynthese (Transkription → Processing und Editing → Translation → posttranslationale Modifikationen) erzeugten Apoproteine Globine als prosthetische Gruppe eingebaut wird. Somit ergibt sich ein globuläres Holoprotein mit einer ausgeprägten Quartärstruktur (Abb. 29a). Humanes Hämoglobin ist ein Tetramer mit einem Molekulargewicht von $M_r \approx 64$ kDa (genauer 64,5 kDa) [151], das sich im Falle des zu über 96% vorliegenden Hb A1 [151] aus der A- B-, C- und D-Kette (Abb. 29b), bzw. zwei α - und zwei β -Einheiten/ -Ketten zusammensetzt (Abb. 29c). Hierbei sind die α - und β -Einheiten untereinander jeweils identisch, sodass sich für die α -Ketten mit $M_r \approx 16$ kDa eine Sequenz von 141 und für die β -Ketten mit $M_r \approx 16$ kDa von 146 Aminosäuren ergibt. In jeder der vier Untereinheiten liegt eine Häm b-Gruppe über Histidin gebunden an die Protein-Matrix vor (Abb. 29d und 29e), sodass Hämoglobin insgesamt vier prosthetische Gruppe besitzt. [93], [151 - 152], [156]

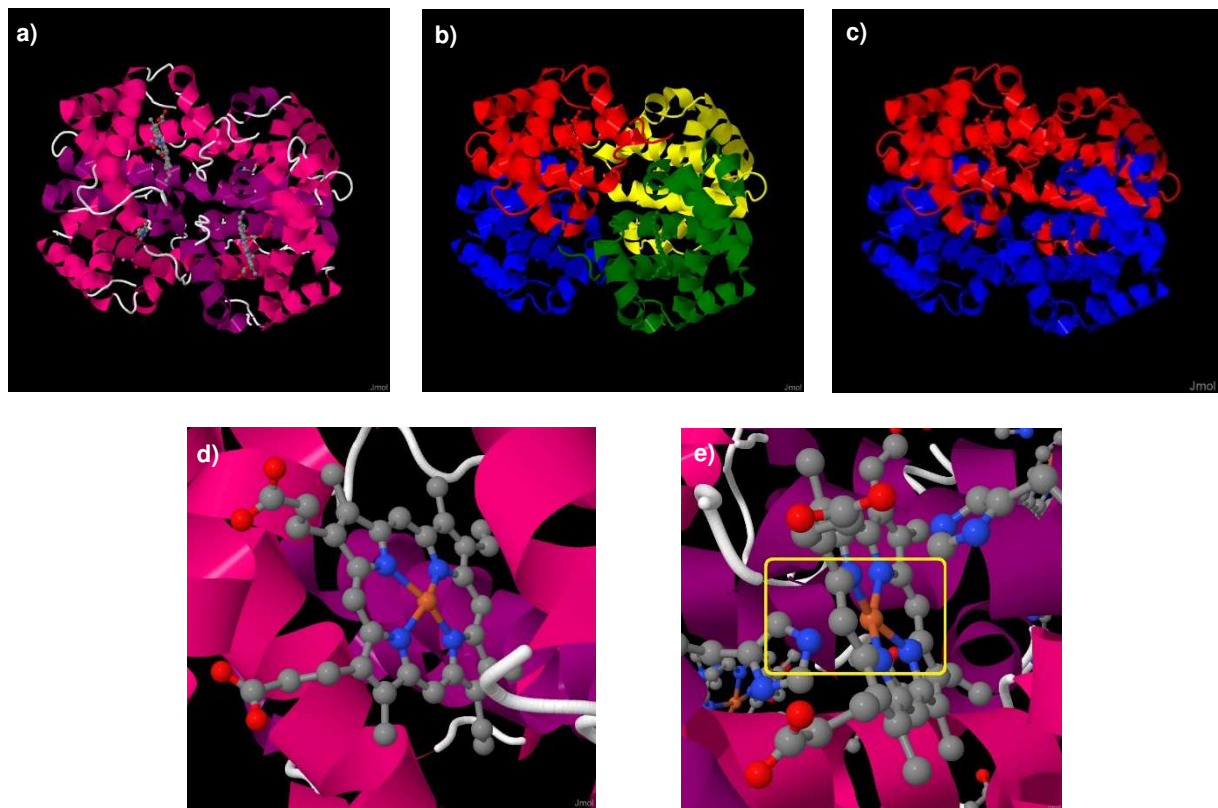


Abb. 29: Struktur des humanen Desoxy-Hämoglobins Hb A1 als Bändermodell – a) Allgemeine Strukturübersicht, b) die vier Untereinheiten Kette A (rot), B (blau), C (gelb) und D (grün), c) A- und C-Kette als identische α -Einheiten (rot) und B- und D-Kette als β -Einheiten (blau), d) Häm b als prosthetische Gruppe... , e) ... über Histidin-Rest mit Protein verknüpft (gelb eingerahmt). Aus: RCSB-Datei 1A3N.pdb (zu: [156]) mittels *Jmol*, Version 14.2.12_2015.01.22 erstellt.

Das Hämoglobin ist in seiner Funktion als Protein das Mittel, mit welchem die aus multipotenten Stammzellen des Knochenmarks gereiften und vollständig differenzierten Erythrocyten ihre Funktion als Sauerstoff transportierende Zellen des Blutes erfüllen, da nur ein geringer Anteil des über die Lunge aufgenommenen Sauerstoffs ausschließlich gelöst im Blut, also ohne Mitwirkung des Hb transportiert wird/ werden kann. So enthalten die ausgereiften roten Blutzellen keine Organellen mehr (ihr Stoffwechsel beschränkt sich im Wesentlichen auf die cytosolischen Vorgänge der Glycolyse und Lactatgärung zur ATP-Erzeugung, deren Nebenweg des RAPOPORT-LUEBERING-Cyclus zur Gewinnung des 2, 3-Bisphosphoglycerat, das als Effektor auf Hämoglobin wirkt und Pentose-Phosphat-Cyclus gekoppelt an die Synthese des Glutathions, das als Oxidationsschutz gegenüber dem aufgenommenen Sauerstoffes dient) und behalten zu über 90% des Trockengewichtes [152] nur Hämoglobin. Hierbei gilt es anzumerken, dass in Form des Hämoglobins (insgesamt ca. 950 g des menschlichen Körpers [151]) der Erythrocyten in den etwa 5 – 6 L Blutes eines adulten Menschen [152] ca. 80% bzw. 3,5 g des Eisen-Pools [151] vorliegen. Dies unterstreicht die große Bedeutung des Hämoglobins als Sauerstofftransport-Protein des Körpers. Diese Transportfähigkeit basiert im Wesentlichen auf

einer Koordination des Häm-Eisens. Dabei gilt, dass im nicht oxygenierten Hämoglobin, dem Desoxy-Hb (in den Venen bzw. venösen Blutgefäßen des Blut-Körperkreislaufes und in den Arterien des Blut-Lungenkreislaufes) das zentrale Eisen(II) fünffach koordiniert vorliegt. Dabei werden vier Koordinationsstellen vom PPIX ausgefüllt und die fünfte vom Imidazol-Stickstoff eines Histidin-Restes der Proteinmatrix (proximales Histidin). Somit ergibt sich eine Koordination mit einer *out-of-plane*-Lage des Eisens, die der Situation der bereits beschriebenen Eisen(III)-Porphyrine (s. Kap. 2.6.2, CN = 5, *out-of-plane*-Lage des Fe(III)) ähnlich ist; gleiches gilt für den Spin-Zustand, denn das Fe(II) liegt im Desoxy-Hb im HS-Zustand vor. In der Lunge erfolgt nun der Gasaustausch des Blutes (CO₂ gegen O₂), in dessen Rahmen der Sauerstoff an die Häm-Gruppen gebunden und eine (nahezu) vollständige Sauerstoffsättigung (sO₂ oder p_sO₂ genannt) des Hbs erreicht wird (etwa 96 - 98% [93], [157]). Dabei nimmt er in Form einer *end-on*-Anbindung die sechste Koordinationsstelle ein (ähnlich der Addition eines sechsten Liganden in den Eisen(III)-Porphyrinen, Kap. 2.6.2). Detailliert wird für die koordinative Bindungssituation zwischen Fe(II) und O₂ eine partielle sowie reversible Oxidation (häufig als Resonanzformel mit der rein koordinativen Bindung zwischen Fe(II) und O₂ dargestellt) des Eisens von Fe(II) zu Fe(III)⁸ und Reduktion des molekularen Sauerstoffs zu einem Superoxid-Radikalanion (O₂⁻) angenommen. Somit ergibt sich eine annähernd oktaedrische Koordination (Fe(III) liegt nun in der N₄-Ebene des Porphyrins) sowie formal ein Spin-Übergang, da das Eisen(III) nun im LS-Zustand vorliegt, was sich auch im Absorptionsverhalten deutlich macht (im Körperkreislauf ist arterielles Blut hellrot während es venös dunkler ist). Dieses mit Sauerstoff gesättigte Oxy-Hämoglobin, kurz Oxy-Hb (pro Molekül Bindung von maximal vier Sauerstoffmolekülen möglich) kann dann, nach dem Transport über die Lungenvene zurück zum Herzen (Blut-Lungenkreislauf) und vom Herzen durch die Arterien, bzw. arteriellen Blutgefäße in den einzelnen Geweben den Sauerstoff wieder abgeben (dieser wird dort für die abbauenden Stoffwechselprozesse zur Energiegewinnung direkt verwendet oder im Muskelgewebe z.B. durch das Myoglobin auch gespeichert), wobei es wieder in das Desoxy-Hb übergeht. Das von den jeweiligen Geweben im Austausch für O₂ abgegebene CO₂ ist nur sehr wenig koordinativ an die Proteinmatrix des Hb gebunden und liegt vor allem im Blutplasma auch als Hydrogencarbonat vor (gleichzeitig Teil des Kohlensäure-Hydrogencarbonat-Puffersystems des Gesamtpuffersystems des Blutes). Sowohl diese Reversibilität zwischen Auf- und Abgabe des Sauerstoffs sowie des Oxidationszustandes des Eisens, als auch das Prinzip der großen Sauerstoffaufnahme-fähigkeit bei hohem Sauerstoffpartialdruck pO₂ in der Lunge und ausgeprägten Sauerstoffabgabefähigkeit bei geringerem pO₂ (gekoppelt mit niedrigerem pH-Wert und erhöhtem pCO₂ → BOHR-Effekt) in den Geweben geht auf starke kooperative Effekte hinsichtlich der Sauerstoffbindung in den vier Untereinheiten des Hämoglobin-Tetramers (sigmoidale

⁸ Hierzu sei angemerkt, dass die vollständige Oxidation des Häm b durch Sauerstoff im Hämoglobin nur aufgrund der Proteinstruktur verhindert wird und nur deshalb Fe(II) stabilisiert ist. Freie Häm-Gruppen werden leicht zu Fe(III)-, den Met-Häm-Spezies oxidiert, z.B. Hämin (FePPIX(Cl)), Hämatin (FePPIX(OH)) und Oxo-verbrückte Dimere.

Kinetik bzw. ist die Funktion der relativen Sauerstoffsättigung in Abhängigkeit des pO_2 sigmoidal) sowie die zusätzlich Wirkung eines Effektors (2, 3-Bisphosphoglycerat begünstigt Sauerstoffabgabe an die jeweiligen Gewebe-/ Organzellen zusätzlich) zurück. Ebenfalls sei abschließend die von der Transportfunktion nahezu unabhängige Bedeutung des Hämoglobins als dritte bzw. vierte Komponente des Blutpuffersystems erwähnt. Dieses System aus CO_2 (+ H_2O)/ HCO_3^- , HbH^+ / Hb , $H_2PO_4^-$ / HPO_4^{2-} und anderen Proteinen sorgt zusammen mit Leber, Niere und der Lunge für einen physiologischen Blut-pH-Wert im Bereich $pH = 7,35 - 7,45$ [157]. [93], [98 - 100], [151 - 152], [157 - 158]

Aus dieser zentralen Bedeutung des Hämoglobins für den Stoffwechsel ergibt sich auch, dass die Erythrocyten und im Speziellen auch das Hämoglobin selber von erheblicher toxikologischer und klinischer Relevanz sind. So sind Blutwerte wie der Hämoglobingehalt (Normalwerte $\beta_{\text{Frau}} = 12 - 16$ g/dL, $\beta_{\text{Mann}} = 14 - 18$ g/dL [152]) oder Hämatokritwert (Normalwerte Frau: 37 – 47%, Mann: 40 – 54% [152]) aber vor allem auch die mittels Blutgasanalyse oder Pulsoxymetrie bestimmbare Sauerstoffsättigung (bzw. Sauerstoffsättigungen, da unterschieden werden kann in allgemeine Sättigung sO_2 , arterielle Sättigung s_aO_2 , venöse Sättigung s_vO_2 etc., diese hängen wiederum mit dem Sauerstoffpartialdruck pO_2 zusammen) wichtige medizinische und vor allem präklinische und klinische notfallmedizinische Parameter. So liegt z.B. bei zu geringen Hb-Werten das Symptom der Anämie oder bei Sauerstoffsättigungen von $s_aO_2 < 85 - 90\%$ (bzw. Sauerstoffpartialdruck $p_aO_2 < 60$ mmHg) [157] eine (hypoxämische, arterielle) Hypoxie⁹ (häufig sichtbar in Form einer zentralen Zyanose) bzw. bei völligem Ausbleiben der Sättigung eine Anoxie vor, was alles jeweils Symptome bestimmter Krankheiten (Anämie u.a. durch Magen-/ Darmblutungen; arterielle Hypoxie aufgrund von Pneumonie oder Asthma) oder Folgen von Intoxikationen und Traumata (Anämie z.B. aufgrund von inneren abdominale Blutungen durch Abdomenverletzungen; arterielle Hypoxie z.B. aufgrund eines Pneumo-/ Hämatothorax durch Thoraxverletzungen) sein können und schwerwiegende Auswirkungen auf den Stoffwechsel bzw. das Herz-Kreislaufsystem haben. So ist Hypoxie in der Unterkategorie der toxischen Hypoxie (toxische Hypoxämie) z.B. ein Symptom der durch Intoxikationen durch Kohlenstoffmonoxid oder Met-Hämoglobin-Bildnern (u.a. Nitrate/ Nitrite, aromatische Nitro- und Aminoverbindungen) hervorgerufenen Dyshämoglobinämien. Dabei gilt, dass im Falle einer CO-Vergiftung das Kohlenstoffmonoxid u.a. die Position des Sauerstoff im Hämoglobin (der

⁹ Hypoxie meint als Oberbegriff einen verminderten Sauerstoffgehalt in einzelnen Geweben oder im Gesamtorganismus. Im engeren Sinne wird mit Hypoxie ein erniedrigter Sauerstoffpartialdruck ($pO_2 < 60$ mmHg), zumeist des arteriellen Blutes bezeichnet (arterielle Hypoxie). Die weiteren Unterteilungen orientieren sich an betroffenen Geweben sowie an Ursachen und Zusammenhängen, sind aber in der Literatur nicht ganz einheitlich. ZIEGENFUß 2007 [157] ordnet der arteriellen Hypoxie die Hypoxämie (erniedrigter O_2 -Gehalt bzw. geringere O_2 -Sättigung des arteriellen Blutes) unter und gliedert in hypoxische Hypoxämie (hypoxämische Hypoxie, verminderte O_2 -Sättigung durch verminderten pO_2), anämische Hypoxämie (O_2 -Gehalt erniedrigt aufgrund verminderten Hb-Gehalts) und toxische Hypoxämie (O_2 -Gehalt erniedrigt aufgrund intoxikationsbedingter verminderter O_2 -Bindungsfähigkeit des Hbs). Andere Quellen [10] bezeichnen die anämische Hypoxämie wiederum als anämische Hypoxie und ziehen toxikologische Ursachen mit ein. Außerdem werden häufig auch noch weitere Hypoxie-Kategorien wie ischämische und cytotoxische Hypoxie aufgeführt und unterschieden.

Komplex zwischen Hb und CO ist deutlich stabiler als der eigentlich benötigte (zwischen Hb und Sauerstoff) einnimmt und sich so der hellrote Carboxy-Hb-Komplex (CO-Hb) bildet und kein Sauerstoff mehr transportiert werden kann. Im Falle einer Vergiftung durch bestimmte aromatische Amino-/ Nitro-Verbindungen kommt es im Hämoglobin hingegen zu einer zunächst irreversiblen Oxidation des Eisen(II) zu Eisen(III) (nicht nur partiell wie bei der Oxy-Hb-Bildung) und somit zur vermehrten Bildung des Met-Hämoglobins (Met-Hb). Dies verhindert ebenfalls den Transport von Sauerstoff und kann dann physiologisch durch die Met-Hb-Reduktase (Enzym, das unter Normalbedingungen gebildeten Gehalt an Met-Hb in den Erythrocyten möglichst niedrig hält – Met-Hb-Gehalt im Blut im Regelfall < 1% [159]) nicht mehr kompensiert werden. Hierzu sei allerdings angemerkt, dass dieser Effekt auch klinisch, also in diesem Zusammenhang auch pharmakologisch in kontrolliertem Maße genutzt werden kann. So wird bei einer Cyanid-Vergiftung als Antidot der Met-Hb-Bildner 4-Dimethylaminophenol (4-DMAP) intravenös verabreicht. Dabei werden Stabilitätsunterschiede zwischen den Cyano-Komplexen des Eisen(II) und Eisen(III) ausgenutzt, denn Cyanid inhibiert aufgrund der stabilen Bindung zum Fe(III) im Häm der Cytochrom-c-Oxidase die Atmungskette der Zellen, während das Blut weiterhin an Sauerstoff gesättigt bleibt (daher sog. „inneres Ersticken“, in Kombination mit Rotfärbung der Haut aufgrund des weiterhin mit O₂ gesättigten venösen Blutes). Durch die Überführung eines Teils des Gesamt-Hb in Met-Hb kann nun Cyanid bereits im Blut stabil gebunden und den abbauenden Stoffwechselprozessen (in der Leber mittels Rhodanase zum Thiocyanat → damit genügend Schwefel für diese Reaktion zur Verfügung steht, muss zusätzlich zum 4-DMAP auch Thiosulfat intravenös gegeben werden) zugeführt werden. Kontraindiziert ist diese Therapiemethode allerdings bei einer Cyanid-Vergiftung durch Rauchgas-Intoxikation, weil in solchen Fällen der Patient bereits aufgrund der parallel vorliegenden CO-Vergiftung hypoxisch sein kann und demnach zusätzlich Met-Hb-Bildung die Hypoxie weiter steigern würde (Alternativtherapie: Hydroxycobalamin). [10 - 12], [93], [151 - 152], [157], [159 - 161]

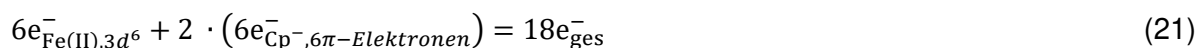
2.7 Eisenkomplexe mit organischen Liganden – Ferrocene

2.7.1 Ferrocen – physikalisch-chemische Eigenschaften

Das Ferrocen ($\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$, $\text{Fe}(\text{Cp})_2$), systematisch als Bis(cyclopentadienyl)-Eisen(II) bezeichnet, zählt als Metallocen zu den metallorganischen Verbindungen und kann als eine der wichtigsten Organo-Übergangsmetall-Spezies bezeichnet werden. Es liegt zumeist als pulveriger oder nadelförmiger, diamagnetischer Feststoff mit orange-gelber Farbe vor (vgl. Abb. 30a) und ist in ausgeprägter Weise gegenüber Luft und Hydrolyse stabil. Dies steht im Gegensatz zu vielen metallorganischen Verbindungen allgemein (s. z.B. Hydrolyse-/ Luftempfindlichkeit der

Lithium-Organyle oder GRIGNARD-Verbindungen) aber auch speziell den anderen Metallocenen wie dem luftempfindlichen Manganocen, Chromocen oder Cobaltocen. Ebenfalls ist Ferrocen thermisch stabil, sublimiert allerdings bei Temperaturen von über 100 °C. Hinsichtlich der Löslichkeit gilt es anzumerken, dass der Stoff wasserunlöslich ist, dafür allerdings in vielen, vor allem unpolaren organischen Lösungsmitteln leicht gelöst werden kann. [34], [49], [87], [98], [162 - 163]

Diese Eigenschaften gehen auf die Bindungssituation im Ferrocen zurück. So kann der Stoff als Neutralkomplex aus einem zentralen Eisen(II)-Kation und zwei linear koordinierenden Cyclopentadienyl-Anionen (Cp⁻) aufgefasst werden (Abb. 30b und 30c). Hierbei gilt, dass die koordinative Bindung vor allem durch die p-Orbitale, sprich das delokalisierte, aromatische π-System der Cyclopentadienyl-Anionen zustande kommen (π-Komplex) und so das das Zentral-Kation praktisch mit allen fünf Kohlenstoffatomen beider Liganden verbunden ist. Daher liegt eine Haptizität von fünf vor und es wird von einem η⁵-Komplex gesprochen, weshalb Ferrocen vollständig systematisch als Bis(η⁵-cyclopentadienyl)-Eisen(II) zu benennen ist. Außerdem wird aufgrund der zentralen Anordnung des Metalls zwischen den Cp-Liganden (mit paralleler Anordnung der Cp-Ebenen) die Struktur bildhaft als „Sandwich-Komplex“ („Sandwich-Struktur“) bezeichnet. Dabei gilt es hinsichtlich der Konformationsisomerie der aromatischen Liganden zueinander zu betonen, dass es zu einer ekliptischen (Abb. 30b) oder gestaffelten (Abb. 30c) Konformation kommen kann. Prinzipiell ist im unsubstituierten Ferrocen aber in den einzelnen Aggregatzuständen, aber auch innerhalb der drei möglichen festen Modifikationen die ekliptische Konformation thermodynamisch geringfügig stabiler (wenn auch der Unterschied, die Rotationsbarriere mit ca. 4 kJ/mol sehr niedrig ist [34], [163]). Sobald die Cp-Liganden funktionalisiert werden ist die gestaffelte Konformation häufiger anzutreffen. Detailliert kann die Struktur im Ferrocen durch die Anwendung der in Kap. 2.4.1 erläuterten Komplex-Bindungstheorien erklärt werden. So erfüllt der Komplex zunächst einmal die 18-Elektronen-Regel, da gilt:



Mit diesem Erreichen einer Valenzelektronenzahl von 18 und der allgemeinen Aromaten-Stabilität kann bereits die Luft- und Hydrolysebeständigkeit erklärt werden. Ferner ergibt sich bei einer Betrachtung mittels der CF-/ LF-Theorie nach dem Stark-Feld-Ansatz, wie in Abb. 30d dargestellt, eine Aufspaltung der d-Orbitale des Eisen(II) in drei Gruppen (1. Gruppe: d_{x²-y²} und d_{xy}, 2. Gruppe: d_{z²}, 3. Gruppe: d_{xz} und d_{yz}), wobei eine ls-Elektronenkonfiguration vorliegt (Energiedifferenz ΔE' zwischen 2. und 3. Gruppe relativ groß). Hiermit lassen sich der Diamagnetismus und auch begrenzt das Lichtabsorptionsverhalten (Farbigkeit) des Ferrocens erklären.

Eine noch genauere Erklärung der Struktur und Eigenschaften erlaubt der MO-theoretische Ansatz unter Betrachtung der σ -, π - und δ -Bindungen/ -Wechselwirkungen zwischen den p-Orbitalen bzw. dem π -System der Cp-Liganden und den 3d-, 4s- und 4p-Orbitalen des Eisen(II), was allerdings in dieser Arbeit entfallen soll. [34], [49], [98], [112], [163]

Die Darstellung des Ferrocens erfolgt z.B. durch Umsatz des Eisen(II)-chlorids mit Natriumcyclopentadienid (NaCp), die Reaktion zwischen Eisen(II)-ethanolat mit Cyclopentadien oder auch die direkte Reaktion zwischen metallischem Eisen und Cyclopentadien (bei hohen Temperaturen). Es kann in weiteren Schritten dann neben Metallierungen (mit Lithiumorganylanen, daraus dann weitere Derivate) vor allem über S_EAr -Reaktionen leicht derivatisiert werden. Hierbei gilt, dass Ferrocen praktisch als 3D-Analogon des Benzols angesehen werden kann, aufgrund der negativen Ladung des Cyclopentadienyls allerdings deutlich schneller in S_EAr -Reaktionen als dieses reagiert (etwa 10^6 -mal schneller als Benzol [163]). Die Synthesen des Ferrocens sowie dessen Derivatisierungen haben eine große Bedeutung, da das Metallocen und seine Derivate wie bereits erwähnt ein großes Verwendungs- und Anwendungsfeld haben. Hierbei sind zum einen die Funktionen als Katalysator in verschiedenen Synthesen (chirale Katalyse für stereospezifische Synthesen) und auch die (potentielle) Anwendung als Antiklopfmittel in Kraftstoffen (alternativ zu Tetraethylblei, Methyl-tert-butylether, Benzol u.a.) zu nennen. Zum anderen sind Ferrocene auch in der Forschung zur Molekularelektronik (vgl. Fezimp-Komplexe als molekulare Schalter, Kap. 2.5) als mögliche molekulare Drähte (z.B. 1, 1'-verknüpfte Ferrocene, ausgedehnte π -Systeme) von aktuellem Interesse. Abschließend sei die Möglichkeit erwähnt, Ferrocene mit (relativ starken) Oxidationsmitteln oder elektrochemisch zu Ferrocenium-Kationen (Ferricenium-Kationen, $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{Cp})_2]^+$) zu oxidieren. So erhaltene Ferrocenium-Salze können als Oxidationsmittel genutzt werden. [34], [36], [49 - 51], [87], [98], [163]

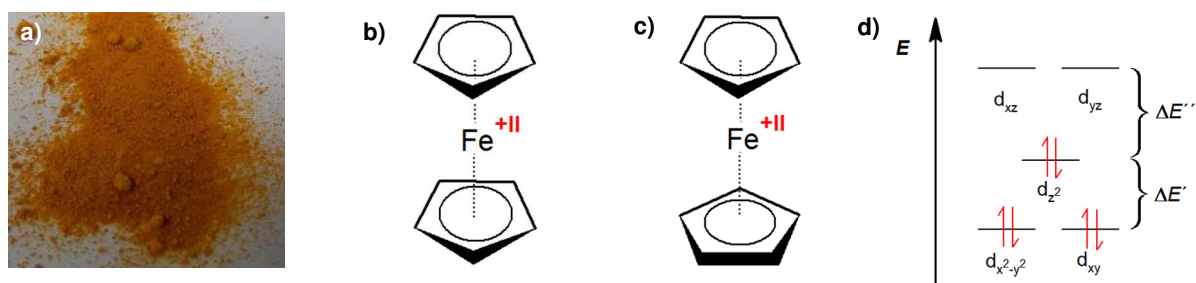
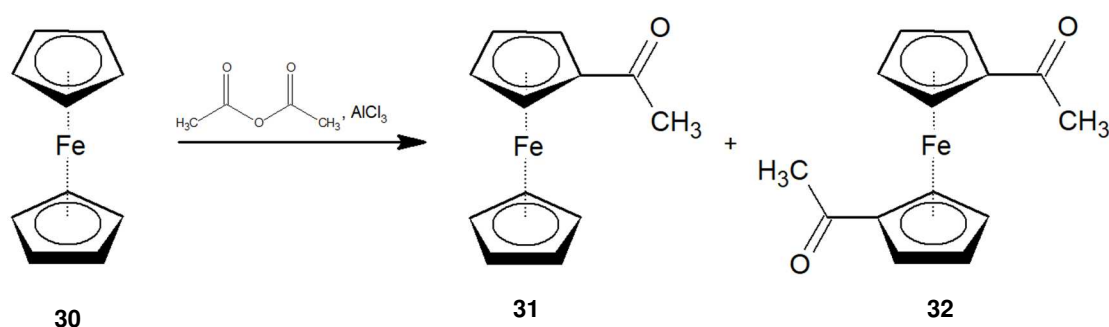


Abb. 30: Ferrocen – a) Ferrocen als Pulver, b) Strukturformel des Ferrocens (ekliptische Konformation), c) Strukturformel des Ferrocens (gestaffelte Konformation), d) d-Orbital-Aufspaltung im Feld der Cp-Liganden und $3d^6$ -Elektronenkonfiguration (LS-Zustand).

2.7.2 Derivate des Ferrocens – Acetyl- und Formylferrocen

Wie unter 2.7.1 bereits erwähnt, lässt sich Ferrocen u.a. auf dem Wege elektrophiler aromatischer Substitutionen in eine Vielzahl von Derivaten überführen.

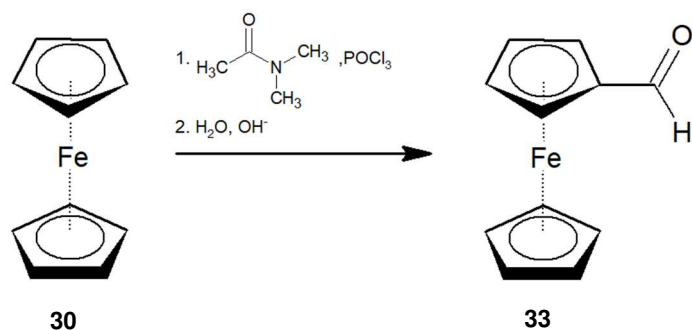
So kann durch FRIEDEL-CRAFTS-Acylierung das orange-rote bis braune und giftige 1-Acetylferrocen dargestellt werden. Hierbei wird das Ferrocen (**30**) mit Essigsäureanhydrid unter AlCl_3 -Katalyse zum Produkt (**31**) umgesetzt, wobei allerdings auch bei stöchiometrischem Umsatz stets das 1, 1'-Diacetylferrocen (**32**) aufgrund der Substitution am zweiten Cyclopentadienyl als Nebenprodukt entsteht. Trotz des deaktivierenden Charakters des Acetyl-Substituenten (was eigentlich ein wichtiger Vorteil der FRIEDEL-CRAFTS-Acylierung hinsichtlich Produktselektivität bezogen auf einfache Acylierung ist) am 1-Acetylferrocen, reagiert dieses immer noch verhältnismäßig schnell am zweiten, noch unsubstituierten Ring in weiteren $\text{S}_{\text{E}}\text{Ar}$ -Reaktionen und demnach auch in einer weiteren Acylierung. Somit muss das Produkt aufgereinigt werden. Für die FRIEDEL-CRAFTS-Acylierung kann formuliert werden:



Es gibt allerdings modifizierte FRIEDEL-CRAFTS-Acylierungen, die anstelle der starken LEWIS-Säure AlCl_3 als milderen Katalysator Phosphorsäure nutzen. Hierbei wird die allgemein sehr hohe Reaktivität des Ferrocens in $\text{S}_{\text{E}}\text{Ar}$ -Reaktionen ausgenutzt, sodass auch ein schwächerer Katalysator für die Acylierung ausreicht. Das Besondere an diesen Modifizierungen ist, dass der Anteil des Nebenproduktes **32** deutlich reduziert und so die Reaktion relativ effektiv auf der Stufe der Zielverbindung **31** gehalten werden kann. Auf Basis einer solchen H_3PO_4 -katalysierten Acylierung wurde auch in dieser Arbeit gearbeitet. [34], [49], [98], [164 - 167]

Das rot-braune Formylferrocen (Ferrocencarboxaldehyd, Ferrocenaldehyd) muss über die für Aromaten typischen Methoden der Formylierungsreaktionen synthetisiert werden (direkte Formylierung nicht möglich, da die möglichen Edukte Ameisensäurechlorid [168] und Ameisensäureanhydrid [169] sehr instabil sind). So wird es u.a. mittels Varianten der VILSMEIER-HAACK-Reaktion dargestellt. Diese Formylierungsmethode eignet sich prinzipiell für sehr elektronenreiche aromatische Systeme, was bei den Cyclopentadienyl-Anionen des Ferrocens

ausgeprägt der Fall ist. Sie basiert im Wesentlichen auf einem Umsatz eines Aromaten mit DMF (oder N-Methyl-N-phenylformamid) und Phosphorylchlorid (Phosphoroxidchlorid, POCl_3). Hinsichtlich des Reaktionsverlaufes und auch der methodischen Durchführung kann die VILSMEIER-Formylierung in zwei Hauptschritte unterteilt werden. In einem ersten Schritt bilden sich zunächst durch Additions-Eliminierungs-Mechanismen zwischen dem DMF und dem POCl_3 miteinander im Gleichgewicht stehende Iminium-Kationen, von denen eines ($\text{Cl-CH=N(CH}_3)_2^+$) dann mit dem Aromaten im Rahmen einer $\text{S}_{\text{E}}\text{Ar}$ (mit anschließender Eliminierung des Chlor-Substituenten) zum VILSMEIER-Komplex ($\text{Ar-CH=N(CH}_3)_2^+$) reagiert. Im zweiten Schritt, der aus einer (alkalisch) wässrigen Aufarbeitung besteht, wird dieser Komplex dann zum formylierten Produkt hydrolysiert. Zur Darstellung des Formylferrocens (**33**) aus Ferrocen (**30**) nach VILSMEIER-HAACK kann also allgemein formuliert werden:



Eine Methode, die auf dieser Variante der Formylierung nach VILSMEIER basiert, wurde auch in dieser Arbeit genutzt. [164], [168 - 172]

3 Experimentaltteil I – Methodische Aspekte

In diesem ersten Kapitel des Experimentaltteils werden die methodischen Aspekte der Arbeit erläutert. Hierbei erfolgt die Darstellung in der ersten Hälfte orientiert an der für diese Arbeit zweckmäßigen Unterteilung in die Bereiche der Anorganischen Eisenverbindungen (Kap. 3.1) und Eisenkomplexe mit organischen Liganden (Kap. 3.2), die auch im zweiten Experimentaltteil-Kapitel (Kap. 4) die Grundlage bildet. So werden in beiden Unterkapiteln zunächst die behandelten Probensysteme in Form der direkt erworbenen Reinstoffe und mineralischen Realproben im anorganischen Teilbereich sowie der synthetisierten Reinstoffe bzw. der Zielprodukte und der biologischen Probe im organisch-kordinationschemischen Teil im Überblick vorgestellt. Darauf folgt eine Darstellung der verwendeten Analysetechniken zur Charakterisierung der Probensysteme in der direkten Durchführung. Diese Analysen haben besonderen Stellenwert, da zum einen die umfassende Charakterisierung der Reinstoffe hinsichtlich der für die XAFS-Spektroskopie wichtigen Eigenschaftsmerkmale wesentliches Kriterium für die schlussendliche (nach entsprechender Präparation) Verwendung als Referenzsubstanzen bzw. Referenzmaterialien war. Zum anderen konnte die Leistungsfähigkeit des Labor-Spektrometers zur qualitativen und quantitativen Analytik von Realproben nur dann abgesichert untersucht werden, wenn auch die Zusammensetzung dieser Proben zuvor im Rahmen der Charakterisierung möglichst genau ermittelt worden war. Die Charakterisierungen erfolgten in allen Fällen in den Bereichen Elementanalytik, Speziation und Partikelgrößenbestimmung oder -überprüfung. Da die Eisenkomplexe in nahezu allen Fällen im Rahmen der Arbeit synthetisiert wurden, werden für diese auch die grundlegenden genutzten Darstellungsmethoden beschrieben. Da allerdings die Entwicklung dieser Synthesemethoden ein Schwerpunkt der Arbeit war, sollen in diesem Kapitel zunächst nur die Basisprinzipien dargestellt werden, auf welchen aufbauenden dann die den speziellen Anforderungen der hier präsentierten Forschungen entsprechenden Darstellungsmethoden entwickelt wurden. In der zweiten Hälfte dieses Kapitels stehen zum einen die Methoden der finalen Referenzmaterial- und Probenpräparation und zum anderen der XAFS-Spektroskopie im Labor-Aufbau sowie am Synchrotron im Mittelpunkt. Hinsichtlich der Referenzmaterial-/ Probenpräparation sei hervorgehoben, dass die Klebefilm- und *Pellet*-Methode in der Durchführung bereits vollständig beschrieben werden, da diese parallel zu dieser Arbeit schwerpunktmäßig alleinig vonseiten der TU Berlin entwickelt bzw. auf die Anforderungen des Labor-XAFS-Spektrometers angepasst wurden und in den jeweiligen Arbeiten PRAETZ 2018 [30] und SCHLESIGER 2019 [27] dargestellt sind. Die Polymer-Methode hingegen wird in diesem Methoden-Kapitel nur hinsichtlich der zugrundeliegenden Prinzipien sowie der verwendeten Basismethode erläutert, da es analog zu den Synthesewegen ein Schwerpunkt der Arbeit war, den XAFS-Anforderungen genügende Polymer-Referenzmaterialien herzustellen. Aus diesem Grunde bilden auch bei der Darstellung der Methoden zur

abschließenden XAFS-spezifischeren Charakterisierung der vollständig präparierten Referenzmaterialien/ Proben Charakterisierungen die polymeren Referenzmaterialien den Schwerpunkt.

3.1 Anorganische Eisenverbindungen

3.1.1 Probensysteme – Übersicht der verwendeten anorganischen Eisenverbindungen

Orientiert sowohl an den konkreten Anwendungsgebieten als auch den natürlichen Vorkommen wurde wie in der Einleitung bereits erwähnt das Teilgebiet der anorganischen Eisenverbindungen in die Unterkategorien des metallischen/ elementaren Eisens, der oxidisch-hydroxidischen, der sulfidischen und der silicatischen Eisenspezies unterteilt. Es konnten so in jeder der Kategorien die bedeutendsten Verbindungen direkt kommerziell erworben werden. Die Ausnahme bildeten allerdings die Eisensilicate, aufgrund der in der Theorie beschriebenen grundsätzlichen eingeschränkten Anwendungen einfacher Eisensilicate als Grundchemikalien (vgl. Kap. 2.3.5). Auch eine Synthese solcher Silicate konnte im Rahmen der Arbeit nicht stattfinden. Tab. 4 stellt diese verwendeten Stoffe im Überblick dar. Hierzu sei betont, dass im Falle der sulfidischen Eisenverbindungen zwei Chargen (als C1 und C2 benannt) verwendet werden mussten. Das Ziel war, die jeweiligen Stoffe in möglichst hoher Reinheit, also sofern verfügbar in den Reinheitsklassen „rein“, „reinst“, „p. a.“ oder höher (hierbei muss bedacht werden, dass diese Angaben je nach Hersteller variieren) oder zumindest mit genau bekannten Gehalten an Verunreinigungen zu erhalten, damit diese als Reinsubstanzen und Referenzmaterialien mit geringen zu erwartenden Interferenzen (und weiteren Matrixeffekten) in der Labor-XAFS fungieren und außerdem die Ergebnisse der Charakterisierungen mit den Herstellerangaben verglichen werden konnten. Ferner wurden außerdem im Falle des Eisen(III)- und Eisen(II, III)-oxids zusätzlich Nanopartikel als jeweils zweite Probe mit berücksichtigt. Der Grund hierfür war, dass an diesen Beispielen erste Ergebnisse zur Untersuchung des Partikelgrößeneinflusses auf die Labor-XAFS-Spektren erhalten werden sollten. Dazu sei allerdings angemerkt, dass die Betrachtung dieser pro Substanz zwei, aufgrund vorliegender breiter Partikelgrößenverteilungen nur grob voneinander zu unterscheidenden Größenklassen nicht ausreichend war, um diesen Effekt detaillierter zu untersuchen. Dazu müsste pro Stoff eine größere Anzahl an Größenklassen, die außerdem definiertere/ genau bestimmte (oder bestimmbare) sowie engere Verteilungen der Partikelgrößen aufweisen, berücksichtigt werden. Außerdem müssten die Partikeleinflüsse bei einer größeren Zahl an verschiedenen Eisenverbindungen betrachtet werden, um eine umfassendere Aussage zu erhalten. Beides sollte aber im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt werden.

Tab. 4: Anorganische Eisenverbindungen - Übersicht der in der Arbeit als Referenzsubstanzen sowie zum Darstellen einfacher Mischungen verwendeten Reinstoffe mit Herstellerangaben. [173 - 179]

Stoff	Summenformel	Hersteller	Reinheit (Herstellera- ngabe)	Partikelgröße (Herstellera- ngabe)
Eisen	$\alpha\text{-Fe}$	<i>Carl Roth</i>	p.a., $\geq 99,5\%$	Pulver, $d \approx 10 \mu\text{m}$
Eisen(III)-oxid (Mikropartikel)	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	<i>Sigma-Aldrich/ Honeywell</i>	$\geq 99\%$	Pulver, $d < 5 \mu\text{m}$
Eisen(III)-oxid (Nanopartikel)	Fe_2O_3	<i>Sigma-Aldrich</i>	k. A.	Nanopulver, $d < 50 \text{ nm}$
Eisen(III)- oxidhydroxid (Nanopartikel)	FeO(OH)	Institut für Boden- kunde (LU Hannover)	k. A.	Nanopartikel, keine weitere Angabe
Eisen(II, III)-oxid (Mikropartikel)	Fe_3O_4	<i>Sigma-Aldrich</i>	95%	Pulver, $d < 5 \mu\text{m}$
Eisen(II, III)-oxid (Nanopartikel)	Fe_3O_4	<i>Sigma-Aldrich</i>	97%	Nanopulver, $d = 50 - 100 \text{ nm}$
Eisen(II)-sulfid C1, C2	FeS	<i>Sigma-Aldrich/ Alfa-Aesar</i>	99,9%	Pulver, $d \approx 100 \text{ mesh}$ ($\sim 149 \mu\text{m}$)
Eisen(II)-disulfid C1, C2	FeS_2	<i>Sigma-Aldrich</i>	99,8%	Pulver, $d \approx 325 \text{ mesh}$ ($\sim 44 \mu\text{m}$)

In Tab. 5 sind die in der Arbeit als Realproben ausgewählten Mineralien dargestellt. Hierbei lag der Fokus darauf, dass jedes der geologisch und bzw. oder auch ökonomisch (als Erz) wichtigsten Eisenminerale mindestens durch eine Probe repräsentiert wird und außerdem die geeignete Referenz-/ Reinsubstanz (vgl. Tab. 4) zur Verfügung stand. Im Falle des Olivins musste allerdings aufgrund bereits genannter Gründe auf dieses zweite Auswahlkriterium (Eisen(II)-orthosilicat als Reinstoff) verzichtet werden. Dennoch sollten anhand des Minerals die Probenpräparationsmethoden für Eisen(II)-silicate ausgetestet und mögliche typische Feinstrukturen in den Spektren identifiziert werden. Ebenso war es das Ziel, zunächst möglichst reine Mineralien, die nur geringe Mengen oder aber nur eine begrenzte Zahl an

Nebenbestandteilen bzw. Begleitminerale (Paragenese, Gangart etc.) aufweisen, zu untersuchen. Erwähnt sei außerdem, dass im Zeitraum der Arbeit in der Praxis auch weitere Exemplare der Eisenminerale/ -erze in Charakterisierungen und Labor-XAFS-Messungen berücksichtigt worden sind, diese aber hier nicht aufgeführt werden. Überwiegend handelte es sich dabei um weitere Magnetite unterschiedlicher Herkunft (hinsichtlich Land und Lagerstätten-typ), die z.B. hinsichtlich der Charakterisierung in GOTTSCHALK 2016 [31] vorgestellt werden, allerdings in der Labor-XAFS zunächst nur rein qualitativ untersucht wurden und demnach zu der hier präsentierten statistisch möglichst abgesicherten Ergebnisdarstellung nicht geeignet sind. Abschließend sei angemerkt, dass einige der gewählten Minerale bereits in der dieser Arbeit vorangegangenen Masterarbeit MOTZ 2014 [180] erworben und teilweise bereits präpariert (zerkleinert, s. Kap. 3.1.5) sowie mittels μ -RFA, makroskopischen Mineralbestimmungsmethoden und XRD charakterisiert worden sind. Demnach wird im Fortlauf der Arbeit stellenweise auf diese bereits in MOTZ 2014 [180] verwendeten Ergebnisse zurückgegriffen oder verwiesen.

Tab. 5: Anorganische Eisenverbindungen - Übersicht der in der Arbeit als Realproben verwendeten Minerale.

Mineral	Summenformel	Herkunft
Hämatit	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Brasilien (Minas Gerais, Belo Horizonte)
Goethit	$\alpha\text{-FeO(OH)}$	Marokko
Magnetit (Einkristalle)	Fe_3O_4	Brasilien (Minas Gerais, Belo Horizonte)
Magnetit	Fe_3O_4	Mexiko
Pyrrhotin	FeS bzw. Fe_{1-x}S	Deutschland (Niedersachsen, Harz, Radautal)
Pyrit (Pyritsand)	FeS_2	Peru
Olivin (Olivinsand)	$(\text{Mg, Fe})_2[\text{SiO}_4]$	k. A.

3.1.2 Elementanalytische Charakterisierung – μ -RFA, Mikrowellenaufschlussverfahren und ICP-OES

Zur elementanalytischen Charakterisierung der Reinsubstanzen sowie der Mineralien wurde auf die zwei Methoden der festkörperspektroskopischen Mikro-Röntgenfluoreszenzanalytik (μ -RFA) und der nasschemischen optischen Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES) zurückgegriffen.

Das wichtigste Ziel hierbei war, die Eisenkonzentrationen bzw. Eisenmassenanteile der Substanzen möglichst genau zu bestimmen. Die genaue Kenntnis des Eisengehalts war aus zwei Gründen von essentieller Bedeutung. Zum einen kann über die Eisenquantifizierung eine indirekte und ergänzende Aussage zur Speziation getroffen werden, sofern bei idealen Proben wie den erworbenen Reinsubstanzen vereinfacht angenommen wird, dass alles in einer Probe enthaltene Eisen in der jeweils spezifischen Spezies vorliegt. So kann die ermittelte Eisenkonzentration stöchiometrisch in die jeweilige Konzentration der probenspezifischen Eisenverbindung umgerechnet und im Falle der Reinsubstanzen mit Herstellerangaben verglichen werden. Ein Vergleich mit diesen Angaben oder auch Literatur- und Theoriewerten kann zwar auch bereits mit den Eisengehalten gezogen werden, da allerdings in der XAFS-Spektroskopie im Wesentlichen Speziation im Mittelpunkt steht, wurde zumindest im Falle der Reinstoffe die erwähnte Umrechnung in die Spezieskonzentration durchgeführt. Zum anderen ist der Eisengehalt einer Probe unabhängig von der Vergleichbarkeit mit Literatur- / Herstellerangaben und von der ergänzenden Aussage zur Speziation von großer Bedeutung in der XAFS-Spektroskopie selber, sofern wie in dieser Arbeit Eisen als Absorberatom betrachtet wird. Hierbei sei auf die in Kap. 2.1.2 und 2.1.3 beschriebenen Zusammenhänge zwischen der Absorption/ Extinktion und der Massenbelegung Q sowie die Messanforderungen an die präparierte Probe hinsichtlich eines optimalen Kantensprungs von $\Delta(\mu Q) \approx 1$ verwiesen. So waren die Kenntnisse der genauen Eisenkonzentrationen der Rohsubstanzen bedeutend zum Abwägen der Probenpräparationsmethode, zum Abschätzen der nötigen Probendicken und der Probenmengen (Q der Eisenspezies) sowie auch zum vorherigen Einschätzen des Messerfolgs.

Zusätzlich zum Eisen sollten allerdings auch die Konzentrationen diverser Neben- und Spurenelemente der Substanzen ermittelt werden. Hierbei lag der Fokus zum einen auf Elementen, welche die Absorptionseigenschaften des Eisens in der XAFS-Spektroskopie indirekt oder direkt beeinflussen. Indirekten Einfluss können die dem Eisen in den chemischen Eigenschaften ähnlichen Elemente Cobalt und Nickel (als „Eisenmetalle“) sowie Chrom und Aluminium (in der Oxidationsstufe +III) ausüben, da diese wie in der Theorie bereits beschrieben oftmals analoge Verbindungen bilden können und es so ggf. zu Stoffgemischen (z.B. bei

Vorliegen dieser Bestandteile in den jeweiligen Synthesen der Eisenverbindungen oder im Falle der Mineralien in Paragenese) oder gar Mischkristallen kommen kann. So lägen in diesen Fällen entweder keine reinen Eisenspezies, was die reale Massenbelegung und somit die Absorption des Eisens (bzw. der Eisenverbindung) herabsetzen würde oder sogar strukturell abweichende Eisenverbindungen vor. Direkter Einfluss durch mögliche Interferenzen im Spektrum kann hingegen von einigen Lanthanoiden ausgehen. Da in dieser Arbeit mit dem Labor-XAFS maximal ein Bereich von $\Delta E \approx 400$ eV simultan im Bereich der Eisen-K-Kante bei $E \approx 7,1$ keV gemessen wurde, kamen als mögliche interferierende Lanthanoide die Elemente Europium ($E_{Eu-L3} \approx 6,98$ keV [23]), Neodym ($E_{Nd-L1} \approx 7,13$ keV [23]), Gadolinium ($E_{Gd-L3} \approx 7,25$ keV [23]), Samarium ($E_{Sm-L2} \approx 7,31$ keV [23]) und theoretisch das radioaktive Promethium ($E_{Pm-L1} \approx 7,43$ keV, $E_{Pm-L2} \approx 7,02$ keV [23]) in Frage. Analytisch erfasst wurden die seltenen Erden in dieser Arbeit allerdings stellvertretend durch die Elemente Lanthan (La) und Cer (Ce), da diese zum einen die häufigsten Vertreter dieser sind [34] (also dementsprechend intensivere Analytische Signale zu erwarten wären) und zum anderen die Lanthanoide aufgrund ihrer ausgeprägten Ähnlichkeit zueinander ohnehin im Regelfall gemeinsam vorliegen (s. Monazit), sofern keine aufwändige Trennung und Aufreinigung stattgefunden hat [34 - 36], [39]. Eine Analyse der Seltenen Erden wurde aber auf ausgewählte Realproben, also einige der Eisenmineralien beschränkt. Zum anderen lag der Fokus außerdem auf weiteren Elementen wie Silicium und Mangan, sofern diese z.B. bei Realproben als Gangart oder bei Reinsubstanzen als Verunreinigungen oder aber auch als wesentliche Bestandteile der jeweiligen Spezies (z.B. Si und Mn bei Olivin) relevant waren. Im Falle der Verunreinigungen oder Vergesellschaftungen/ Gangarten sind die Einflüsse auf das XAFS-Spektrum allerdings eher als allgemeine Beeinflussung der Absorption (z.B. Erhöhung der Gesamtabsorption) zu betrachten.

Mikro-Röntgenfluoreszenzanalytik (μ -RFA):

Zu einer ersten qualitativen und approximierten quantitativen Elementanalytik der Reinstoffe und Realproben wurde die Technik der μ -RFA verwendet. Dabei wurden die Reinstoffpulver sowie die Mineralien sowohl unpräpariert als auch zu Pulvern zerkleinert (s. Kap. 3.1.5) an jeweils drei Punkten, welche diagonal über die Proben verteilt wurden, analysiert. Die Spektren wurden dann zunächst qualitativ ausgewertet, wobei anschließend eine standardfreie, auf Fundamentalparametern basierte Quantifizierung (FP-Methode) erfolgte. Die quantitativen Ergebnisse wurden für jede Probe abschließend über alle drei Messpunkte gemittelt.

Die Messungen fanden an einer μ -RFA μ Probe *EAGLE II* (EDAX, USA) mit einer Rhodium-Röntgenröhre statt. Dabei wurde stets mit den Parametern Beschleunigungsspannung $U = 40$ kV, einer Totzeit von maximal dtm: 30%, einer *lifetime* von $t_{lm} = 250$ s, einer auf 5000 cps

limitierten Fluoreszenzintensität sowie einer Anregungsfläche bzw. *spotsize* von $d = 50 \mu\text{m}$ gearbeitet.

Mikrowellenaufschlüsse und optische Emissionsspektroskopie (ICP-OES):

Für die detaillierte Elementanalytik wurde die ICP-OES mit externer Kalibration hinzugezogen. Hierfür mussten die verschiedenen Reinstoffe und Mineralien zunächst in Lösung gebracht werden, wofür auf Mikrowellen unterstützte Aufschlussverfahren zurückgegriffen wurde. Als Aufschlussreagenzien wurden zunächst für die einzelnen Substanzen an den jeweiligen spezifischen Eigenschaften orientierte verschiedene Säuren und Oxidationsmittel einzeln sowie im Gemisch ($\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$, $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$, $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{HF}$ u.a.) getestet, wobei sich schließlich Königswasser ($\text{HCl}/\text{HNO}_3 = 3/1$; 9 mL konz. $\text{HCl} + 3 \text{ mL}$ konz. HNO_3) hinsichtlich des Aufschlussergebnisses als für alle Substanzen (besonders für die sehr stabilen und schwer löslichen Oxide) am geeignetsten erwies. Für alle sulfidischen Proben (Reinstoffe und Mineralien) gilt, dass die Gefäße vor dem Verschließen zunächst für einige Minuten offen stehen gelassen wurden, da diese bei Kontakt mit dem Aufschlussreagenz direkt intensive Gasentwicklung (Bildung von H_2S , SO_2 etc.) zeigten und der Druck in den Aufschlussgefäßen nicht zu groß werden durfte.

Die Aufschlüsse wurden an dem Mikrowellenaufschlusssystem $\mu\text{PREP-A}$ (MWS, Deutschland) durchgeführt. Als Aufschlussprogramm wurde zunächst ein Temperaturanstieg auf 200°C in 10 min gefahren, wobei diese Endtemperatur dann für weitere 15 min gehalten wurde. Die aufgeschlossenen Proben wurden dann direkt mit Reinstwasser entsprechend verdünnt. Aus diesen Lösungen konnten dann die Messlösungen (durch erneutes Verdünnen) angesetzt werden, wobei im Falle der Mineralien, aufgrund in jeweils unterschiedlichem Ausmaß vorhandener unlöslicher Rückstände (z.B. Silicate) zunächst eine Filtration mittels Spritzenvorsatzfiltern (PTFE oder Nylon, metallfrei) erfolgte.

Die jeweiligen Bereiche der Einwaagen und ersten Verdünnungsstufen sind in Tab. 6 dargestellt. Hervorzuheben ist, dass für jede Probe Aufschluss und Messung als Dreifachbestimmung erfolgte.

Tab. 6: ICP-OES zur Elementanalytik der anorganischen Eisenverbindungen – Einwaagen der Proben für den Aufschluss sowie die darauffolgende erste Verdünnungsstufe.

Stoff	<i>m</i> (Einwaage)/ g	<i>m</i> _{ges} / g
Eisen	0,02	30
Eisen(III)-oxid (Mikropartikel)	0,5	60
Eisen(III)-oxid (Nanopartikel)	0,5	60
Eisen(III)-oxidhydroxid (Nanopartikel)	0,02	30
Eisen(II, III)-oxid (Mikropartikel)	0,5	60
Eisen(II, III)-oxid (Nanopartikel)	0,5	60
Eisen(II)-sulfid	C1: 0,1 C2: 0,01	C1: 30 C2: 30
Eisen(II)-disulfid	C1: 0,1 C2: 0,01	C1: 30 C2: 30
Hämatit (Brasilien)	0,02	30
Goethit (Marokko)	0,02	30
Magnetit (Einkrist.)	0,02	30
Magnetit (Mexiko)	0,02	30
Pyrrhotin (Harz)	0,02	30
Pyrit(Peru)	0,003	30

Die gewählten Massen zur Einwaage richteten sich nach verschiedenen Kriterien. Zum einen wurden im Falle der oxidischen sowie der sulfidischen (C1) Reinstoffe relativ große Einwaagen genutzt, um auch nach den späteren Verdünnungen noch die Nebenbestandteile und Spurenelemente mit dem OES erfassen zu können. Die um 0,4 g geringere Masse bei den Sulfiden resultiert aus der bereits erwähnten heftigen Reaktion unter Gasentwicklung. Bei den zweiten Chargen an Sulfid-Reinstoffen und beim Eisen wurden dann deutlich geringere Probenmengen genutzt, da hier der Fokus primär nur noch auf der Quantifizierung des Eisens lag. Bei den Mineralien wurden hingegen geringere Massen verwendet, um die Vollständigkeit des Aufschlusses gewährleisten zu können. Die erwähnten Verdünnungen zu den entsprechenden Messlösungen orientierten sich an den gewählten Kalibrationsbereichen der zu quantifizierenden Elemente Eisen, Cobalt, Nickel, Aluminium, Chrom, Mangan sowie bei den Realproben auch Calcium und halbquantitativ die seltenen Erden Lanthan und Cer. Kalibriert wurde wie folgt:

- Eisenoxide und Eisensulfide (C1): Fe als 9-Punkt-Kalibration (9 – 160 mg/kg), Co und Cr als 5-Punkt-Kalibration (3 – 30 µg/kg), Ni als 5-Punkt-Kalibration (3 – 30 µg/kg für Fe-Oxide, 15 – 160 µg/kg für Sulfide), Mn als 5-Punkt-Kalibration (8 – 90 µg/kg für Oxide, 40 – 460 µg/kg für Sulfide) und Al als 5-Punkt-Kalibration (30 - 300 µg/kg)
- Eisen und Pyrit: Fe als 5-Punkt-Kalibration (1 – 9 mg/kg)

- Eisensulfide (C2): Fe als 5-Punkt-Kalibration (10 – 30 mg/kg)
- Mineralien (außer Pyrit) und FeO(OH) Nanopartikel: Fe als 6-Punkt-Kalibration (5 – 80 mg/kg), Co, Ni, Al, Cr, Mn und Ca alle als 6-Punkt-Kalibration (40 – 2000 µg/kg, aus Multielement-Standard angesetzt), Ce und La semiquantitativ (100 µg/kg Standard)

In allen Fällen fand eine Matrixanpassung der Standardlösungen an den Königswassergehalt der Probenmesslösungen statt. Hinsichtlich der Messung wurden stets für jedes Element mehrere Linien gemessen, wobei sich die Auswahl nach der Empfindlichkeit und nach theoretisch möglichen oder aber während der stets vor der eigentlichen Messung durchgeführten Liniendefinitionen für spezifische Proben zusätzlich erkannten Störungen orientierte. So gilt für die gemessenen Linien im Überblick (im Einzelfall wurden bei später erkannten Störungen noch Linien aus der Auswertung herausgenommen):

- Alle Proben: Fe 238.204 nm, 239.562 nm, 259.941 nm, 275.573 nm
- Eisen-Oxide und -sulfide (C1): Co 228.616 nm, 230.786 nm, 238.892 nm; Ni 221.648 nm, 231.604 nm, 232.003 nm, 341.476 nm; Cr 267.716 nm, 283.563 nm, 284.325 nm; Al 167.078 nm, 176.641 nm; Mn 257.611 nm, 259.373 nm
- Mineralien: Co 228.616 nm, 230.786 nm, 238.892 nm; Ni 221.648 nm, 231.604 nm, 300,249 nm, 341.476 nm; Cr 205.618 nm, 267.716 nm, 284.325 nm; Al 167.078 nm, 394.401 nm, 396.152 nm; Mn 257.611 nm, 259.373 nm, 260.569 nm, 403.076 nm; Ca 317.933 nm, 393,366 nm, 396.847 nm; Ce 413.380 nm, 418.660 nm; La 333.749 nm, 379.478 nm, 408.672 nm

Sämtliche Messungen erfolgten an einem ICP-OES des Typs *Spectro ARCOS (Spectro Analytical Instruments)*.

Die Auswertungen der Standardreihen sowie die damit zusammenhängende Quantifizierung erfolgte stets nach DIN 38402-51 [181] und DIN 32645 [182]. Die Quantifizierungsergebnisse der einzelnen Linien pro Element wurden mittels GRUBBS-Test [70] auf Ausreißer geprüft und anschließend für die Proben arithmetisch gemittelt. Da jede Probe wie erwähnt als Dreifachbestimmung quantifiziert wurde, wurden abschließend die jeweiligen Ergebnisse der Einzelbestimmungen erneut (nach GRUBBS-Test auf Ausreißer) einer arithmetischen Mittelwertbildung unterzogen, um ein Gesamtergebnis für die jeweilige Probe zu erhalten. Von dieser systematischen Auswertung ausgenommen waren nur Cer und Lanthan, da diese in ausgewählten Mineralien wie bereits beschrieben nur semiquantitativ (basierend auf einem Standard) und somit approximiert quantifiziert wurden. Die statistischen Kenngrößen ausgewählter Kalibrationen, Elemente und Linien sind im Anhang dargestellt (Tab. A7 – A11).

3.1.3 Speziationsanalytische Charakterisierung – XRD, MÖßBAUER-Spektroskopie und makroskopische Mineralbestimmungen

Der Speziationsanalytik zur Charakterisierung der Reinstoffe und Mineralien kam in dieser Arbeit besondere Bedeutung zu. So diente sie zum einen im Einklang mit der bereits beschriebenen Elementanalytik zur umfangreichen qualitativen Identifizierung, Reinheitsüberprüfung oder Zusammensetzungsbestimmung (bei den Mineralien) der Substanzen. Darüber hinaus konnten die Ergebnisse dieser Methoden vor allem im Falle der Realprobenanalysen auch stets im Vergleich zur im Fokus stehenden, ebenfalls speziationsanalytischen Labor-XAFS-Spektroskopie betrachtet werden. Für die Speziation der anorganischen Eisenverbindungen wurden primär die Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD) und in ausgewählten Fällen die MÖßBAUER-Spektroskopie genutzt. Die mineralischen Realproben wurden zusätzlich vorher grundsätzlich den gängigen Methoden der makroskopischen Speziation/ Mineralbestimmungen unterzogen.

Röntgendiffraktometrie (XRD) – Röntgenpulverdiffraktometrie:

Zur Vorbereitung der Pulverdiffraktometrie wurden Reinstoffe und Realproben stets mittels Achat-Mörser (bei sulfidischen Proben unter Argon-Dusche) behandelt. Die Messungen erfolgten, da es sich um Proben mit Eisen als Hauptkomponente handelte, in Reflexion entweder an dem Pulverdiffraktometer *Stadi P (STOE & Cie)* oder *D4 ENDEAVOR (Bruker)* mittels Kupfer-K α -Strahlung. Die Messungen am *D4 ENDEAVOR* erfolgten am Institut für Mineralogie, Abteilung Kristallographie durch Herrn Dr. Valeriy Petrov.

Die Auswertung der erhaltenen Diffraktogramme wurde mithilfe des Programms *Win XPOW (STOE)* vorgenommen. Hierbei wurden die Roh-Diffraktogramme zunächst in Form einer Untergrundkorrektur geglättet und anschließend im Rahmen einer Phasenanalyse unter Vergleich mit Datenbank-Diffraktogrammen qualitativ analysiert.

MÖßBAUER-Spektroskopie:

An ausgewählten anorganischen Reinstoffen und Realproben wurde zusätzlich Gammastrahlen-Resonanz-Spektroskopie, sprich MÖßBAUER-Spektroskopie angewendet. Diese wurden an einem Spektrometer vom Typ *MIMOS II* mit einer ^{57}Co -Quelle (in Rhodiummatrix) am Institut für Anorganische Chemie Hannover (Arbeitskreis Renz) von Herrn Dr. Moritz Jahns und Herrn Stephen Klimke durchgeführt. Zur Aufnahme der Spektren wurde die ^{57}Fe - γ -Linie bei $E = 14,4 \text{ keV}$ verwendet, wobei α -Eisen zur Kalibration diente. Die Proben wurden als Pulver präpariert und in Transmission gemessen. Das Einfalten der Rohspektren erfolgte mit dem

Programm *Fold_it!* (Johannes Gutenberg Universität Mainz) und das *Fitten* sowie Auswerten der eingefalteten Spektren mit *Recoil* (Department of Physics, Ottawa).

Von besonderem Interesse hinsichtlich der ergänzenden Aussagen zur Speziation sowie für den Vergleich zur Labor-XAFS-Spektroskopie waren im Teil Anorganische Eisenverbindungen die Messungen der Reinstoffe Eisen(III)-oxid Mikropartikel und Eisen(II, III)-oxid Mikropartikel und der Realprobe Magnetit (Mexiko), weshalb auch nur diese im Experimententeil II (Kap. 4) behandelt werden.

Makroskopische Mineralbestimmungen:

Für eine erste Speziation der mineralischen Realproben boten sich die in der (Feld-)Mineralogie etablierten makroskopischen Mineralbestimmungsmethoden an, die oftmals bereits eine sehr effektive Einordnung, Zuordnung/ Identifizierung und Charakterisierung von Rohmineralien oder Gesteinen erlauben. Als Kriterien werden im Regelfall u.a. die Farbe (durch Eigenfarbe des Minerals, also der chemischen Verbindung selber oder Fremdfärbung hervorgerufen), die Strichfarbe (Farbe des Minerals im pulverisierten Zustand; unterscheidet sich oftmals von der Farbe des nicht zerkleinerten Zustands aufgrund von Partikelgrößeneinflüssen auf das Lichtabsorptionsverhalten), der Glanz (Glas-, Fett- oder Metallglanz), Kristallmorphologie (Habitus, Tracht), Magnetismus (Einsatz eines Permanentmagneten zum Nachweis von Ferro- oder Ferri-magnetismus) sowie die MOHS-Härte (relativer Widerstand bei mechanischer Beanspruchung in Form von Ritzen durch Referenzminerale, Ritz-Härte, Härtegrade nach MOHS: 1 - 10). [37], [39], [81]

In dieser Arbeit wurden die Rohmineralien anhand aller der genannten Kriterien bestimmt und die erhaltenen Informationen mit den in der Literatur sowie in Kap. 2.3.3 – 2.3.5 dargestellten Eigenschaften der Eisenminerale verglichen. Anzumerken ist zum einen, dass die Strichfarbe ohnehin automatisch aufgrund der nötigen Vorbehandlungen der Mineralien (Kap. 3.1.5) durch Zerschlagen und Zermahlen erhalten wurde. Zum anderen sei erwähnt, dass die Bestimmung der MOHS-Härte in der Arbeit hauptsächlich mittels Einsatzes eines Schweizer Taschenmessers durchgeführt wurde. Aufgrund seiner MOHS-Härte von ca. 7 [37] kann ein solches Messer zur groben Abschätzung der Ritz-Härte für weichere Mineralien eingesetzt werden. Da die in der Arbeit genutzten Eisenminerale Härten zwischen 4 und 7 erwarten ließen, konnte auf diese vereinfachte Methode anstelle der Verwendung von expliziten Testmineralsätzen (hier steht jeweils ein spezifisches Testmineral für einen Härtegrad) zurückgegriffen werden.

3.1.4 Partikelgrößenanalytische Charakterisierung – Lichtmikroskopie und REM

Sowohl die erworbenen Reinstoffe als auch die vorbehandelten (s. Kap. 3.1.5) Realproben wurden in Ergänzung zur Elementanalytik und Speziation hinsichtlich ihrer Partikelgrößen untersucht. Die Bedeutung, die der Kenntnis oder zumindest der Überprüfung dieser Partikelgrößen hinsichtlich der XAFS-Spektroskopie (in Transmission und Fluoreszenz) zukommt, liegt in der bereits in Kap. 2.1.4 erläuterten Regel, dass die Probenpartikel im optimalen Fall Durchmesser aufweisen sollten, die kleiner als die Absorptionslänge (Absorptionslänge des Probenmaterials direkt hinter der Kante, die untersucht werden soll) sind, kurz $d_{\text{optimal}} < \mu^{-1}$. Im Regelfall liegen diese optimalen und für jede Probe spezifischen Größen im Mikrometer-Bereich, wobei allerdings berücksichtigt werden muss, dass bei sehr kleinen Partikeln, sprich im Nanometerbereich auch wieder Partikelgrößeneinflüsse auf die Spektren erhalten werden können.

In der Arbeit wurden so zunächst die nach dieser Regel vorliegenden Grenzpartikelgrößen unter Generierung der linearen Schwächungskoeffizienten μ bei einer Energie von $E = 7,14756$ keV, also knapp oberhalb der in der Arbeit gemessenen Eisen-K-Kante ($E \approx 7,1$ keV) bestimmt. Tab. 7 zeigt die so bestimmten Partikelgrößen ausgewählter Spezies der genutzten anorganischen Verbindungen. Diese liegen soweit alle wie von BUNKER 2010 [23] beschrieben im unteren Mikrometer-Bereich.

Tab. 7: Ermittelte Grenzpartikelgrößen ausgewählter anorganischer Eisenverbindungen unter der Anwendung der Substanz und Energie spezifischen Absorptionslänge μ^{-1} . Die Werte für μ wurden aus der NIST-Datenbank [65] erhalten.

Stoff	μ / cm^{-1} , bei $E = 7,14756$ keV	$d / \mu\text{m}$ (aus $1/\mu$)
Eisen	3245,6	~ 3,1
Eisen(III)-oxid	1467,5	~ 6,8
Eisen(II, III)-oxid	1515,5	~ 6,6
Eisen(II)-sulfid	1235,7	~ 8,1
Eisen(II)-disulfid	1302,6	~ 7,7

Zur Untersuchung oder Überprüfung der jeweils in den Proben vorliegenden Partikelgrößen wurde zum einen auf Lichtmikroskopie unter Verwendung des Digital-Lichtmikroskops *Digital Microscope VHX 600* mit dem Objektiv *100x – 1000x VH-Z100R (Keyence)* und zum anderen in manchen Fällen zusätzlich auf die Rasterelektronenmikroskopie (REM) an einem REM des

Typs *JSM-6610LV (Jeol)* zurückgegriffen. Die Probenpräparation erfolgte für die Lichtmikroskopie entweder auf Filterpapier oder aber auf REM-Probenträgern mit Graphit-Klebe pads. Die auf dem zweiten Wege vorbereiteten Proben konnten dann auch direkt (im Falle der Eisensulfide oder des metallischen Eisens) oder aber nach vorheriger Besputterung mit Gold am *Sputter Coater 108Auto (EO Elektronen-Optik-Service)* zur Erhöhung der Leitfähigkeit und Verminderung von Aufladungseffekten für die REM-Analysen eingesetzt werden. In den meisten Fällen wurde anhand der Mikroskopien tatsächlich nur eine Überprüfung der Partikelgrößen, also übersichtsartige Begutachtung und Kontrolle, ob die Proben größere Mengen an deutlich der $1/\mu$ -Regel widersprechenden, sprich zu großen Partikeln enthielten durchgeführt. Wurden im Einzelfall die Partikel als zu groß eingestuft, so musste eine weitere Zerkleinerung durch Mörsern im Achat-Mörser (die sulfidischen Eisenverbindungen wurden stets unter Argon-Dusche gemörsert) erfolgen. In einzelnen Fällen wurden auch explizite Partikelgrößenverteilungen in Form von Anzahlverteilungen bestimmt, wobei sich hierbei hinsichtlich der Durchführung sowie Auswertung an die Normen DIN ISO 9276-1 [183], DIN ISO 9276-2 [184] und DIN ISO 9276-6 [185] gehalten wurde und die Ergebnisse eingeteilt in (äquidistanten) Partikelgrößenklassen als Anzahlverteilungssumme $Q_0(d)$ und/ oder als Histogramm der Anzahlverteilungsdichte $q_0(d)$ erhalten wurden. Hervorzuheben sei an dieser Stelle bereits, dass ein Großteil der in den erwähnten DIN ISO – Vorschriften beschriebenen Auswertungsvorgehensweisen ideal-sphärische Partikelmorphologien voraussetzt. Im Falle der gezielten Partikelgrößenverteilungsanalytik wurde das Lichtmikroskop stets vorher mit einem zertifizierten Längenstandard kalibriert. Die Ausmessung der für die Statistik der Verteilungen nötigen hundert Probenpartikel ($N = 100$) erfolgte mittels des Programms *ImageJ (National Institutes of Health, USA)*. Ergänzend wurden auch Siebanalysen zum Erhalten einer Volumen-/ Massenverteilungssumme $Q_3(d)$ und/ oder Volumen-/ Massenverteilungsdichte $q_3(d)$ anhand der gleichen Normen durchgeführt, deren Ergebnisse in dieser Arbeit allerdings nicht dargestellt werden sollen.

3.1.5 Präparation der mineralischen Realproben

Die mineralischen Realproben lagen in allen Fällen als polykristalline Massen, Kristallverwachsungen oder (Ein-)Kristalle in Größenordnungen (s. Kap. 4.1.3) von einigen Millimetern (peruanischer Pyritsand, Olivinsand und brasilianische Magnetit-Einkristalle) bis hin zu mehreren Zentimetern (marokkanischer Goethit, mexikanischer Magnetit, deutscher Pyrrhotin; brasilianischer Hämatit teilweise sogar in Form von faustgroßen Massen) vor. Daher war sowohl für die detaillierte Charakterisierung als auch die Präparationsmethoden für die Labor-XAFS und Messung an dieser eine separate vorangestellte Präparation in Form einer Zerkleinerung nötig. So wurden die zentimetergroßen Proben des Hämatits, Magnetits, Goethits und Pyrrhotins

zunächst einer Grobzerkleinerung unterzogen. Ein Hammer, der zur Minimierung der Probenkontamination durch Eiseneintrag des Werkzeugs mehrfach (und während des Vorgangs stets erneut) mit Parafilm umwickelt wurde, diente dazu, die massiven Mineralien auf einer Kartonunterlage in kleinere Stücke zu zerschlagen. Mit Ausnahme des Pyrrhotins wurden die so erhaltenen Stücke anschließend durch Einsatz einer Planetenkugelmühle (*Pulverisette 6, Fritsch*) weiter zu den Pulvern im erforderlichen μm -Bereich zermahlen. Dabei wurden Zirkoniumdioxid-Mahlwerkzeuge und Mahlvorgangsdauern von $t \approx 5$ min bei 650 Umdrehungen pro Minute eingesetzt, um ausreichende Pulvermengen der Realproben zu erhalten. Der Olivinsand und die Magnetit-Einkristalle konnten diesen beschriebenen Mahlvorgängen ebenfalls zugeführt werden, bedurften allerdings aufgrund ihrer bereits vorliegenden geringeren Kristallgrößen keiner vorherigen Grobzerkleinerung. Der Pyritsand, bei welchem ebenfalls keine Grobzerkleinerung nötig war, als auch der zerkleinerte Pyrrhotin wurden hingegen nicht mittels Kugelmühle zermahlen. Als Grund hierfür ist anzugeben, dass es sich in beiden Fällen um Eisen(II)-Verbindungen handelt, die leicht bei Sauerstoffkontakt oxidiert werden können. Von einer solchen Reaktion ist besonders dann auszugehen, wenn die Partikelgröße (im Rahmen der Zerkleinerung und Vermahlung) abnimmt, sprich die Reaktionsoberfläche stark zunimmt und außerdem ein großer Energieeintrag in Form von Stößen, Reibung etc. (durch die extremen Bedingungen während des Mahlvorgangs in einer Kugelmühle) stattfindet. Um eine solche ungewollte Veränderung der beiden sulfidischen Proben zu vermeiden, wurden diese unter Inertgasatmosphäre (Argon-Dusche) per Hand in einem Achatmörser zu den entsprechenden Pulvern zermahlen¹⁰. Begünstigt wurde dieses manuelle Verfahren durch die im Vergleich zu den Oxiden, Hydroxiden und Silicaten geringere MOHS-Härte der beiden sulfidischen Eisenminerale. Die erhaltenen Sulfid-Probenpulver wurden anschließend auch unter Inertgas (Argon) aufbewahrt und waren nur während der Charakterisierungen und den XAFS-Probenpräparationen/ -messungen für jeweils möglichst kurze Zeit der Luft ausgesetzt.

¹⁰ Ebenfalls wäre prinzipiell ein Zermahlen in einer Kugelmühle bei geringerer Umdrehungszahl und unter Inertgasatmosphäre möglich. Dieses Verfahren wurde aber aufgrund Mangels eines geeigneten Mahlwerkzeugs (Begasungsdeckel) im Rahmen der Arbeit nicht angewendet.

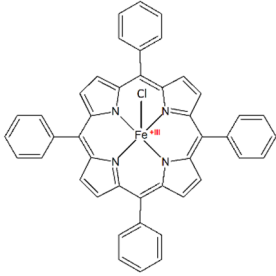
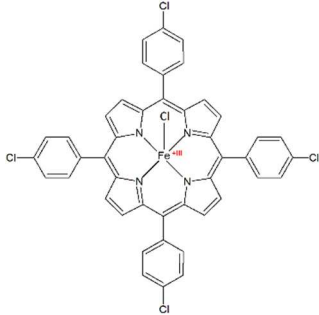
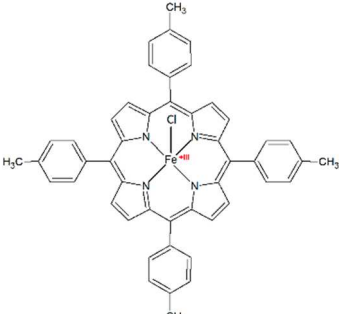
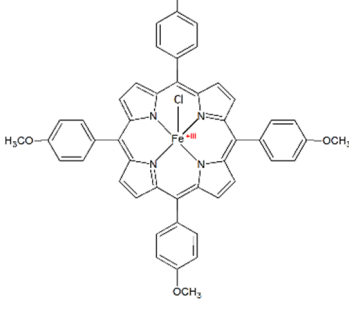
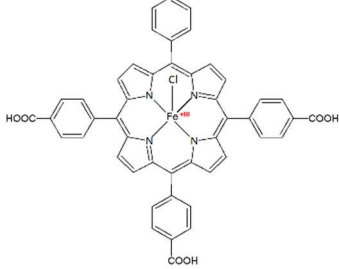
3.2 Eisenkomplexe mit organischen Liganden

3.2.1 Probensysteme – Übersicht der verwendeten Eisenkomplexe mit organischen Liganden

Das Teilgebiet der Eisenkomplexe mit organischen Liganden wurde in die drei Kategorien der Eisen(II)-bzimpy-Systeme, Eisen(III)-Porphyrine und Ferrocene untergliedert, wobei in allen Fällen der Reinstoffe, mit Ausnahme des Ferrocens, im Rahmen der Arbeit die Synthese erfolgen musste. Hierbei gilt, dass besonders die Eisen(III)-Porphyrine aufgrund der Motivation durch biologische, medizinische und halbleitertechnologische Fragestellungen und der repräsentativen Auswahl des humanen Hämoglobins als Realprobe im Mittelpunkt der Untersuchungen standen. Im nativen Hämoglobin liegen als prosthetische Gruppen allerdings Häm b – Spezies und somit Eisen als Fe(II) vor. Dennoch wurden aufgrund der in der Theorie bereits ausführlich beschriebenen Oxidationsempfindlichkeit und komplizierteren Handhabung möglicher Eisen(II)-Porphyrine, ausschließlich die Eisen(III)-Spezies, primär mit meso- und β -symmetrisch substituierten Porphyrinliganden, als Referenzsubstanzen berücksichtigt. An dieser Stelle sei ferner nochmals angemerkt, dass ohnehin allgemein in der Forschung die meso-symmetrischen Porphyrine, vorwiegend vertreten durch das meso-Tetraphenylporphyrin (TPP), das β -symmetrisch substituierte Octaethylporphyrin (OEP) sowie deren jeweiligen Eisen(III)-Komplexe als die wichtigsten Modellsysteme der Porphyrinchemie und den damit zusammenhängenden vielfältigen Fragestellungen/ Anwendungen fungieren, was unter anderem auf relativ einfache Darstellungsmöglichkeiten zurückzuführen ist. Um neben der Anwendbarkeit auf die qualitative Analyse der Realprobe des Hämoglobins mittels dieser Modell-Eisenporphyrine als Referenzsubstanzen auch die Grenzen des Labor-XAFS hinsichtlich qualitativer Unterscheidung von Substanzen zu untersuchen, sollten neben TPP und OEP verschiedene meso-Porphyrin-Systeme betrachtet werden. So sollten zunächst verschiedene parasubstituierte Tetraphenylporphyrin-Komplexe untersucht werden, wobei die Auswahl der Substituenten auf möglichst unterschiedlichen (I- oder M-Effekte auf das aromatische System) und unterschiedlich stark ausgeprägten elektronischen Effekte (vorwiegend auf die Phenylreste) basierte. So wurden die Komplexe des TCIPP (-Cl mit starkem -I-Effekt und sehr schwachem +M-Effekt), TMePP (-CH₃-Gruppe mit +I-Effekt), TMxPP (-OCH₃ mit +M-Effekt und schwachem -I-Effekt) und das TCPP (-COOH mit -M-Effekt) gewählt. Hier ist anzumerken, dass diese Substituenten bereits in großer Entfernung zum zentralen Eisen(III)-Kation stehen und ihre Beeinflussung der elektronischen Struktur bzw. des XAFS-Spektrums des Fe³⁺ als dementsprechend gering zu erwarten ist. Diese große Ähnlichkeit der betrachteten Eisen(III)-Porphyrine spiegelt sich auch in den in der Theorie bereits erläuterten häufig zueinander fast identischen allgemeinen Eigenschaften wider. In diesen Fällen ließ sich also die

Leistungsfähigkeitsgrenze des Gerätes vermuten. Ergänzend dazu sollte mit dem FeTFcP(Cl) ein von diesen Systemen abweichendes meso-symmetrisch substituiertes Porphyrin-System dargestellt werden, dessen Substitutionsvariation bereits dichter am Zentralkation lokalisiert ist und dessen Eisengehalt aufgrund der bereits eisenhaltigen Ferrocenyl-Substituenten deutlich erhöht ist (hier sei auf die später beschriebene Problematik der für XAFS nötigen Massenbelegung im Falle der Eisenkomplexe mit organischen Liganden hingewiesen). Außerdem bietet ein solches FeTFcP(Cl) die Herausforderung einer Mischung verschiedener Eisenoxidationsstufen (Fe(III) und Fe(II)) und -bindungssituationen (Fe(III) gebunden an den Porphyrinring, Fe(II) der Ferrocene) auf molekularer Ebene in einer Gesamtverbindung. In einem solchen Fall wäre also bereits auf molekularer Ebene durch die Struktur eine Homogenität vorgegeben. Ebenfalls war das FePPIX(Cl), sprich das Häm in eine weitere Zielverbindung, welches bereits ein komplexeres β -unsymmetrisches Substitutionsmuster aufweist und außerdem strukturell als ein Eisen(III)-Analogon des Häm b im Hämoglobin gesehen werden kann und somit der Realprobe als mögliche Referenzsubstanz ähnlicher als die anderen Modellporphyrin-Systeme ist. Außerdem sollte in Form des FeP(Cl) auch die Porphyrin-Stammverbindung Porphin (P) in den Untersuchungen berücksichtigt werden, da hier keine weiteren Substituenteneinflüsse vorliegen und ein XAFS-Spektrum erhalten werden kann, welches ausschließlich durch die Bindung des Zentralkations an das Porphyrin-Gerüst (und das Chlorid-Anion) beeinflusst wird. Tab. 8 gibt einen Überblick zu den Eisen(III)-Porphyrin-Zielverbindungen dieser Arbeit. Ergänzend dazu sind in Tab. 9 die wesentlichen Angaben des humanen Hämoglobins, welches als lyophilisiertes (= gefriergetrocknet) Pulver erworben wurde.

Tab. 8: Eisen(III)-Porphyrin-Systeme – Übersicht der Zielverbindungen. Die Summenformeln wurden hier abweichend von der Regel der alphabetischen Elementreihenfolge angegeben, um zu verdeutlichen, welche Elemente zu den jeweiligen Porphyrinliganden gehören.

Stoff/ Zielverbindung	Abkürzung	Summenformel	Struktur (des Komplexes)
meso-Tetraphenylporphyrin-Eisen(III)-chlorid	FeTPP(Cl)	C ₄₄ H ₂₈ N ₄ FeCl	
meso-Tetra(p-chlorphenyl)porphyrin-Eisen(III)-chlorid	FeTCIPP(Cl)	C ₄₄ H ₂₄ Cl ₄ N ₄ FeCl	
meso-Tetra(p-methylphenyl)porphyrin-Eisen(III)-chlorid	FeTMePP(Cl)	C ₄₈ H ₃₆ N ₄ FeCl	
meso-Tetra(p-methoxyphenyl)porphyrin-Eisen(III)-chlorid	FeTMxPP(Cl)	C ₄₈ H ₃₆ O ₄ N ₄ FeCl	
meso-Tetra(p-carboxyphenyl)porphyrin-Eisen(III)-chlorid	FeTCPP(Cl)	C ₄₈ H ₂₈ O ₈ N ₄ FeCl	

Tab. 8: Fortsetzung.

Stoff/ Zielverbindung	Abkürzung	Summenformel	Struktur (des Komplexes)
meso-Tetraferrocenylporphyrin-Eisen(III)-chlorid	FeTFcP(Cl)	C ₆₀ H ₄₄ Fe ₄ N ₄ FeCl	
β-Octaethylporphyrin-Eisen(III)-chlorid	FeOEP(Cl)	C ₃₆ H ₄₄ N ₄ FeCl	
Hämin (Protoporphyrin IX-Eisen(III)-chlorid)	FePPIX(Cl)	C ₃₄ H ₃₂ O ₄ N ₄ FeCl	
Porphin-Eisen(III)-chlorid	FeP(Cl)	C ₂₀ H ₁₂ N ₄ FeCl	

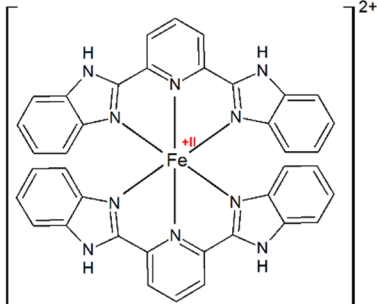
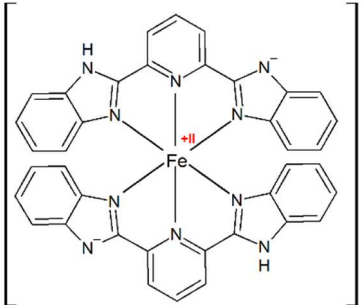
Tab. 9: Realprobe – humanes Hämoglobin.

Probe	Hersteller	Reinheit (Herstellerangabe) [186]	Weiteres (Herstellerangabe) [186]
Humanes Hämoglobin (Hb)	<i>Sigma-Aldrich</i>	rein, ≤ 15% H ₂ O	lyophilisiertes Pulver, HIV- und HBV-frei

Um aber dennoch auch Eisen(II)-Komplexe mit ähnlichen Bindungssituationen wie in den Porphyrin-Koordinationsverbindungen (Koordination durch N-Donoren) und somit die eigentliche Zugehörigkeit des nativen Hämoglobins zu den Fe(II)-Spezies zu berücksichtigen, wurde

in Substitution auf die hinsichtlich unerwünschte Oxidation stabileren Eisen(II)-bzimpy-Komplexe zurückgegriffen. Hier sei wie in der Einleitung bereits erwähnt nochmals angemerkt, dass die Auswahl dieser Substanzen aufgrund ihres SC-Verhaltens zusätzlich durch ihre (potentielle) Anwendung in der Molekularelektronik motiviert wurde und demnach ein weiteres von den Porphyrinen unabhängiges Forschungsinteresse vorlag. Tab. 10 zeigt die ausgewählten zwei Bzimpy-Komplexe. Entscheidend ist, dass im Falle des neutralen Bzimpy-Liganden ein positiv geladener Komplex entsteht, der mit Perchlorat als Gegenion (nicht-koordinativ) einen salzartigen Feststoff der Form $[\text{Fe}(\text{bzimpy})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 0,25 \text{ H}_2\text{O}$ bildet. Die Deprotonierung einer N-H-Bindung an den beiden Liganden führt hingegen zur Bildung des Neutralkomplexes $[\text{Fe}(\text{bzimpy}_{-1\text{H}})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$. Diese zweite Eisen-bzimpy-Spezies wurde deshalb gewählt, um die Einflüsse der ionischen Ladung des Liganden auf das zentrale Eisen(II)-Kation in den XAFS-Spektren zu sehen und die Spezies so von der erstgenannten ggf. differenzieren zu können. Hier waren aufgrund der geringeren Distanz der strukturellen Veränderung zum Zentralkation größere Einflüsse auf die XAFS zu vermuten.

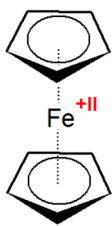
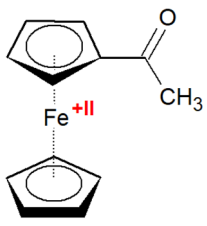
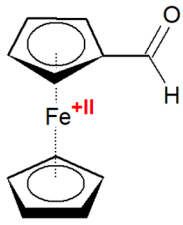
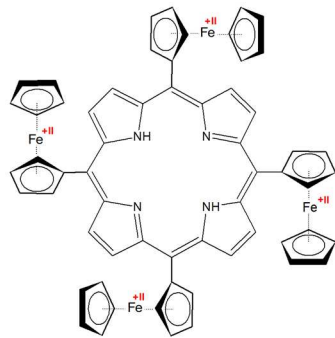
Tab. 10: Eisen(II)-bzimpy-System – Übersicht der Zielverbindungen. Die Summenformeln wurden hier abweichend von der Regel der alphabetischen Elementreihenfolge angegeben, um zu verdeutlichen, welche Elemente zu den beiden neutralen oder deprotonierten Bzimpy-Liganden gehören.

Stoff/ Zielverbindung	Summenformel	Struktur (des Komplexes)
Eisen(II)- Bis(benzimidazol-2-yl)pyridin-perchlorat	$[\text{Fe}(\text{bzimpy})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 0,25 \text{ H}_2\text{O}$ bzw. $\text{C}_{38}\text{H}_{26}\text{N}_{10}\text{FeCl}_2\text{O}_8 \cdot 0,25 \text{ H}_2\text{O}$	
Eisen(II)- Bis(benzimidazol-2-yl)pyridinat	$[\text{Fe}(\text{bzimpy}_{-1\text{H}})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ bzw. $\text{C}_{38}\text{H}_{24}\text{N}_{10}\text{Fe} \cdot \text{H}_2\text{O}$	

In Verknüpfung mit der Zielverbindung des $\text{FeTfCP}(\text{Cl})$, allerdings ansonsten weitgehend unabhängig von der Porphyrin- und Hämoglobin-Thematik wurden außerdem ausgewählte Ferrocene berücksichtigt. Hier kann als Motivation die in der Theorie beschriebene aktuelle

Forschung zu molekularen Drähten in der Molekularelektronik genannt werden, wodurch wiederum ein Zusammenhang mit den Eisen-bzimpy-Verbindungen besteht. Bereits durch das Ziel der Darstellung des FeTFcP(Cl) waren wegen der nötigen Edukte und Zwischenprodukte die drei Substanzen Ferrocen (kommerziell erworbenes Edukt), 1-Formylferrocen (1. Stufe) und TFcP (2. Stufe) vorhanden. Ergänzend dazu wurde nur das leicht zugängliche 1-Acetylferrocen als weitere Zielverbindung miteinbezogen. Bereits hier sei aufgrund dieser eingeschränkten Substanzanzahl betont, dass auf dem Teilgebiet der Ferrocene die Leistungsfähigkeit des Labor-XAFS im Rahmen dieser Arbeit noch nicht vollständig untersucht wurde und beurteilt werden kann.

Tab. 11: Ferrocene – Übersicht der Zielverbindungen.

Stoff/ Zielverbindung	Abkürzung	Summenformel	Struktur
Ferrocen (Sigma-Aldrich, 98%) [187]	Fe(Cp) ₂	Fe(C ₅ H ₅) ₂ bzw. C ₁₀ H ₁₀ Fe	
1-Acetylferrocen	-	(C ₅ H ₅)Fe(C ₅ H ₄ COCH ₃) bzw. C ₁₂ H ₁₂ FeO	
1-Formylferrocen (Ferrocencarboxaldehyd, Ferrocenalddehyd)	-	(C ₅ H ₅)Fe(C ₅ H ₄ CHO) bzw. C ₁₁ H ₁₀ FeO	
meso-Tetraferrocenylporphyrin	TFcP	C ₆₀ H ₄₆ Fe ₄ N ₄	

3.2.2 Synthesetechniken – Eisen(III)-Porphyrin-Systeme

Die Eisen(III)-Porphyrine dieser Arbeit wurden bis auf das Hämin (Edukt PPIX wurde käuflich erworben) alle nach zweistufigen (bzw. im Falle des FeTPP(Cl) teilweise aufgrund der chemischen Aufreinigung des TPP dreistufigen) Synthesemethoden dargestellt. Bei der Methodenentwicklung war es besonders hier aufgrund der Vielzahl an geplanten Untersuchungen mittels dieser Substanzen (XAFS-Präparationsmethoden testen, diverse XAFS-Messungen etc.) von großer Bedeutung, möglichst reine Produkte in guten Ausbeuten (bzw. in großen Mengen durch *Scale-up*) mit einfachen, wenig zeitintensiven und vor allem einheitlichen Vorschriften zu erhalten. Es ist darauf hinzuweisen, dass einige Aspekte der Entwicklung dieser Synthesemethoden teilweise im Rahmen einer durch den Autor betreuten Bachelorarbeit durchgeführt worden sind und sich demnach einige Informationen und Ergebnisse auch in HENNIGES 2017 [32] wiederfinden.

Für die Darstellung der freien Porphyrine (meso-Porphyrine, OEP und Porphin) wurde wie in Kap. 2.6.2 bereits verdeutlicht ausschließlich die [1+1+1+1]-Cyclisierung (ROTHEMUND-Reaktion) in der methodischen Ausführung nach ADLER et al. 1967 [127] als Basis verwendet.

So diente für die Darstellungen des TPP, TCIPP, TMePP und TMxPP die TPP-Synthesvorschrift nach ADLER et al. 1967 [127] direkt als Vorlage. In dieser werden Pyrrol und Benzaldehyd in nahezu äquimolaren Verhältnissen mit Konzentrationen von jeweils etwa $c = 0,26$ mol/L in Propionsäure für 30 min unter Rückfluss umgesetzt. Allerdings wurden in der Arbeit für die anderen drei Porphyrine Anpassungen hinsichtlich der Reaktionszeit vorgenommen, wobei sich an den in Kap. 2.6.2 bereits beschriebenen Einflüssen der Substituenten der jeweiligen Benzaldehydderivate orientiert wurde. Ebenfalls wurde die Fällung der freien Porphyrine durch zusätzliche Eis- oder Eis-Ethanol-Kühlung verbessert, da bereits in ADLER et al. 1967 [127] von der problematischeren Produktisolierung bei leichter ionisierbaren Derivaten (s. z.B. TMxPP) oder Alkyl-Derivaten (TMePP) gesprochen wird. Zur Darstellung des TCPP wurde aufgrund der im Vergleich zu TPP, TCIPP, TMePP und TMxPP erwarteten größeren Eigenschaftsunterschiede hingegen auf leicht abgeänderte Konzentrationen von $c = 0,2$ mol/L zurückgegriffen, wie sie DALY et al. 2015 [188] zur TCPP-Synthese empfehlen. Hinsichtlich der theoretischen Ausbeuten für die Anwendung dieser weitgehend auf ADLER basierenden Methoden kann auf die in Kap. 2.6.2 bereits genannten etwa 20% [40], [127], [142 - 143] verwiesen werden. Allerdings geben DALY et al. 2015 [188] für ihre TCPP-Synthese sogar eine Ausbeute von 55% an, die im Vergleich zum ansonsten in der Literatur herrschenden Konsens (meistens $\leq 20\%$ und teilweise 20 – 40%, vgl. Kap. 2.6.2) der mittels ADLER-Methode zu erreichenden Ausbeuten sehr hoch erscheint.

Speziell im Falle des TPP wurden einige Chargen des erhaltenen Rohproduktes zur Verminderung des Chloringehalts (vgl. Kap. 2.6.2) einer chemischen Aufreinigung mittels DDQ unterzogen, deren Vorschrift anhand der Angaben von ROUSSEAU & DOLPHIN 1974 [140] und BARNETT et al. 1975 [141] entwickelt wurde. Dieser zusätzliche Reinigungsschritt wurde in dieser Arbeit deshalb gemacht, da die XAFS-Untersuchungen der Porphyrine vor allem anhand des FeTPP(Cl) (auch in dieser Arbeit waren TPP und FeTPP(Cl) die wichtigsten Modellporphyrine) durchgeführt werden sollten und demnach an dieses besonders hohe Reinheitsanforderungen gestellt wurden. Dies ist vor allem auch deshalb relevant für die Speziationsanalytik, da davon auszugehen ist, dass auch das Chlorin Eisen(III) komplexieren kann und bei direktem Einsatz des Roh-TPP (abhängig vom jeweiligen Chloringehalt) zu gewissen Anteilen auch ein FeTPC(Cl) gebildet wird und das XAFS-Spektrum beeinflussen kann. Angemerkt sei, dass die entwickelte Reinigungsmethode unverändert zu Testzwecken auch auf das TCIPP, TMePP sowie TMxPP angewendet wurde und den ersten Ergebnissen nach auch hier eine Aufreinigung erfolgreich war, ohne dass die funktionellen Gruppen durch das DDQ verändert wurden. Allerdings wurden vor allem für TMePP und TMxPP verminderte Ausbeuten für die gereinigten Porphyrine erhalten, da die verwendeten Lösungsmittel ursprünglich nur für das TPP optimiert waren. Eine Darstellung der Aufreinigungsprozedur sowie Analytik dieser aufgereinigten Porphyrine entfällt im weiteren Teil der Arbeit.

Die Synthese des β -substituierten OEP wurde in Analogie zu der in Kap. 2.6.2 erwähnten ROTHEMUND-ähnlichen Darstellungsmethode entwickelt wie sie von KADISH et al. 2000 [40] und CHENG & LEGOFF 1977 [144] beschrieben wird. Im Detail wurden die Vorschriften von CHENG & LEGOFF 1977 [144] zur Octamethyl- und Octaethylporphyrin-Synthese als Basis verwendet. Als Ausbeuten für diese OEP-Synthesewege werden 55 – 75% [40] und 65% [144] angegeben.

Zur Darstellung des Porphins wurde hingegen wieder auf eine ADLER-Synthese zurückgegriffen. Wie in Kap. 2.6.1 beschrieben ist die Stammverbindung der Porphyrine grundsätzlich synthetisch nur schwer zugänglich, kann allerdings prinzipiell mit der [1+1+1+1]-Route dargestellt werden, wie es von NEYA et al. 1993 [132] in Form einer modifizierten ADLER-Synthese vorgestellt wurde. Die in der Arbeit entwickelte Methode entspricht in nur wenigen Anpassungen der von NEYA et al. vorgeschlagenen Methode. Entscheidend in der Porphin-Synthese hierbei ist, dass bei geringeren Temperaturen (nur 90 °C, bei den anderen Porphyrinen wird in siedender Propionsäure gearbeitet), mit einer simultanen Pyrrol- und Aldehyd-Zugabe sowie mit einer aufgrund des hohen Nebenproduktanteils (theoretisch ist in diesem Falle die Porphin-Bildung das Nebenprodukt verschiedener anderer Reaktionen der Edukte) mehrschrittigen Aufreinigungsprozedur gearbeitet wird. Als theoretische Ausbeute werden 0,9% [132] genannt.

Die Herstellungen der Eisen(III)-Porphyrine erfolgte in allen Fällen nach dem in Kap. 2.6.2 beschriebenen Schema nach ADLER et al. 1970 [43] des Umsatzes von Eisen(II) mit dem jeweiligen Porphyrin in DMF unter Luftkontakt. Für die Methodenentwicklung wurde mit Ausnahme des FeTCPP(Cl) auf die Vorschriften nach FLEISCHER et al. 1971 [125] und SUN et al. 2011 [143] als Vorlagen zurückgegriffen. Beiden Vorschriften gemein ist der Einsatz von Eisen(II) in großem Überschuss, wobei schlussendlich die Stoffmengenverhältnisse nach SUN et al. 2011 [143] gewählt wurden. Hinsichtlich der Reaktionszeit wurden hingegen die Angaben von FLEISCHER et al. 1971 [125] genutzt. Als Ausbeuten werden allgemein bis zu 100% [43], 70 – 97% für FeTPP(Cl) [125], [143], 99,4% FeTCIPP(Cl) [143], 90,4% für FeTMePP(Cl) [143], oder 95% FeTMxPP(Cl) [143] genannt. Angemerkt sei, dass für die Umkristallisation des Hämins zusätzlich die Löslichkeitsangaben nach GOLNAK et al. 2015 [189] als Informationsquelle genutzt wurden. Die Synthesemethodenentwicklung des FeTCPP(Cl) erfolgte anhand einer Vorschrift nach GRANADOS-OLIVEROS et al. 2011 [190], in welcher zur Umkristallisation des ansonsten analog zu den anderen Eisen(III)-Porphyrinen hergestellten Rohproduktes die Löslichkeit des TCPP bzw. Eisen(III)-TCPP in verdünnter Natronlauge genutzt wird.

3.2.3 Synthesetechniken – Eisen(II)-Bis(benzimidazol-2-yl)pyridin-Systeme

Für die Darstellungen der beiden Eisen(II)-bzimpy-Systeme wurde analog zu der Beschreibung in der Theorie Kap. 2.5 auf einen zwei- bzw. dreistufigen Synthesepfad zurückgegriffen.

In der Arbeit wurden zunächst im Wesentlichen zwei Methoden der ersten Stufe, sprich der Herstellung des freien Liganden Bzimpy getestet und angewendet. Das Reaktionsgrundprinzip beider dieser Methoden ist identisch, denn in beiden Fällen wurde der Ligand orientiert an ADDISON & BURKE 1981 [106] in einer Polyphosphorsäureschmelze aus den Edukten Pyridin-2, 6-dicarbonsäure und o-Phenylendiamin dargestellt. Der Unterschied der beiden Synthesemethoden liegt primär in der Isolierung und Aufreinigung (Entfernung möglicher Eduktreste und Nebenprodukte sowie Neutralisation des stark sauren pH-Wertes) des in der Schmelze gewonnenen Rohproduktes. Die erste in der Arbeit entwickelte und verwendete Methode basierte auf einer hausinternen Praktikumsvorschrift des Instituts für Anorganische Chemie Hannover (Praktikum Anorganische Chemie für Fortgeschrittene), in welcher das Bzimpy als Rohprodukt im stark sauren wässrigen Milieu gefällt, filtriert und anschließend mittels Natriumcarbonat neutralisiert bzw. alkalisiert sowie durch Einsatz von Salzsäure schließlich aber wieder im sauren pH gefällt wird. Zur abschließenden Reinigung wird der Ligand dann in Methanol umkristallisiert. Vor allem aufgrund der großen Bedeutung des Natriumcarbonats in den Reinigungsschritten entspricht diese Praktikumsvorschrift weitgehend der Reinigungsprozedur nach ADDISON & BURKE 1981 [106], wenn auch in dieser keine Zugabe von HCl mehr erfolgt

und der freie Ligand direkt im alkalischen Milieu isoliert wird. Eine zu erwartende Produktausbeute wird in der Vorschrift nicht angegeben, kann aber aufgrund der großen Nähe zu ADDISON & BURKE 1981 [106] mit etwa 53% in Form eines weißen Pulvers [106] abgeschätzt werden. Die Praktikumsvorschrift wurde in dieser Arbeit nur in wenigen Punkten angepasst und demnach praktisch unverändert übernommen. Die zweite entwickelte und schlussendlich hauptsächlich in der vorliegenden Arbeit angewendete Synthesevorschrift basierte auf einer Methode nach LI et al. 2008 [107]. In dieser wird abweichend von ADDISON & BURKE 1981 [106] und der hausinternen Praktikumsvorschrift das Rohprodukt vor der ersten Fällung direkt mit Ammoniak-Lösung auf einen neutralen bis schwach basischen pH-Wert gebracht. Nach Fällung und Waschen mit Wasser wird nach dieser Vorschrift abschließend in Methanol umkristallisiert und das Bzimpy als weißer Feststoff in Ausbeuten von etwa 79% [107] erhalten. Die Details dieser Methode wurden in der Arbeit zur Optimierung und Anpassung der für die konkreten Anwendungszwecke nötigen Produktreinheit und -ausbeute stärker modifiziert und ergänzt.

Die entwickelten Methoden zur Komplexbildung basierten auf den in BOČA et al. 1997 [46] und BOČA et al. 2005 [48] präsentierten Synthesevorschriften, in welchen wie in der Theorie beschrieben (Kap. 2.5) $[\text{Fe}(\text{bzimpy})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 0,25 \text{ H}_2\text{O}$ und $[\text{Fe}(\text{bzimpy-1H})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ in Ethanol-Wasser-Gemischen unter reduzierenden Bedingungen dargestellt werden. Als zu erwartende Ausbeuten werden für $[\text{Fe}(\text{bzimpy})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 0,25 \text{ H}_2\text{O}$ 61% [46] und für $[\text{Fe}(\text{bzimpy-1H})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ 83% [48] angegeben. Die Vorschriften wurden in der Arbeit zum einen hinsichtlich der Verwendung von Methanol statt Ethanol angepasst, was allerdings auch in STRAUß et al. 1992 [44] zu finden ist. Methanol bot die Vorteile, dass es in entsprechender Reinheit in der Arbeit verfügbar war, die Löslichkeit des Bzimpy und des verwendeten Eisen(II)-Salzes verbessert wurde (höhere Polarität verbessert vor allem die Löslichkeit des anorganischen Salzes) und es sich außerdem durch Rotationsverdampfung leichter einengen ließ. Zum anderen erfolgte die Veränderung der ursprünglichen Vorschriften das Ausmaß der reduzierenden Bedingungen betreffend. Im Rahmen der Verwendung der Syntheseprodukte als Referenzsubstanzen für die XAFS-Spektroskopie war es von besonders großer Bedeutung zu gewährleisten, dass Eisen(III)-Verunreinigungen in höchstem Ausmaße gering bzw. unwahrscheinlich gehalten werden. Aus diesem Grunde wurde stets in entgasten Lösungsmitteln (15 min Ultraschallbehandlung), unter Schutzgasatmosphäre durch Argon (bei entgasten Lösungsmitteln besonders wichtig, um eine Rückanreicherung mit Luftsauerstoff zu verhindern) sowie mit Zusätzen von katalytischen Mengen an Ascorbinsäure (Oxidationsschutz und Reduktion von möglichen bereits vorhandenen Eisen(III)-Verunreinigungen des Eisen(II)-Salzes; das Eisen(II)-Salz wurde allerdings auch stets unter Argon gelagert) gearbeitet. In den Originalvorschriften wird im Regelfall ausschließlich mit Zusätzen von Ascorbinsäure oder metallischem Eisen

(+ Perchlorsäure) die reduktive Bedingung geschaffen. Zusätzlich dazu wurden beide Syntheseprodukte in dieser Arbeit stets unter Argon gelagert und nur für die Präparationen oder Messungen der Luft ausgesetzt.

3.2.4 Synthesetechniken – Ferrocene

Die in der Arbeit entwickelte Synthesemethode des 1-Acetylferrocens basierte auf den in Kap. 2.7.2 beschriebenen FRIEDEL-CRAFTS-Acylierungen mittels Phosphorsäure-Katalyse zur Verminderung der Nebenproduktbildung (1,1'-Diacetylferrocen). Als Grundlage dienten Praktikumsvorschriften des Department of Chemistry der University of Rhode Island (URI) [191], des Department of Chemistry des Massachusetts Institute of Technology (MIT) [192] und des Institut für Pharmazie und Molekulare Biotechnologie der Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg [193] sowie eine Darstellungsvorschrift nach WILLIMASON et al. 2011 [167]. Als Ausbeuten werden z.B. Werte von etwa 49% (3 g Ferrocen lieferten 1,8 g Acetylferrocen) [167] angegeben.

Zur Darstellung des 1-Formylferrocens wurde praktisch vollständig auf die modifizierte VILSMEIER-HACK-Methode nach SATO et al. 1968 [170] zurückgegriffen. In dieser werden Produktausbeuten von 71 – 74% [170] genannt. Bereits an dieser Stelle sei angemerkt, dass die von SATO et al. angegebene Reaktionszeit von 20 h im Rahmen der experimentellen Möglichkeiten dieser Arbeit auf etwa 7 h reduziert werden musste und bereits deshalb geringere Produktausbeuten erwartet werden können. Außerdem war hier der Einsatz von getrockneten Lösungsmitteln notwendig, die über eine statische Trocknung über Molekularsieb erhalten wurden.

Die Synthese des meso-Tetraferrocenylporphyrins wurde direkt von den ebenfalls in der Arbeit entwickelten Methoden zur Darstellung der meso-Porphyrine (s. Kap. 3.2.2) abgeleitet und basiert demnach auf den gleichen Prinzipien (ADLER-Synthese). Die Grundannahme allerdings, dass das TFcP analog zu den meso-Tetraphenylporphyrinen aus dem Umsatz von 1-Formylferrocen und Pyrrol in Propionsäure erhalten werden kann, wurde durch WOLLMANN & HENDRICKSON 1977 [194] und KADISH et al. 2000 [40] gestützt. Als Ausbeute wird für dieses Syntheseprinzip etwa 40% [40], [194] angegeben.

3.2.5 Elementanalytische Charakterisierung – Mikrowellenaufschlussverfahren und ICP-OES

Auch für die elementanalytische Charakterisierung der Eisenkomplexe mit organischen Liganden wurde analog zu den anorganischen Verbindungen auf die Verfahren des Mikrowellenaufschlusses und der ICP-OES (mit externer Kalibration) zurückgegriffen.

Für die Wahl des Aufschlussverfahrens der Eisen(III)-Porphyrine sowie des humanen Hämoglobins musste berücksichtigt werden, dass hier das Primärziel in einer Freisetzung des Eisens aus den Porphyrin-Komplexen bestand. Dazu gilt es allerdings zu bedenken, dass Eisen-Porphyrine grundsätzlich sehr inert gegenüber dieser geforderten Demetallierung sind und es sehr drastische Bedingungen (starke Säuren, starke Oxidationsmittel zur Zerstörung des organischen Liganden) zur Durchführung dieser bedarf [41]. Demnach wurde für diese direkt Königswasser (analog zu den anorganischen Verbindungen: 9 mL konz. HCl, 3 mL konz. HNO₃) als Reagenz verwendet, welches sich auch als gut geeignet für die Eisen-bzimpy-Systeme und Ferrocene erwies. Das verwendete Mikrowellenaufschlussystem (*μPREP-A*), Aufschlussprogramm (in 5 min auf 200 °C, 15 min 200 °C halten) sowie die Durchführung einer Dreifachbestimmung für jede Probe waren identisch zu denen der anorganischen Eisenverbindungen. Die Aufschlüsse wurden ähnlich zu den Anorganika vorverdünnt und zu Messlösungen endverdünnt. Allerdings gilt es zum einen zu betonen, dass die Einwaagen im Falle der Eisenkomplexe grundsätzlich niedriger gewählt wurden und stets 0,02 g (nach Aufschluss auf 30 g verdünnt) betragen. Die Ursache hierfür liegt darin, dass in diesen Fällen ausschließlich Eisen quantifiziert und auf Neben-/ Spurenelemente verzichtet wurde. Dies wurde aufgrund des wegen der hohen molaren Massen der Verbindungen ohnehin geringen Eisengehalts entschieden. Mögliche Metallverunreinigungen (Co, Ni, Cr, Al, Mn etc.) der verwendeten Synthese-Edukte oder -Produkte werden in diesen Fällen also relativ zum allgemein erniedrigten Metallgehalt der betrachteten Komplexe einen sehr geringen Anteil ausmachen. Beim Hämoglobin kommt noch hinzu, dass die insgesamt verfügbare Probenmenge limitiert war. Zum anderen muss hervorgehoben werden, dass die verdünnten Aufschlusslösungen vor dem Ansetzen der jeweiligen Messlösungen in allen Fällen filtriert (mittels PTFE- oder Nylon-Spritzenvorsatzfilter) wurden, da stets Rückstände der nicht vollständig aufgeschlossenen organischen Matrices in Form weißer, teilweise voluminöser Suspensionen erhalten wurden. Die Verdünnungen der filtrierten Proben orientierten sich an den verwendeten Eisen-Kalibrationsbereichen. Hierfür galt:

- Eisen-Porphyrine (Reinstoffe) und Eisen-bzimpy-Systeme: Fe als 5-Punkt-Kalibration (1 – 9 mg/kg)

- humanes Hämoglobin: Fe als 5-Punkt-Kalibration (150 – 300 µg/kg)
- Ferrocen: Fe als 7-Punkt-Kalibration (23 – 38 mg/kg)
- Ferrocen-Derivate: Fe als 6-Punkt-Kalibration (5 – 80 mg/kg)

Auch in diesen Fällen fand eine Matrixanpassung durch Angleichen des Königswassergehalts der Standardlösungen an die Messlösungen statt.

Gemessen wurden am ICP-OES des Typs *Spectro ARCOS (Spectro Analytical Instruments)* die Linien Fe 238.204 nm, 239.562 nm, 259.941 nm und 275.573 nm und die Auswertung der Ergebnisse fand analog zu den anorganischen Verbindungen (nach DIN 38402-51 [181], DIN 32645 [182], Ausreißer-Test nach GRUBBS [70], Mittelwertbildung der Linien, erneuter GRUBBS-Test zwischen den Einzelbestimmungen, abschließende Mittelwertbildung für die Endergebnisse) statt. Die statistischen Kenngrößen ausgewählter Kalibrationen, Elemente und Linien sind im Anhang dargestellt (Tab. A7).

3.2.6 Speziationsanalytische Charakterisierung – ¹H-NMR, ESI-TOF-MS, IR-, UV/Vis- und MÖßBAUER-Spektroskopie

Die in der Arbeit synthetisierten Eisen(III)-Porphyrine, Eisen-Bzimpy-Komplexe und Ferrocenderivate, das direkt erworbene Ferrocen sowie die jeweiligen Zwischenprodukte der Synthesen, sprich die freien Liganden wurden mit unterschiedlichen Speziationsmethoden umfangreich charakterisiert, also auf Identität und Reinheit überprüft. Im Falle des Bzimpy sowie auch des für die Arbeit besonders wichtigen Porphyrins TPP wurden als Referenzen für die Syntheseprodukte jeweils kleinere Mengen zusätzlich käuflich erworben. So konnten in diesen beiden Fällen die Analysenergebnisse der Syntheseprodukte zusätzlich zu einem Vergleich mit Literaturwerten oder theoretisch (vorhergesagten) Werten auch direkt mit den Ergebnissen der Messungen der beiden Referenzsubstanzen verglichen werden.

Kernspinresonanzspektroskopie (NMR) – ¹H-NMR:

NMR-Spektroskopie in der Variante der ¹H-NMR-Spektroskopie wurde primär angewendet, um das käuflich erhaltene Ferrocen, die dargestellten Ferrocenderivate und die Zwischenprodukte bzw. freien Liganden der Eisen-Porphyrin- und Eisen-bzimpy-Synthesen zu identifizieren.

Für alle ¹H-NMR-Messungen wurden in Schnappdeckelgläsern Probenmassen mit $m = 10 - 15$ mg in ca. 0,7 bis 0,8 mL deuteriertem Lösungsmittel gelöst und anschließend mittels Tropfpipette (aus Glas), ohne Zusatz von Tetramethylsilan (TMS) in NMR-Probenrohre überführt.

Im Wesentlichen wurden in der Arbeit zwei verschiedene Lösungsmittel verwendet. Die Messungen der Porphyrin-Liganden, des Ferrocens sowie dessen Derivate erfolgten in deuteriertem Chloroform (Chlorform-D, CDCl_3) oder DMF (DMF- D_7 , $\text{C}_3\text{D}_7\text{NO}$) während im Falle des Bzimpys, aufgrund der geringen Löslichkeit dieser Substanz in Chloroform, auf deuteriertes Dimethylsulfoxid (DMSO- D_6 , $\text{C}_2\text{D}_6\text{OS}$) ausgewichen wurde.

Die Messungen erfolgten im Auftrag in der NMR-Abteilung des Instituts für Organische Chemie Hannover an den NMR-Spektrometern *Ascend 400 MHz (Bruker)* und *Ultrashield 400 MHz (Bruker)* bei einer Frequenz von 400 MHz. Die Auswertung der Spektren wurde mit dem Programm *SpinWorks* (University of Manitoba, Kanada) durchgeführt.

Massenspektrometrie (MS) – ESI-TOF-MS:

Ergänzend zur ^1H -NMR-Spektroskopie wurden die gleichen Stoffe (Ferrocen, Ferrocenderivate, freie Porphyrine und Bzimpy) massenspektrometrisch analysiert. Hierbei wurde die Methode der Flugzeitmassenspektrometrie (*time of flight*, TOF) in Kombination mit der weichen Ionisationsmethode der Elektro-Spray-Ionisation (ESI) verwendet. Das Kennzeichen dieser Ionisation ist, dass es anstelle von Fragmentierungsreaktionen und somit spezifischen Fragmentationen zur Bildung von Molekülionen bzw. explizit Quasi-Molekülionen der Art $[\text{M}+\text{H}]^+$ (oder $[\text{M}+\text{xH}]^{x+}$ bei sehr großen Spezies mit molaren Massen $M > 1000 \text{ g/mol}$) und teilweise auch $[\text{M}+\text{Na}]^+$, $[\text{M}+\text{NH}_4]^+$ o. ä. kommt, welche in vielen Fällen dann auch den Basispeak des Massenspektrums bilden [195 - 196]. Voraussetzung für eine ausgeprägte ESI ist allerdings, dass die Analysesubstanzen über leicht ionisierbare/ protonierbare funktionelle Gruppen verfügen, was bei den organischen Substanzen dieser Arbeit durchgehend der Fall war (siehe z.B. Stickstoff in den Porphyrinen und Bzimpy). So kann also bei Kenntnis der molaren Masse bzw. monoisotopischen Masse eines Analyten dieser direkt an den dazugehörigen Quasi-Molekülionen (bei dem jeweiligen m/z -Verhältnis) identifiziert werden, was eine wesentliche Anwendung der ESI-TOF-MS in dieser Arbeit war. Hinzu kommt, dass die Methode bei Verwendung hochauflösender Massenseparatoren wie Sektorfeld oder wie im Falle dieser Arbeit TOF aus dem Quasi-Molekülionen-Peak(s) Summenformeln der Analyten ermittelt werden können. Auch dieses Verfahren wurde zur ergänzenden massenspektrometrischen Identifizierung/ Charakterisierung der Ferrocene, Porphyrine und des Bzimpy genutzt.

Für die Messungen wurden Probenmassen mit $m = 1 - 5 \text{ mg}$ in Schnappdeckelgläsern eingewogen. Das Lösen der Proben (je nach Probe wurde entweder Methanol oder Acetonitril genutzt) und die Messungen erfolgten im Auftrag im Massenspektrometriezentrum des Instituts für Organische Chemie Hannover. Für die Messungen wurde das ESI-TOF *LCT Premier* (Waters, USA) verwendet.

Infrarot-Spektroskopie – ATR-IR- und temperaturabhängige IR-Spektroskopie:

Sowohl die Zwischenprodukte, sprich freien Liganden (Bzimpy, Porphyrine inklusive des käuflich erworbenen PPIX) als auch die erhaltenen Eisen-Komplexe sowie das käuflich erworbene Ferrocen wurden stets mittels IR-Spektroskopie untersucht. Hierbei wurde in allen Fällen auf die schnelle, einfache und mit geringen Probenmengen auskommende Methode der abgeschwächten Totalreflexion, kurz ATR (*attenuated total reflexion*) zurückgegriffen. Die Messungen erfolgten an dem IR-Spektrometer *Tensor 27 (Bruker)* mit ATR-Zelle in einem Messbereich von $\tilde{\nu} = 4000 - 600 \text{ cm}^{-1}$. An dieser Stelle sei angemerkt, dass die Zuordnung der Banden entweder anhand spezifischer Literatur zu den jeweiligen Verbindungen (die im weiteren Verlauf der Arbeit an den einzelnen Stellen gekennzeichnet wird) oder aber für allgemeine Aspekte auf Basis von HESSE et al. 2002 [197] erfolgte.

Zusätzlich dazu wurde das Eisen(II)-bzimpy-System $[\text{Fe}(\text{bzimpy})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 0,25 \text{ H}_2\text{O}$ und $[\text{Fe}(\text{bzimpy}_{-1\text{H}})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ mithilfe einer KBr-IR temperaturabhängig untersucht. Grundlage hierfür ist die in Kap. 2.5 beschriebene Eigenschaft des Komplexes bei Temperaturerhöhung einen *Spin Crossover* in Form eines (abrupten) Übergangs vom LS- in den HS-Zustand zu vollziehen. Daher stand mit der in der Literatur angegebenen Übergangs-/ Schalttemperatur von $T_C \approx 403 \text{ K}$ ($129,85 \text{ °C}$) [47 - 48] und einer Hysterese von $\Delta T \approx 12 \text{ K}$ [47 - 48] eine weitere Möglichkeit zur Identitätsüberprüfung des Syntheseprodukts zur Verfügung. In den IR-Spektren zeigt sich dieser Übergang in zwei, jeweils für den LS- oder HS-Zustand charakteristischen Bandenbereichen. So nimmt bei Temperaturerhöhung die Absorption im Bereich $\tilde{\nu} = 270 - 310 \text{ cm}^{-1}$ zu und ist demnach typisch für den HS-Zustand, während die Absorption im Bereich $\tilde{\nu} = 415 - 445 \text{ cm}^{-1}$ (wird real in zwei Unterbanden gegliedert, $\tilde{\nu}_{\text{LS1}} = 415 - 430 \text{ cm}^{-1}$ und $\tilde{\nu}_{\text{LS2}} = 430 - 445 \text{ cm}^{-1}$) abnimmt und somit den LS-Zustand auszeichnet. Da mit dem verwendeten Spektrometer *Tensor 27 (Bruker)* allerdings nur ein Bereich von $\tilde{\nu} = 4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ gemessen werden konnte, beschränkten sich die Analysen des Schaltverhaltens in dieser Arbeit auf die LS-Bande(n). Das praktische Vorgehen in der Arbeit hierbei war, dass das Proben-KBr-Pellet zunächst bei Raumtemperatur gemessen wurde und dann in einem Probenhalter mit Heizelement zunächst auf 30 °C , dann in Schritten von $\Delta\theta = 20 \text{ °C}$ bis auf 90 °C , zur optimalen Erfassung der Schalttemperatur bis 140 °C nun in Schritten von $\Delta\theta = 10 \text{ °C}$ und schließlich bis 200 °C wieder in größeren Sprüngen erwärmt und bei Erreichen der jeweiligen Zieltemperatur ein Spektrum aufgenommen wurde. Der Abkühlvorgang wurde zunächst in einem großen Sprung bis auf 130 °C durchgeführt, dann bis 90 °C wieder in den kleineren Schritten von $\Delta\theta = 10 \text{ °C}$ und schließlich bis zurück auf 40 °C in größeren Schritten, wobei auch hier bei den Zieltemperaturen das jeweilige IR-Spektrum gemessen wurde. Angemerkt sei, dass auch das $[\text{Fe}(\text{bzimpy}_{-1\text{H}})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ein solches temperaturabhängiges SC-Verhalten aufweist und demnach mittels temperaturabhängiger IR untersucht hätte werden können, allerdings ist hier, wie

ebenfalls in Kap. 2.5 erklärt, das Verhalten aufgrund einer Irreversibilität im ersten Temperaturcyclus komplizierter. Somit wurde im Rahmen dieser Arbeit auf eine solche Untersuchung des $[\text{Fe}(\text{bzimpy}_{-1\text{H}})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ verzichtet.

UV-Vis-Spektroskopie:

Die UV-Vis-Spektroskopie wurde speziell auf die dargestellten beiden Eisen-bzimpy-Verbindungen und die Porphyrine sowie deren Eisen(III)-Komplexe angewendet. Die Messungen wurden durchgehend an einem Photometer/ UV-Vis-Spektrometer *UV-1600 PC Spectrophotometer (VWR)* in Quarzglas-Küvetten ($d = 1 \text{ cm}$) durchgeführt. Ein Nullen des Spektrometers wurde durch vorherige Blindmessung des jeweils reinen Lösungsmittels erreicht.

Die Eisen-bzimpy-Verbindungen zeichnen sich, wie in Kap. 2.5 dargestellt, durch eine weinrote bis violette und blaue Farbe aus, wodurch sie auch mittels UV-Vis-Spektroskopie identifiziert und voneinander unterschieden werden können. Für die Aufnahme der Spektren wurden das synthetisierte $[\text{Fe}(\text{bzimpy})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 0,25 \text{ H}_2\text{O}$ und $[\text{Fe}(\text{bzimpy}_{-1\text{H}})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ in Methanol zu Konzentrationen in den Größenordnungen $c = 10^{-3} - 10^{-4} \text{ mol/L}$ gelöst. Für das $[\text{Fe}(\text{bzimpy})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 0,25 \text{ H}_2\text{O}$ stellten sich in den meisten Fällen (abhängig von der jeweiligen Produktcharge und deren Trocknungsgrad) $2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ Lösungen (10^{-3} M Stammlösung 1:5 verdünnt) als ideal (Ziel: Extinktion $E_{\text{max}} < 3$) für die Darstellung und Auswertung der Spektren heraus. Im Falle des $[\text{Fe}(\text{bzimpy}_{-1\text{H}})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ konnte hingegen im Regelfall direkt eine 10^{-3} M Stammlösung gemessen werden, was damit zu begründen ist, dass sich dieser Komplex deutlich schlechter in Methanol lösen ließ, trotz Ultraschallbehandlung Teile der Substanz stets ungelöst zurückblieben (für die Messung mittels Spritzenvorsatzfilter filtriert, um Störungen durch Partikel zu vermeiden) und somit die reale Konzentration des Komplexes in der Stammlösung bereits kleiner als $c = 10^{-3} \text{ mol/L}$ war. Gemessen wurde ein Wellenlängenbereich $\lambda = 200 - 800 \text{ nm}$, bzw. in späteren Messungen beschränkt auf $\lambda = 330 - 800 \text{ nm}$, in einer Auflösung bzw. Schrittweite von $0,1 \text{ nm}$.

Mit der gleichen Methode erfolgten auch die Langzeitstabilitätsuntersuchungen, die an jeweils einer Synthesearcharge der beiden Eisen-bzimpy-Verbindungen durchgeführt worden sind. Im Rahmen der Stabilitätsuntersuchungen wurde für beide Komplexe jeweils eine Charge gedritelt, auf drei Schnappdeckelgläser verteilt und über den Zeitraum dieser Arbeit bei unterschiedlichen Bedingungen gelagert. Bei Glas 1 erfolgte eine Lagerung unter Inertgas (analog zur grundsätzlich in der Arbeit verwendeten Aufbewahrungsart der Eisen-bzimpy-Verbindungen), in Glas 2 eine ohne Inertgas aber mit geschlossenem Deckel und in Glas 3 eine komplett offene (Deckel mit Loch) Aufbewahrung. Anhand der zu unterschiedlichen Zeiten der Arbeit aufgenommenen UV-Vis-Spektren sollten so durch die Lagerungsbedingungen ggf.

auftretende Veränderungen erkannt werden. Motivation dieser Langzeitstabilitätsuntersuchungen war es, die Literaturangaben, dass die beiden Komplexe im Vergleich zu anderen Eisen(II)-Koordinationsverbindungen relativ stabil sind (vgl. Kap. 2.5, dies war auch einer der Gründe für die Auswahl dieser Verbindungen für diese Arbeit), zu überprüfen, da zwar die Lagerung unter optimalen Bedingungen und unter Schutz vor Oxidation des Fe(II) gewährleistet werden konnte (unter Inertgas), spätestens aber die XAFS-Präparationen und -Messungen an der TU Berlin bei Luftkontakt erfolgten.

Wie in Kap. 2.6.1 und 2.6.2 ausführlich beschrieben, zeichnen sich die Porphyrine und deren Eisen(III)-Komplexe in Form der SORET-Banden und Q-Banden durch ein besonders intensives und charakteristisches UV-Vis-Absorptionsverhalten aus. Besonders die in Kap. 2.6.2 erläuterten Effekte der Verbreiterung/ Verschiebung der SORET-Bande und Abnahme der Q-Banden-Anzahl bei Komplexierung des jeweiligen Porphyrins mit Eisen(III) führte dazu, dass mithilfe der UV-Vis-Spektroskopie der Erfolg der Komplexierungsreaktionen und somit die Identitäten der hier dargestellten Metalloporphyrine leicht untersucht werden konnten, weshalb diese Speziationmethode für die Porphyrin-Thematik zur wichtigsten Analysetechnik dieser Arbeit wurde. Bekräftigt wurde dieser Status der UV-Vis-Spektroskopie dadurch, dass auch der Erfolg der auf das dargestellte TPP (sowie begrenzt die anderen freien Porphyrine) angewendeten Aufreinigungsmethode (chemische Aufreinigung mit DDQ, s. Kap. 2.6.2, 3.2.2 und 4.2.1) sowie der Reinheitsgrad mithilfe dieser Methode abgeschätzt werden konnten. So kann nach ROUSSEAU & DOLPHIN 1974 [140] im Falle des TPP aus dem Verhältnis von Q_4 - (ca. bei $\lambda = 645 \text{ nm}$ [140]) zu Q_3 -Bande (ca. bei $\lambda = 590 \text{ nm}$ [140]) Rückschluss auf den TPC-Restgehalt des Porphyrins erhalten werden. In DCM gelöst gilt für TPC freies TPP hiernach ein Intensitätsverhältnis von $Q_4/Q_3 = 0,75$ [140], während für mit Chlorin verunreinigtes TPP Werte von $Q_4/Q_3 > 0,75$ [140] erreicht werden (in Toluol gilt als Grenzwert $Q_4/Q_3 = 0,64$ [140]). Dieser Wert steigt mit zunehmendem TPC-Gehalt stetig an, was auf eine Überlappung der 645 nm-Bande des TPP und der 651 nm-Bande des sehr ähnlichen TPC zurückzuführen ist [140]. Für die UV-Vis-Messungen der freien Porphyrine und Eisen(III)-Porphyrine wurden diese in DCM (in Einzelfällen auch Methanol oder andere Lösungsmittel wie verdünnte HCl- oder NaOH-Lösungen) zu Konzentrationen in dem Bereich $c = 10^{-4} - 10^{-5} \text{ mol/L}$ gelöst, wobei sich aufgrund der hohen Extinktionskoeffizienten dieser Verbindungen (vor allem im Bereich der SORET-Banden) in den meisten Fällen etwa 10^{-5} M Lösungen am geeignetsten zur Darstellung und Auswertung der Spektren (Ziel: $E_{\text{SORET}} = E_{\text{max.}} \leq 3$) erwiesen. Der gemessene Wellenlängenbereich sowie die Auflösung/ Schrittweite wurden identisch zu den Eisen-bzimpy-Komplexen gewählt.

MÖBBAUER-Spektroskopie:

Analog zu den anorganischen Eisenverbindungen wurden zur ergänzenden Speziation und zum Vergleich mit den Labor-XAFS-Spektren MÖBBAUER-Spektren am *MIMOS II* (mit ^{57}Co -Quelle, Messung der 14,4 keV-Linie) aufgenommen. Messungen, Einfalten und Auswerten der erhaltenen Spektren erfolgten auf identische Art wie im Teil Anorganische Eisenverbindungen.

Präsentiert werden in dieser Arbeit die Ergebnisse der Messungen der synthetisierten Eisenkomplexe $[\text{Fe}(\text{bzimpy})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 0,25 \text{ H}_2\text{O}$ und $[\text{Fe}(\text{bzimpy}_{-1\text{H}})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$.

3.2.7 Partikelgrößenanalytische Charakterisierung – Lichtmikroskopie

Die Partikelgrößen der Eisenkomplexe mit organischen Liganden waren von äquivalenter Bedeutung wie die der anorganischen Stoffe (vgl. Kap. 3.1.4). So wurden auch hier zunächst exemplarisch an den in Tab. 12 gezeigten Verbindungen nach der $d < \mu^{-1}$ – Regel die theoretischen Obergrenzen der Partikelgrößen bestimmt. Diese liegen im Vergleich zu den Grenzwerten der anorganischen Spezies deutlich höher, was im Einklang mit dem verminderten Eisengehalt und somit geringeren Schwächungskoeffizienten steht.

Tab. 12: Ermittelte Grenzpartikelgrößen der zwei Eisenkomplexe mit organischen Liganden FeTPP(Cl) und Ferrocen unter der Anwendung der Substanz und Energie spezifischen Absorptionslänge μ^{-1} . Die Werte für μ wurden aus der NIST-Datenbank [65] erhalten.

Stoff	μ / cm^{-1} , bei $E = 7,14756 \text{ keV}$	$d / \mu\text{m}$ (aus $1/\mu$)
FeTPP(Cl)	45,5	~ 219,8
Ferrocen	127,9	~ 78,2

Im Falle der Eisen(III)-Porphyrine, in Tab. 12 durch das FeTPP(Cl) repräsentiert, sind nach dieser theoretischen Annahme sogar Partikel im Bereich von 200 μm in der Transmissions- und Fluoreszenz-XAFS-Spektroskopie messbar. Allerdings muss gleichzeitig auch die Probenpräparation selber berücksichtigt werden. So sind für alle drei genutzten Methoden (Klebefilm, *Pellet* und Polymer) zu große Partikel nicht von Vorteil, um eine ausreichende Massenbelegung zu erreichen oder überhaupt die jeweilige Präparationsmethode anwenden zu können (vgl. Kap. 3.3). Demnach wurden auch Eisenkoordinationsverbindungen nachträglich gemörsert, deren Partikelgrößen eigentlich noch im Bereich der $1/\mu$ - Regel lagen.

Die Überprüfung der Partikelgrößen erfolgte bei den organischen Verbindungen ausschließlich mittels Lichtmikroskopie am *Digital Microscope VHX 600* mit dem Objektiv *100x – 1000x VH-Z100R (Keyence)*.

3.2.8 Bioanalytik zur ergänzenden Charakterisierung der Realprobe humanes Hämoglobin – BRADFORD-Assay und SDS-PAGE

Da es sich bei dem humanen Hämoglobin um eine komplexe biologische Probe in Form eines Proteins handelt, wurde ergänzend zur Elementanalytik, bzw. explizit Eisengehaltsbestimmung mittels ICP-OES auf bioanalytische Methoden zurückgegriffen. Das Ziel war hier die Speziesreinheit zu überprüfen und eventuell vorhandene Verunreinigungen zu ermitteln.

BRADFORD-Assay:

Der Gesamtproteingehalt der Probe wurde zunächst auf dem photometrischen Weg des BRADFORD-Assays ermittelt. Die in der Arbeit verwendete Methode basiert auf den etablierten Vorschriften, wie sie z.B. in HOLTZHAUER 1997 [198] und REINARD 2010 [199] zu finden sind. Diese Methode wurde vonseiten des Autors dieser Arbeit bereits im Rahmen der Analytik verschiedener Proteine (und Proteingemische) angepasst und verwendet [200].

So wurde als Färbereagenz *Coomassie-Brillantblau G250* in Form des BRADFORD-Reagenz (0,01% *Coomassie-Brillantblau G250*, 5% Ethanol oder Methanol, 8,5% Phosphorsäure) *Roti®-Quant (Carl Roth)* verwendet. Da dieses als 5x Konzentrat vorlag, musste es vor der Verwendung stets im Verhältnis 1:5 mit Wasser verdünnt werden. Kalibriert wurde gegen Rinder-Serumalbumin (Bovines Serumalbumin, BSA) in Form einer 6-Punkt-Kalibration im Bereich $\beta(\text{BSA}) = 5 - 200 \mu\text{g/mL}$ (Blindwert; reines 1x PBS). Zum Ansetzen der Kalibrationsreihe wurde zunächst eine BSA-Stammlösung mit $\beta(\text{BSA})_{\text{Stammlsg.}} = 1 \text{ mg/mL}$ in phosphatgepufferter Salzlösung (PBS als 1x Konzentrat, Zusammensetzung s. Chemikalienliste) angesetzt, aus welcher durch eine vorherige Zwischenverdünnung (Stammlösung im Verhältnis 1:5 mit 1x PBS vorverdünnt) die jeweiligen Standardlösungen (in 1x PBS) erhalten wurden. Anzumerken ist, dass jede Standardlösung dreimal hergestellt und somit eine Dreifachbestimmung durchgeführt wurde, um die typischen photometrischen Schwankungen in der Auswertung in Form der Mittelwerte berücksichtigen zu können. Den Lösungen wurde jeweils 1 mL des 1x BRADFORD-Reagenzes hinzugefügt, anschließend erfolgte kurzeitiges und vorsichtiges Umschwenken sowie eine Inkubation für $t = 5 - 10 \text{ min}$. Von dem humanen Hämoglobin wurden 20 mg in 20 mL 1x PBS gelöst und für die Messung anschließend im Verhältnis 1:10 mit PBS verdünnt. Auch für die verdünnte Messlösung dieser Realprobe galt das Prinzip der Dreifachbestimmung (drei Probenansätze für die Verdünnung). Auch der abschließende Zusatz des

Färbereagenz und die Inkubation erfolgten analog zu den BSA-Standards. Die Messungen erfolgten in Halb-Mikroküvetten ($d = 1$ cm) aus Polystyrol bei einer Wellenlänge von $\lambda = 595$ nm an einem Photometer/ UV-Vis-Spektrometer *UV-1600 PC Spectrophotometer (VWR)*. Die Auswertung der linearen Regression und die Bestimmung des Analytgehaltes erfolgte analog zu den ICP-OES-Quantifizierungen nach DIN 38402-51 [181] und DIN 32645 [182]. Die statistischen Kenngrößen der verwendeten Kalibration sind dem Anhang zu entnehmen (Tab. A6).

SDS-PAGE:

Da das BRADFORD-Assay als Gesamtproteinquantifizierungsmethode keine Diskriminierung möglicher verschiedener Proteine in der Realprobe zulässt, also nur einen Summenparameter hinsichtlich der Reinheit des Hämoglobins lieferte, wurde zusätzlich auf die denaturierende Gelelektrophorese in Form der Natriumdodecylsulfat-Polyacrylamid-Gelelektrophorese (SDS-PAGE) zurückgegriffen. Das Prinzip dieser Methode ist eine ausschließliche Auftrennung der Proteine (bzw. ihrer Untereinheiten) anhand ihrer unterschiedlichen Größen/ Kettenlängen durch vorherige Denaturierung der nativen Spezies mittels des Tensids Natriumdodecylsulfat (SDS). Die elektrophoretisch zurückgelegte Laufstrecke hängt in der SDS-PAGE also unmittelbar mit der Größe der Proteine/ Proteinfragmente zusammen. [198 - 199], [201]

Für die SDS-PAGE wurde eine Hämoglobinlösung in 1x PBS mit $\beta(\text{Hb}) = 1 - 2$ mg/mL vorbereitet. Die weiteren Präparationen und auch die eigentliche Elektrophorese wurden hauptsächlich am Institut für Technische Chemie Hannover durch Herrn Martin Pähler durchgeführt. 50 μL der Hb-Lösung wurden direkt mit 50 μL SDS-Probenpuffer versetzt (1:2 Verdünnung). Aus dieser Lösung wurde eine weiter verdünnte Hb-Lösung durch Entnahme von 20 μL und Versetzen dieser entnommenen Lösung mit weiteren 20 μL Probenpuffer angesetzt (gesamt: 1:4 Verdünnung). Beide Lösungen wurden anschließend zur Denaturierung des Hbs für ca. 4 min auf 95 °C erhitzt und danach auf Eis abgekühlt. Im Anschluss erfolgte die Elektrophorese beider Verdünnungen in einem 16%igem Polyacrylamid-Gel mit einer Laufzeit von $t \approx 2$ h. Zur Einfärbung der Proteinbanden wurde auf die Methode der Silberfärbung zurückgegriffen. Um eine qualitative Zuordnung der Proteinbanden zu ermöglichen, wurde im gleichen Gel parallel zu den beiden Proben ein Protein-Längenstandard (*PageRuler Unstained Protein Ladder, Thermo Fisher*) mit aufgetrennt. Die Zusammensetzung des Probenpuffers, Laufpuffers, Sammelgels, Trenngels und der Silberfärbungs-Lösung kann der Chemikalienliste entnommen werden.

3.3 Finale Referenzmaterial- und Probenpräparation für die Labor-XAFS-Spektroskopie

Für die in der Arbeit im Fokus stehende Labor-XAFS-Spektroskopie in Transmissionsanordnung wurden bzw. werden wie in der Einleitung erwähnt drei verschiedene Präparationsmethoden für die unterschiedlichen Referenzsubstanzen- und Realprobensysteme getestet und verwendet. Dies sind die Klebefilm-Methode, die *Pellet*-Methode sowie die Polymer-Methode auf der Basis UV-strahlenhärtender Lackmatrices, welche wie in Kap. 2.2.2 erläutert bereits für unterschiedliche festkörperspektroskopische Methoden erfolgreich zur Darstellung von Referenzmaterialien genutzt worden ist. Angemerkt sei zum einen, dass alle drei Methoden im Wesentlichen auf den grundsätzlich für XAFS-Spektroskopie im Transmissionsmodus hinzugezogenen Probenpräparationsvarianten (vgl. Kap. 2.1.4) basieren. So stellt die Klebefilm-Methode in der Labor-XAFS das direkte Äquivalent zur Klebefilm-Methode der Synchrotron-XAFS dar, was in gleicher Art und Weise für die *Pellet*-Methode gilt. Die Polymer-Methode mit UV-strahlenhärtenden Lacken kann ebenso als Abwandlung der Farblack-Methode der Synchrotron-XAFS gesehen werden. Zum anderen sei erneut an dieser Stelle darauf hingewiesen, dass die Entwicklung, Optimierung und Anwendung der Klebefilm- und *Pellet*-Methode anhand der im Rahmen dieser Arbeit erworbenen, synthetisierten und umfassend charakterisierten Reinstoffe und Realproben praktisch ausschließlich vonseiten der TU Berlin durchgeführt wurden und demnach in den parallel entstandenen Arbeiten PRAETZ 2018 [30] und SCHLESIGER 2019 [27] bereits umfassend dargestellt worden sind, während die Präparation der polymeren Proben ein direkter Teil dieser Arbeit war.

Die wesentlichen Grundkriterien in der Präparation der Referenzsubstanzen, Modellproben sowie Realproben bestehen zum einen in den in Kap. 2.1.2 und 2.1.4 beschriebenen Abschätzungen und/ oder Überprüfungen der Stoffkonzentrationen und Probendicken bzw. der Massenbelegungen Q , insgesamt also nach den Formeln (19) und (20) (vgl. Kap. 2.1.4) in der Abschätzung und Überprüfung der möglichst optimalen Extinktion E in dem zu messenden Kantensbereich. Als optimal werden wie beschrieben Extinktionsänderungen am Kantensprung von $\Delta E = \Delta(\mu_m Q) \approx 1$ und Gesamtextinktionen mit $E < 3$ angesehen. Wichtig zu berücksichtigen hierbei ist auch, dass sich die Gesamtabsorption im betrachteten Bereich nach Formel (20) additiv aus allen Komponenten der vollständig präparierten Probe ergibt. Hierzu zählen demnach die Analytspezies und die Matrix der Probe, aber auch die durch die jeweilige Präparationsmethode zusätzlich eingebrachten Komponenten (die damit theoretisch Teil der Matrix werden), also der Klebefilm, ggf. das nötige Bindemittel der *Pellets* und die Lackmatrix der Polymer-Systeme. Die für diese Abschätzungen nötigen linearen Schwächungskoeffizienten μ oder Massenschwächungskoeffizienten μ_m der Analytspezies sowie ggf. der Matrixkompo-

nennten können dabei z.B. der NIST-Datenbank [65] entnommen werden. In dieser Arbeit wurden hauptsächlich Absorptionskoeffizienten bei einer Energie von $E = 7,14756$ keV [65], sprich direkt hinter der K-Absorptionskante des Absorberatoms Eisen für die notwendigen Abschätzungen genutzt. Zum anderen sind weitere wichtige Grundkriterien ausreichende Homogenitäten in Konzentration, Probendicke und Massenbelegung, da ausgeprägte Inhomogenitäten die Spektren in Form von veränderten Intensitätsverteilungen auf der Detektorfläche (tritt explizit bei Labor-XAFS aufgrund der polychromatisch-divergenten Röntgenstrahlung auf, kann aber durch ein Bewegen der Proben während der Messung vermindert werden) und Dämpfungen der Absorptionskoeffizienten vor allem im EXAFS-Bereich beeinflussen können [27], [30].

3.3.1 Klebefilm-Methode

Zur Präparation von Reinstoffen, einfachen Modellmischungen sowie Realproben wurden die pulverförmigen Substanzen mithilfe eines Rosshaar- oder Chinaborstenringpinsels ($d = 20$ mm) auf die klebende Fläche eines Klebefilmstreifens, bzw. explizit *Tesa*[®] *Kristall-Klar* der Firma *tesa*[®] (Kompromiss aus geringen Absorptionseigenschaften, Materialreinheit, Dicke, Festigkeit sowie sehr guten Klebeeigenschaften) möglichst gleichmäßig aufgetragen. Zur Entfernung nur lose anhaftender, größerer oder agglomerierter Probenpartikel wurde nach Beendigung des Substanzauftrags nochmals wiederholte Male mit dem Pinsel über den Streifen gestrichen. Zweck dieser Kombination aus Pinseleigenschaften und dem abschließenden Abstreifen beschriebener Probenpartikel ist es, eine hinsichtlich Dicke sowie Massenbelegung ausgeprägt homogene Probenschicht zu erzeugen. Folgend wurde ein zweiter Klebestreifen auf den mit der jeweiligen Probe bedeckten Streifen geklebt, so dass die Analysesubstanzen schließlich komplett vom Klebefilm bedeckt und somit vor nachträglichem Abtrag oder aber auch in gewissen Maßen vor anderen Umgebungseinflüssen wie direktem Kontakt mit der Luft, mit Feuchtigkeit, mit Stäuben oder auch Kontaminationen durch Handhabung (Kontamination durch Kontakt des Experimentators mit der Analysesubstanz) geschützt waren. Die nun fertig präparierten Stoffe konnten dann für die XAFS-Messungen sowie die im Vorhinein stets nötigen Röntgenfluoreszenzanalysen zur Bestimmung der jeweils erreichten Massenbelegung Q und Homogenität (s. Kap. 3.3.4) mittels sauberer Schere in einzelne, kleinere Probenstreifen aufgeteilt werden. Die einzelnen Streifen wurden dann basierend auf RFA-Ergebnissen zur Massenbelegung für die XAFS-Messungen in der Anzahl gestapelt, dass insgesamt möglichst optimale oder zumindest ausreichende Gesamtmassenbelegungen und somit Gesamtextinktionen und Extinktionssprünge im gemessenen Fe-K-



Abb. 31: Mittels Klebefilm-Methode präparierte Probe (Bsp. Fe_3O_4 Mikro-partikel).

Kantenbereich erreicht wurden. Hierzu muss allerdings angemerkt werden, dass mit jeder weiteren dazu gestapelten Probenstreifenschicht auch die Untergrundabsorption stetig zunimmt, wenn auch die Absorption durch das *Tesafilm*[®] *Kristall-Klar* allgemein als gering (vor allem im gemessenen Energiebereich) zu bezeichnen ist. Da allerdings jeder Probenstreifen bereits aus zwei Trägerstreifen besteht, kann die Untergrundabsorption bei sehr großer Stapelung dennoch die Spektrenqualität beeinflussen. Ferner gilt, dass die pro Streifen erhaltenen Proben-schichten oftmals relativ dünn sind und demnach vor allem bei Eisenverbindungen mit geringem Eisengehalt die für die XAFS nötigen Massenbelegungen nur durch eine solche mehrfache Stapelung der Streifen erreicht werden können. Eine ähnliche Problematik tritt bei Stoffen mit sehr kleiner Partikelgröße (Nanometer-Bereich) auf, da hier zumeist nur besonders dünne Proben-schichten auf den Klebefilmen erhalten werden können. [27 - 28], [30]

3.3.2 *Pellet*-Methode

Das Prinzip dieser Methode beruht darauf, dass Probensubstanzen ähnlich zur KBr-Methode der IR-Spektroskopie zu Tabletten (*Pellets*) gepresst werden. Hierbei kann je nach physikalischen Eigenschaften der spezifischen Probe ein reines Proben-*Pellet* oder aber eine Analyt-Tablette mit Bindemittelzusatz (falls das reine Analyt-*Pellet* nicht stabil ist, also spröde und leicht zu brechen ist) präpariert werden. Die im Rahmen der Arbeit untersuchten Proben in Form von Reinsubstanzen, Mischungen und Realproben wurden hierfür unter Einsatz von Presswerkzeug und einer hydraulischen Presse zu Tabletten mit einem dem verwendeten Labor-XAFS-Probenhalterungssystem ($d_{\text{Probenaussparung}} = 15 \text{ mm}$, vgl. Kap. 2.1.5) ähnlichen Durchmesser von $d = 12 \text{ mm}$ gepresst (s. Abb. 32a und b). Die erhaltenen *Pellets* wurden zur leichteren Handhabung sowie zum Schutz vor Probenabtrag, -veränderung und -kontamination beidseitig mit je einer Schicht des bereits in der Klebefilm-Methode genutzten *Tesafilm*[®] *Kristall-Klar* fixiert und eingeschlossen (in Abb. 32a und 32b links an der Lichtreflexion gut zu erkennen).

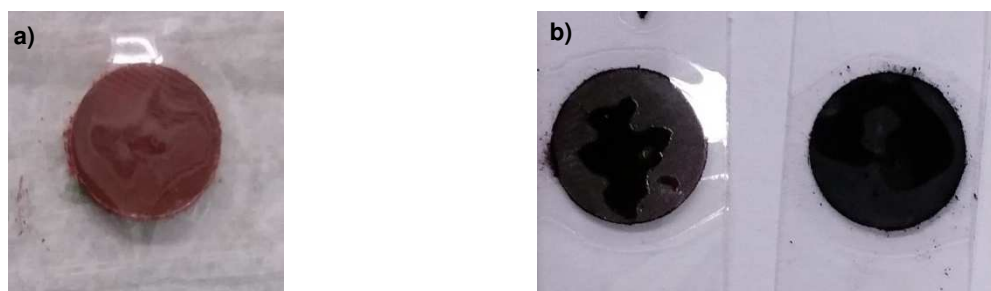


Abb. 32: Mittels *Pellet*-Methode präparierte Proben – a) Fe_2O_3 Mikropartikel mit Bindemittel (*Hoechst Wachs C*), b) $[\text{Fe}(\text{bzimpy})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 0,25 \text{ H}_2\text{O}$ (links) und $[\text{Fe}(\text{bzimpy}_{-1\text{H}})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (rechts) ohne Bindemittel, also als reine Proben-*Pellets*.

Im Rahmen dieser Methode konnten im Gegensatz zur Klebefilm-Präparation im Vorhinein Abschätzungen der jeweils optimal zu erzielenden und auch real zu erwartenden Massenbelegung Q vorgenommen werden, da hier durch Probeneinwaage Q in einem breiten Bereich gezielt einstellbar oder (im Falle von Proben mit geringem Eisengehalt) überhaupt präparierbar ist. So wurden die zum Pressen der *Pellets* eingewogenen Probenmassen direkt an den theoretisch benötigten Massenbelegungen orientiert gewählt. Sollte beispielsweise das $[\text{Fe}(\text{bzimpy})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 0,25 \text{ H}_2\text{O}$ mittels *Pellet*-Methode gemessen werden, so konnte z.B. bei Annahme der reinen und stöchiometrisch genau definierten Koordinationsverbindung wie folgt abgeschätzt werden:

1. Eisen soll das Absorberatom sein und im Bereich der K-Kante, sprich im Bereich um $E \approx 7,1 \text{ keV}$ gemessen werden. Es gilt, dass für die Extinktion E bzw. A (dekadische Absorbanz) $A < 3$ bleiben und möglichst ein Kantensprung mit $\Delta A = \Delta(\mu Q) = 1$ erhalten werden soll. Mit beiden Vorgaben kann die Abschätzung auf ähnlichem Wege erfolgen, soll aber hier zur Verdeutlichung der Vorgehensweise durch Festsetzen einer maximalen Absorbanz von $A = 1,5$ im Bereich hinter der Kante nur mit der ersten Bedingung erfolgen. Es gilt also:

$$A = 1,5 = \mu_{\text{m,Fe-Verb.}} \cdot Q_{\text{Fe-Verb.}} \quad (22)$$

2. Aus der NIST-Datenbank [65] wird für die Eisen-bzimpy-Verbindung der Massenschwächungskoeffizient $\mu_{\text{m, Fe-bzimpy-Verb.}}$ bei einer Energie direkt hinter der Absorptionskante generiert. Für $E = 7,14756 \text{ keV}$ gilt $\mu_{\text{m, Fe-bzimpy-Verb.}} = 45,1064 \text{ cm}^2\text{g}^{-1}$ [65]. Aus diesem Wert kann mit (23) die erforderliche Massenbelegung Q berechnet werden:

$$Q_{\text{Fe-Verb.}} = \frac{A}{\mu_{\text{m,Fe-Verb.}}} = \frac{1,5}{45,1064 \frac{\text{cm}^2}{\text{g}}} \approx 0,0333 \frac{\text{g}}{\text{cm}^2} \quad (23)$$

3. Mit der Definition der Massenbelegung Q aus Formel (7) (Kap. 2.1.2) sowie der Kenntnis, dass kreisförmige *Pellets* mit $d = 12 \text{ mm}$ ($r = 6 \text{ mm} = 0,6 \text{ cm}$) gepresst werden sollen, kann die benötigte Masse des $[\text{Fe}(\text{bzimpy})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 0,25 \text{ H}_2\text{O}$ ermittelt werden:

$$m_{\text{Fe-Verb.}} = Q_{\text{Fe-Verb.}} \cdot \pi r_{\text{Pellet}}^2 = 0,0333 \frac{\text{g}}{\text{cm}^2} \cdot \pi \cdot (0,6 \text{ cm})^2 \approx 0,038 \text{ g} \quad (24)$$

4. Es wird demnach also theoretisch ein *Pellet* bestehend aus ca. 38 mg des $[\text{Fe}(\text{bzimpy})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 0,25 \text{ H}_2\text{O}$ benötigt.

Diese Abschätzungen können an vielen Stellen (z.B. Berücksichtigung des tatsächlichen Reinheitsgrades der Substanz aus vorherigen element- und speziationsanalytischen Untersuchungen, sofern diese vorliegen) angepasst werden, um schlussendlich genauere Vorhersagen treffen zu können. Aus diesen Abschätzungen wird allerdings auch ersichtlich, weshalb Proben mit höheren Eisengehalten (z.B. elementares Eisen, Eisenoxide etc.) als direkte Proben-*Pellets* kaum messbar sind. So werden in solchen Fällen nur sehr geringe Massenbelegungen und somit kleine Probeneinwaagen benötigt, die allerdings zu so dünnen Tabletten führen würden, dass diese nicht stabil sind. Demnach wurde im Rahmen der Arbeit bei sehr eisenreichen Proben, sowie Proben, die aufgrund ihrer physikalischen Eigenschaften unabhängig von der Probeneinwaage keine stabilen Tabletten lieferten, unter dem Zusatz des in der Röntgenspektroskopie (vor allem RFA) etablierten Bindemittels *Hoechst Wachs C* gearbeitet, das in einem Achat-Mörser mit der Probe vor dem Pressen vermischt wurde. Für die Abschätzungen musste in diesen Fällen auch die Absorption des Bindemittels im betrachteten Energiebereich berücksichtigt werden. Abschließend sei angemerkt, dass auch die präparierten *Pellets* trotz der im Vorhinein durchführbaren Abschätzungen nochmals mittels RFA auf die tatsächliche Massenbelegung, die sich vor allen Dingen mit zunehmender Komplexität der Probe von dem theoretischen Wert deutlich unterscheiden kann, sowie Homogenität analysiert wurden. [27], [30]

3.3.3 Polymer-Methode auf Basis UV-strahlenhärtender Lackmatrixes

Zur Präparation der Reinstoffe als polymere Referenzsubstanzen wurde die in Kap. 2.2.2 ausführlich beschriebene Methode der UV-strahlenhärtenden Lacksysteme, wie sie von SCHAUMANN 2011 [52], SCHWARTZE 2013 [53], DREYER 2016 [54] und THIELEKE & VOGT 2016 [55] entwickelt und bzw. oder schon wiederholt erfolgreich für Festkörperreferenzmaterial-Herstellungen für diverse Analysetechniken verwendet worden ist, hinzugezogen. Als Ausgangspunkt für die Methodenentwicklung zum Einbringen und Applizieren der in dieser Arbeit relevanten Verbindungen in für die Labor-XAFS-Spektroskopie geeigneten Maßstäben (hinsichtlich Ausgangsmaterial, Analytkonzentrationen und Schichtdicken) diente eine Methode nach SCHUBERT 2015 [202]. Dort ist es gelungen, mit dieser Methode Eisen(III)-oxid in nanopartikulärer Form in Massenanteilen von $\omega_{\text{rel}}(\text{Fe}) \approx 2\%$ (entspricht etwa 2,86% Fe_2O_3) in die Lackmatrixes einzubringen und auf Substraten zu applizieren. Aufgrund der Anwendung dieser Methode auf eine Eisenverbindung war es naheliegend, diese Vorschrift auch als Ausgangspunkt für die Präparation der Eisenverbindungen dieser Arbeit, vor allem der oxidischen Eisenverbindungen zu nutzen. Hierbei sei betont, dass schließlich auch in der vorliegenden Arbeit Eisen(III)-oxid Nanopartikel eine der untersuchten Spezies waren. Erste Anwendungen und Anpassungen dieser Basismethode auf die in den vorliegenden Untersuchungen

genutzten Reinstoffe Eisen(III)-oxid Mikropartikel und Eisen(II, III)-oxid Mikropartikel war Teil der im Rahmen dieser Arbeit und unter Betreuung des Autors erstellten Masterarbeit GOTTSCHALK 2016 [31].

Die Vorschrift der Basismethode nach SCHUBERT 2015 [202] ist in Abb. 33 in einer bereits von GOTTSCHALK 2016 [31] auf die Darstellung von Fe_2O_3 - und Fe_3O_4 -Mikropartikel-Lackschichten modifizierten Version dargestellt.

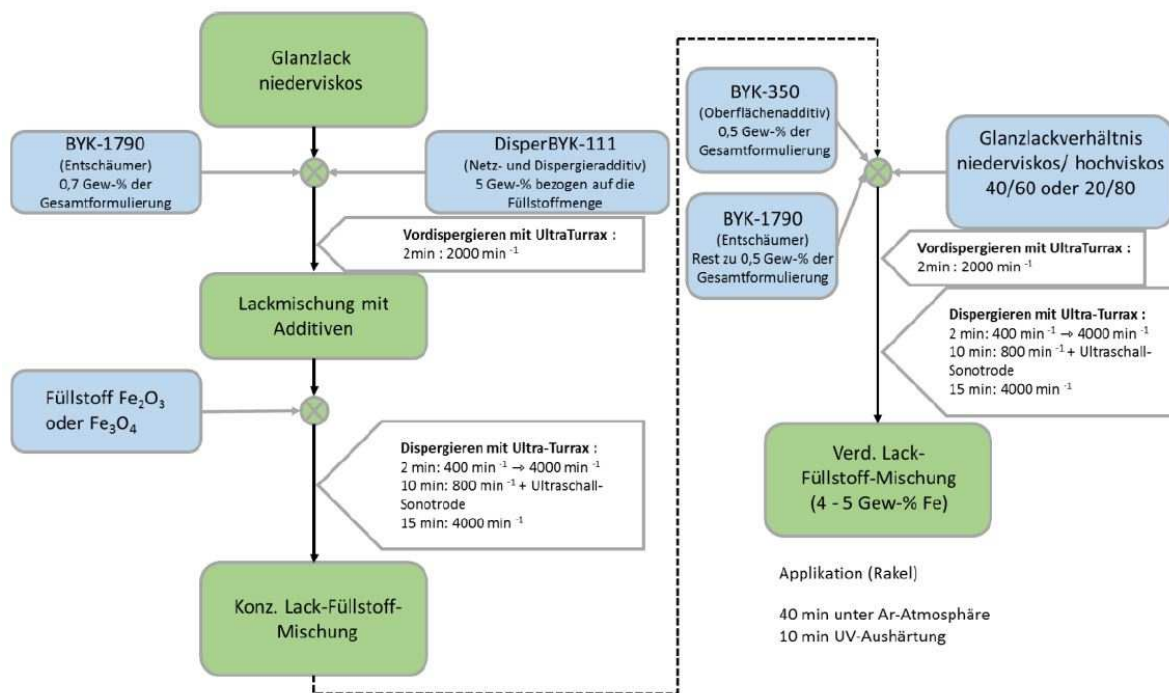


Abb. 33: Verwendete Basismethode zur Präparation der Reinstoffe nach der Polymer-Methode auf Basis UV-strahlenhärtender Lacke (aus: [202] bzw. in modifizierter/ veränderter Form aus: [31]).

Die Methode kann in die zwei Teilschritte der Herstellung eines Füllstoff-Lack-Konzentrats (ähnlich einer Stammlösung) und der schlussendlichen Herstellung einer Füllstoff-Lack-Verdünnung in der Zielkonzentration unterteilt werden. Zur Konzentratherstellung werden der niederviskose Lack (vgl. Kap. 2.2.2) sowie Entschäumungs- und Netz-/Dispergieradditive vorgelegt. Die Mischung wird mittels *Ultra-Turrax* (IKA) bei geringen Umdrehungszahlen vordispersiert und anschließend mit dem jeweiligen Füllstoff versetzt. Durch eine intensive Dispergierung mittels *Ultra-Turrax* bei hohen Umdrehungen sowie einer Kombination aus *Ultra-Turrax* bei geringeren Umdrehungen und einer Ultraschallsonde (Ultraschallprozessor *UP100H*, Hielscher Ultrasonics) wird so das fertige Konzentrat erhalten. Um die Verdünnung darzustellen wird eine Mischung aus dem hochviskosen (s. Kap. 2.2.2) und niederviskosen Lack vorgelegt. Die Verhältnisse von HV- und NV-Lack richten sich dabei danach, welches Endverhältnis der

beiden Lackkomponenten (in der Arbeit HV:NV entweder 60:40 oder später 80:20) erreicht werden soll, wobei bei der Bestimmung der vorgelegten NV-Menge bedacht werden muss, dass durch das Hinzufügen des Konzentrats auch automatisch weiterer NV-Lack dazukommt (Konzentrat ist nur in NV-Lack angesetzt). Ebenfalls werden der Vorlage ein Oberflächen- sowie weiteres Entschäumungsadditiv hinzugesetzt. Nun kann aus dem Konzentrat die zur Herstellung der zu erzielenden verdünnten Füllstoff-Endkonzentration nötige Menge entnommen werden und der Vorlage

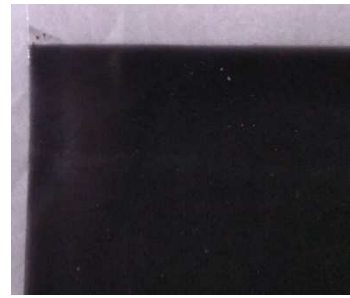


Abb. 34: Mittels Polymer-Methode auf PET-Substrat präparierte Probe (Bsp. Fe₃O₄ Mikropartikel).

zugefügt werden. Es folgen intensive Dispergierprozesse, in Analogie zur Konzentratdarstellung bestehend aus *Ultra-Turrax* bei hohen Umdrehungen sowie einer Kombination aus *Ultra-Turrax* bei geringeren Umdrehungen und der Ultraschallsonde. Die fertige Verdünnung wird nun mithilfe der Spiralraket-Technik und einem automatischen Filmaufziehergerät (vgl. Kap. 2.2.2) auf das jeweilige Substrat (Lackprüfkarten oder PET-Folie) appliziert und nach einer Ruheperiode (in der sich die Raketstreifen im Lack zurückbilden sollen) unter Argon mittels UV-Bestrahlung ausgehärtet, wodurch das fertig präparierte Referenzmaterial erhalten wird (vgl. Abb. 34).

Verwendet wurden in dieser Arbeit die Glanzlacke niederviskos 4982700002 (*Schekolin*, Lichtenstein) und hochviskos 49827 (*Schekolin*, Lichtenstein) und als Additive der Entschäumer *BYK-1790* (*BYK*), das Oberflächenadditiv *BYK-350* (*BYK*) sowie das Netz-/ Dispergieradditiv *DisperBYK-111* (*BYK*). Für die Applikation der Lackschichten wurden das Gerät *Automatisches Filmaufziehergerät S* (*BYK*), Spiralraket mit den applizierbaren nominellen Schichtdicken von $d = 50 \mu\text{m}$ und $d = 25 \mu\text{m}$ sowie als Substrat PET-Folien des Typs *byko-charts Clear Polyester* (*BYK*) der Dicke $d = 100 \mu\text{m}$ genutzt.

Hinsichtlich der XAFS-Spektroskopie muss angemerkt werden, dass hier zur Abschätzung der benötigten Konzentrationen der Eisenverbindungen sowie der Schichtdicken (beides zusammen genommen also zur Abschätzung der Massenbelegung Q), ähnlich zu der *Pellet*-Methode mit Bindemittelzusatz, die Gesamtabsorptionsbeiträge (im Fe-K-Kanten-Energiebereich) der Lackmatrix sowie des PET-Substrates berücksichtigt werden mussten.

3.3.4 Charakterisierung der vollständig präparierten Proben – μ -RFA, Lichtmikroskopie, Mikrowellenaufschlussverfahren und ICP-OES

Zur abschließenden Charakterisierung der präparierten Proben erfolgten Untersuchungen zur tatsächlich vorliegenden Konzentration bzw. Massenbelegung Q des Eisens, der Homogenität

sowie der Schichtdicke (die wiederum mit Q zusammenhängt). Je nach Präparationsmethode wurden Ausgewählte der genannten Aspekte analysiert. So wurden bei den nach Klebefilm- oder *Pellet*-Methode vorbereiteten Proben direkte Bestimmungen der Massenbelegung und deren Homogenität vorgenommen, während die Analyse der mittels Polymer-Methode präparierten Proben in einer Bestimmung des Eisenmassenanteils, der Schichtdicke (beide hängen mit Q zusammen) sowie der Homogenität des enthaltenen Eisens bestand.

Massenbelegungs-/Homogenitätsuntersuchungen mittels Mikro-Röntgenfluoreszenzanalyse (μ -RFA):

Hauptsächlich die präparierten Proben nach der Klebefilm-Methode aber auch die der *Pellet*-Variante wurden an der TU Berlin unter Einsatz der RFA zum einen hinsichtlich der real vorliegenden Massenbelegung Q untersucht. Dabei wurden die Proben am RFA-Gerät *Fischerscope[®] X-Ray XDV[®]-SDD (Fischer)* gemessen, indem pro Probe (z.B. pro Klebefilmstreifen) 25 gleichmäßig verteilte Messspots zur Quantifizierung des Eisengehaltes (bzw. der Eisenmassenbelegung) gesetzt worden sind. So wurden für 25 verschiedene Stellen einer Probe die lokalen Massenbelegungen erhalten und konnten über die Probe gemittelt werden. Da hier gleichzeitig auch eine Standardabweichung erhalten wurde, konnte mithilfe dieser Messmethodik ergänzend auch eine Abschätzung der Homogenität getroffen werden. Für eine genauere Homogenitätsuntersuchung wurde in ausgewählten Fällen allerdings ein vollständiges *Mapping* mittels des μ -RFA-Systems *M4 Tornado (Bruker)* durchgeführt (bei $U = 50$ kV, 670x670-Matrix, für *Pellets* und 775x900-Matrix für Klebestreifen, Messzeiten von 75 – 116 min) um Element- bzw. Eisenverteilungsbilder zu erhalten, welche in ähnlicher Art ausgewertet wurden, wie die in dieser Arbeit präsentierten und nun im Folgenden erläuterten Homogenitätsuntersuchungen der über die Polymer-Methode dargestellten Proben. [27], [30]

Für die Homogenitätsuntersuchung der polymeren Referenzmaterialien wurden analog zu der Vorgehensweise der TU Berlin mittels μ -RFA-*Mapping* Elementverteilungsbilder erstellt. Hierfür wurden in der Mitte der jeweiligen Polymerschichten quadratische Stücke mit den ungefähren Maßen 3 cm x 3 cm bis 4 cm x 4 cm mittels gereinigter Schere herausgeschnitten. Aufgrund der Zerstörungsfreiheit der RFA konnten für diese Untersuchungen in den meisten Fällen die Probenstücke genutzt werden, welche schließlich auch in der Labor-XAFS-Spektroskopie verwendet wurden, was eine direkte Aussage zur Homogenität des mittels XAFS gemessenen Probenstücks erlaubte. Die *Mappings* wurden stets bei einer Beschleunigungsspannung von $U = 40$ kV durchgeführt und die 50 μ m – Messspots in Form einer 128x100-Matrix gesetzt, sodass sich in Kombination mit einer geringen *dwelltime* sowie *amp-time* (10 μ s) Messdauern von 30 – 60 min pro Probe ergaben. Bestimmt wurden neben Eisen die Verteilungen von Al, Ca, Co, Cr, Mn, Ni, Rh (Röhre) und teilweise S, Si und Zn. Die genaue

Auswahl der Elemente richtete sich nach den vorherig bestimmten Elementgehalten der jeweiligen Eisenverbindungen. Die Messungen wurden analog zu den Punktmessungen zur qualitativen und semiquantitativen Untersuchung der anorganischen Reinstoffe und Realproben an einer μ -RFA *μ Probe EAGLE II* (EDAX, USA) mit Rhodium-Röntgenröhre durchgeführt. Die Auswertung der *Mappings* hinsichtlich Homogenität erfolgte stets über das im Fokus stehende Eisen. Hierfür wurden die erhaltenen Elementverteilungsbilder, analog zu den Arbeiten von SCHWARTZE 2013 [53] oder auch DREYER 2016 [54] mittels der Software *EAGLE Image* in Graustufenbilder (8-bit tif-Datei, 128x100) umgewandelt und danach mit dem Bildbearbeitungsprogramm *ImageJ* (National Institutes of Health, USA) hinsichtlich der Graustufenintensität untersucht. Das Prinzip hierbei ist, dass die lokale Intensität der Farbe eines Elementverteilungsbildes (entspricht Intensität der Fluoreszenzstrahlung) mit der am Ort vorliegenden Konzentration des Elements direkt zusammenhängt. Je gleichmäßiger diese Intensitäten also verteilt sind, desto homogener ist das Element im *Mapping*-Bereich verteilt. In *ImageJ* wird also nun durch die Erstellung einer Häufigkeitsverteilung (Histogramm) der Grauintensitäten eine Standardabweichung dieser Intensitäten erhalten, die demnach ein (qualitatives) Maß zur Abschätzung der Elementhomogenität im Probenmaterial darstellt. Es gilt, dass eine geringe Standardabweichung für eine höhere Homogenität steht. Angemerkt sei zum einen, dass diese Methode prinzipiell auch direkt mit den aus den *Mappings* erhaltenen Falschfarbenbildern, also ohne vorherige Umwandlung in Graustufenbildern, möglich wäre. Zum anderen sei erwähnt, dass die mittels *ImageJ* erhaltenen Werte der Standardabweichungen (oder auch Varianzen) auch durch das gewählte Speicherformat, die Bildauflösung oder ggf. gewählte Elementfilter deutlich beeinflusst werden können, was die Vergleichbarkeit sowie die generelle Aussagekraft der relativen Standardabweichungen als Maß für die Homogenitäten ggf. relativiert (vgl. hierzu HEIMLER 2019 [203]).

Schichtdickenbestimmung mittels Lichtmikroskopie:

Zur Bestimmung der nach vollständiger Präparation der polymeren Referenzmaterialien tatsächlich vorliegenden Schichtdicken, wurde die Methode der Lichtmikroskopie genutzt.

Hierfür wurden aus den jeweiligen Polymerschichten mittig rechteckige Probenstücke in den Maßen von etwa 2 cm x 1 cm mit einer sauberen Schere herausgeschnitten und in Epoxidharz eingebettet. Aufgrund dieses irreversiblen Einbettens konnten hier im Gegensatz zur Homogenitätsuntersuchung nicht die später auch an der Labor-XAFS eingesetzten Probenstücke analysiert werden. So erfolgte die Probennahme allerdings zumindest in direkter Nachbarschaft zur XAFS- und μ -RFA-Probenentnahmeposition, damit die bestimmte Schichtdicke möglichst repräsentativ für die der in der XAFS verwendeten Probe stand. Anschließend wurden die so erhaltenen Epoxidharzzyylinder mittels Präzisionssäge (*IsoMet 1000 Precision Saw*,

Buehler) gesägt, dann unter Einsatz der Schleif- und Poliermaschine *EcoMet 250* (*Buehler*) geschliffen (1x 2 min mit Schleifpapier der Körnung 600, 2x 10 min mit der Körnung 1200, 1x 10 min mit der Körnung 2500) und abschließend poliert (4x 5 min mit 9 µm – Polierpapier, 4x 10 min 3 µm – Polierpapier, 2x 10 min 1 µm – Polierpapier; stets unter Zugabe jeweils zur Polierstufe gehörender Diamant-Suspension), sodass die Querschnitte der Referenzmaterialschichten an der Oberfläche frei lagen und nicht mehr vom Harz überdeckt waren.

Die Lichtmikroskopie wurde an dem Digital-Lichtmikroskop *Digital Microscope VHX 600* mit dem Objektiv *100x – 1000x VH-Z100R* (*Keyence*) durchgeführt. Zur Darstellung der Schichtdicken erwies sich eine 700-fache Vergrößerung als für alle präparierten Schichten gut geeignet. Zunächst erfolgte analog zu den Partikelgrößenbestimmungen eine Kalibrierung des Mikroskops anhand eines zertifizierten Längenstandards. Für die eigentliche Schichtdickenbestimmung wurden pro Probe zehn Bilder aufgenommen, die in der Art über die Länge des Probenquerschnitts verteilt wurden, dass genähert die gesamte Länge erfasst werden konnte. Die so erhaltenen Bilder wurden anschließend mittels der Bildbearbeitungs- und Auswertungssoftware *ImageJ* (*National Institutes of Health, USA*) hinsichtlich der Schichtdicken ausgewertet. Dabei wurde manuell pro Bild an zehn in möglichst gleichmäßigen Abständen vorliegenden Stellen die Dicke gemessen, sodass sich pro Probe eine Gesamtanzahl von hundert Messpunkten (Stichprobenzahl $N = 100$) zur Schichtdickenbestimmung ergab. Aus diesen Werten wurden dann die mittleren Schichtdicken der Proben durch Bildung des arithmetischen Mittelwerts und der dazugehörigen Standardabweichung bestimmt. Ferner wurden die Probengrundgesamtheiten dem Trendtest nach NEUMANN [70] unterzogen, um ermitteln zu können, ob die Proben in ihren Schichtdicken homogen sind oder aber einen Trend und somit ggf. eine Schichtdickeninhomogenität und folglich Massenbelegungsinhomogenität aufweisen.

Mikrowellenaufschlussverfahren und ICP-OES:

Die präparierten polymeren Referenzmaterialien wurden abschließend auf ihren tatsächlichen Eisengehalt mittels Mikrowellenaufschluss gefolgt von ICP-OES (mit externer Kalibration) untersucht. Betont werden muss, dass hier nur noch das Eisen quantifiziert wurde, da zum einen die vorherigen Analysen der genutzten Reinstoffe nur geringe Gehalte an Neben- und Spurenbestandteilen gezeigt hatten (vgl. Kap. 4.1.1) und ferner aufgrund der geringen Massenanteile der verwendeten Eisenverbindungen in den Lackmatrices der Beitrag solcher Verunreinigungen noch stärker minimiert wird (ähnliches Kriterium wie bei der Beschränkung auf Eisen in der Elementanalytik der Eisenkomplexe, Kap. 3.2.5).

Für die Analyse wurden zum Ende der Dispersionsvorgänge zum Ansetzen der Lacke Proben (in Tropfenform) entnommen und separat auf einer PET-Folie ausgehärtet. Hiervon wurden

pro Probe jeweils etwa 0,1 g (bzw. da als Dreifachbestimmung durchgeführt jeweils dreimal 0,1 g) entnommen und mit 6 mL konz. Salpetersäure sowie 1 mL konz. Wasserstoffperoxid am Mikrowellenaufschlusssystem *turboWAVE (MLS)* aufgeschlossen. Als Temperaturprogramm wurde eine Temperaturerhöhung auf 70 °C in 5 min, dann in weiteren 15 min auf 200 °C und schließlich in 5 min auf 240 °C, bei welcher die Lösungen für weitere 50 min gehalten wurden, genutzt. Die Lösungen wurden im Anschluss auf 30 g verdünnt. Die weitere Verdünnung zum Herstellen der Messlösungen richtete sich nach dem jeweils genutzten Kalibrationsbereich. Hierfür galt:

- Fe₂O₃ Mikropartikel im Lack (Schichtdickenabhängigkeit): Fe als 5-Punkt-Kalibration (14 – 22 mg/kg)
- Fe₂O₃ Mikropartikel im Lack (Konzentrationsabhängigkeit) und Fe₃O₄ Mikropartikel im Lack: Fe als 5-Punkt-Kalibration (2 – 20 mg/kg)
- Eisen(II)-sulfide im Lack: Fe als 5-Punkt-Kalibration (3 – 11 mg/kg)

Eine Matrixanpassung der Standardlösungen konnte in diesen Fällen leicht durch direktes Ansetzen der Standards in verdünnter Salpetersäure ($\omega_{\text{rel}}(\text{HNO}_3) = 2,5\%$) erreicht werden.

Gemessen wurden am ICP-OES *Spectro ARCOS (Spectro Analytical Instruments)* die Linien Fe 238.204 nm, 239.562 nm, 259.941 nm und 275.573 nm und die Auswertung der Ergebnisse fand analog zu den anorganischen Verbindungen sowie Eisenkomplexen mit organischen Liganden statt (nach DIN 38402-51 [181], DIN 32645 [182], Ausreißer-Test nach GRUBBS [70], Mittelwertbildung der Linien, erneuter GRUBBS-Test zwischen den Einzelbestimmungen, abschließende Mittelwertbildung für die Endergebnisse). Die statistischen Kenngrößen ausgewählter Kalibrationen, Elemente und Linien sind im Anhang dargestellt (Tab. A8).

3.4 XAFS-Spektroskopie

In der Arbeit wurde schwerpunktmäßig mit dem in Kap. 2.1.6 und in SCHELSIGER et al. 2015 [28], PRAETZ 2018 [30] und SCHLESIGER 2019 [27] ausführlich beschriebenen Labor-XAFS gearbeitet. In diesem Kapitel sollen nun noch einige weitere, die praktische Anwendung und explizite Durchführungsart im Rahmen dieser Forschungen betreffende Aspekte erläutert werden. Ferner konnten, wie in der Einleitung (Kap. 1) genannt, ausgewählte Reinstoffe und Realproben zum Vergleich und in Ergänzung mittels Synchrotron-XAFS-Spektroskopie gemessen werden.

3.4.1 Labor-XAFS-Spektroskopie

Für die praktischen Durchführungen von großer Relevanz war zunächst, dass vor der eigentlichen Probenmessung stets eine Dunkelstrommessung durchgeführt wurde, da das Gerät wie beschrieben eine CCD-Kamera als Detektor nutzt und demnach das Dunkelbild von jedem Probenspektrum abgezogen werden muss. Außerdem wurde in jedem Messdurchgang eine Eisenfolie (α -Eisen) mit $d = 4,5 \mu\text{m}$ als Referenzsubstanz mitgemessen, da mittels dieser auch die nötige Energieachsenkalibrierung des Gerätes vorgenommen und überprüft werden konnte. Ebenfalls wurden zur Kontrolle, sofern es nötig war (bei Normierungen nicht zwingend nötig), Blindproben der Referenzmaterial-/ Probenpräparationsmatrices (Klebefilm ohne Probe, reine Bindemittel-*Pellets* oder PET-Folie mit Klarlack) gemessen, um deren Absorption im Eisen-K-Kantenbereich zu bestimmen. Auch sei angemerkt, dass die jeweiligen Proben während des Messvorgangs in einer stetigen, senkrecht zur Dispersionsrichtung der Röntgenstrahlung ausgerichteten, einige Millimeter Strecke umfassenden Bewegung waren, um durch Probeninhomogenitäten verursachte auf der Detektionsfläche veränderte Intensitätsverteilungen zu minimieren (vgl. Kap. 3.3).

Zur Aufnahme der Spektren wurden sowohl die Multifunktionsoptik (HAPG auf Quarzglas mit $r = 150 \text{ mm}$ [27 - 28]) als auch die optimierte Optik (HAPG auf Quarzglas mit $r = 300 \text{ mm}$ [27]) verwendet, deren Unterschiede in den Auflösungsvermögen (bei Multifunktionsoptik $E/\Delta E = 2000$ und bei optimierter Optik $E/\Delta E = 4000$ [27]), simultan erfassbaren Energiebereichen (für Multifunktionsoptik $\Delta E_{\text{simultan}} \approx 400 \text{ eV}$, für optimierte Optik $\Delta E_{\text{simultan}} \approx 200 \text{ eV}$ [27]), S/N-Verhältnissen (besser bei Multifunktionsoptik), Photonenströmen (höher bei Multifunktionsoptik) sowie Messzeiten (kürzer bei Multifunktionsoptik) lagen.

Zur Umwandlung des mittels CCD-Kamera erhaltenen Bildes in ein Spektrum sei auf PRAETZ 2018 [30] und SCHLESIGER 2019 [27] verwiesen. Die erhaltenen Rohspektren wurden in den meisten Fällen wie in Kap. 2.1.3 beschrieben zur besseren Vergleichbarkeit mit Referenzspektren, Minimierung von Untergrundeinflüssen sowie zum Angleichen durch variierende Massenbelegungen unterschiedlicher Extinktionen normiert ($E_{\text{norm.}} \approx 0 - 1$ bzw. $\mu_{\text{norm.}} \approx 0 - 1$), wobei auf Exponentialfunktionen zum *Fitten* zurückgegriffen wurde [27]. Angemerkt sei außerdem, dass das Fitten und Normieren aller Probenpektren zur qualitativen Analyse sowie die in dieser Arbeit präsentierten Quantifizierungsergebnisse für Modellmischungen und Realproben in Form von Verhältnisquantifizierungen durch Linearkombinationen der normierten Spektren entweder mittels eines TU Berlin *in-house* Algorithmus basierend auf *Python* [204], welcher von Dr. Christopher Schlesiger entwickelt worden ist oder aber mit der Software *ATHENA* [205]

erfolgte. Teilweise wurden die Proben auch mit beiden Varianten quantifiziert und anschließend verglichen, wie es in PRAETZ 2018 [30] dargestellt ist.

Die Messungen am XAFS-Aufbau, die Umwandlungen der CCD-Bilder und das Fitten der Spektren sowie die Verhältnisquantifizierungen wurden ausschließlich von der TU Berlin (Dr. Christopher Schlesiger und Sebastian Praetz) durchgeführt.

3.4.2 Synchrotron-XAFS-Spektroskopie

Die Messungen der Synchrotron-XAFS-Spektroskopie fanden an der *Beamline ID21 (μ SR-XFM/ μ XAS Beamline ID21)* der European Synchrotron Radiation Facility (ESRF) in Grenoble (Frankreich) statt und wurden von Bernard Hesse und Hiram Castillo-Michel durchgeführt. Für die Messungen wurde ein Doppelkristall-Monochromator bestehend aus Si(111), sodass eine Auflösung im gemessenen Eisen-K-Kantenbereich von $E/\Delta E \approx 5000$ erreicht wurde, sowie die Fluoreszenz als Messmodus (SDD-Detektion der Fluoreszenzstrahlung und Photodioden-Detektion zur Detektion I_0 und I) verwendet. Betont sei, dass die *Beamline* auch mit einem Si(220)-Kristall als dispergierendes Element betrieben werden kann, wodurch nochmals deutlich höhere Auflösungen von $E/\Delta E > 10000$ möglich sind, allerdings wurde zur besseren Vergleichbarkeit mit den Labor-XAFS-Spektren gezielt nicht mit dem Si(220) gearbeitet. Gemessen wurde in einem Energiebereich von $E = 7,1 - 7,3$ keV mit einer Schrittweite von $\Delta E = 0,3$ eV, wobei zur Energieachsenkalibrierung eine Eisenfolie (α -Eisen) der Dicke $d = 7$ μ m genutzt wurde. Die Probenpräparation erfolgte für die Synchrotron-Messungen ausschließlich mittels Klebefilm-Methode und wurde vor Ort auf *Ultralen Film (Ultralen)* vorgenommen. [30], [206]

4 Experimentaltteil II - Experimentelles, Ergebnisse und Diskussion

Nachdem nun die methodischen Aspekte erläutert worden sind, sollen in diesem zweiten Kapitel des Experimentaltteils die explizit im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Methoden und erhaltenen Ergebnisse dargestellt, diskutiert und bewertet werden. Die Unterteilung des Kapitels erfolgt, wie in Experimentaltteil I bereits beschrieben, zweckmäßig anhand der zwei Teilbereiche der anorganischen Eisenverbindungen und Eisenkomplexe mit organischen Liganden. Dafür werden im Teil anorganische Eisenverbindungen zunächst die Ergebnisse der notwendigen umfassenden Charakterisierungen mittels Elementanalytik, Speziation (Ausnahme: MÖßBAUER-Spektroskopie, da diese Ergebnisse zur besseren Vergleichbarkeit in den XAFS-Kapiteln präsentiert werden) und Partikelgrößenbestimmung/ -überprüfung sowohl der Reinstoffe als auch der als Realproben genutzten Mineralien präsentiert. Daran anschließend folgen die direkt mit der Labor-XAFS-Spektroskopie verknüpften Ergebnisse. Hierbei erfolgt, um einen Vergleich der drei Präparationsmethoden zu ermöglichen, zunächst für die Reinstoffe eine weitere Unterteilung der Spektrenanalysen (Unterscheidbarkeit der Spektren, Informationsgehalt der Spektren, Vergleich mit Synchrotronmessungen sowie anderen Speziationsmethoden) anhand der Klebefilm-, *Pellet*- und Polymer-Methode. Während dies bei der Klebefilm- und *Pellet*-Methode bereits in Kap. 3 geschehen ist, soll nun auch hinsichtlich der Polymer-Methode eine genauere Beschreibung der explizit entwickelten bzw. angewendeten Vorschrift gegeben werden. Im Rahmen dessen erfolgen auch die Ergebnispräsentation der finalen Charakterisierungen der Polymer-Proben sowie die Darstellung der erhaltenen Ergebnisse im Feld des Konzentrations- und Schichtdickeneinflusses auf die Labor-XAFS-Spektren. Den Abschluss des Unterkapitels bilden die Untersuchungen einfacher Modellmischungen sowie der Realproben. Der Teil Eisenkomplexe mit organischen Liganden folgt im Wesentlichen dem gleichen Aufbau, allerdings sind den element-, speziations- und partikelgrößenanalytischen Charakterisierungen die entwickelten Synthesemethoden vorangestellt. Außerdem werden für die Eisen(II)-bzimpy-Komplexe zusätzlich die Ergebnisse einer Langzeitstabilitätsuntersuchung vorgestellt.

Grundsätzlich sei für dieses Kapitel hinsichtlich der Darstellung der Labor- und teilweise auch Synchrotron-XAFS-Ergebnisse noch einmal hervorgehoben, dass viele Aspekte bereits in den parallel zur Kooperation entstandenen Arbeiten SCHLESIGER et al. 2015 [28], PRAETZ 2018 [30] und SCHLESIGER 2019 [27] dargestellt sind. Im Wesentlichen lagen dieser Arbeit zwangsläufig dieselben Datensätze zur Analyse zur Verfügung, was vor allem in Bezug auf die beiden zuletzt genannten Quellen gilt.

4.1 Anorganische Eisenverbindungen

4.1.1 Charakterisierung der eisenhaltigen Reinstoffe

Eine erste Untersuchung und Identitätsüberprüfung der erworbenen Reinstoffe erfolgte in Form eines Abgleiches der makroskopischen Eigenschaften (speziell der Farben) mit der Literatur sowie den vom Hersteller angegebenen Produktspezifikationen. So ergab sich eine gute Übereinstimmung des grauen und ferromagnetischen Eisenpulvers, der roten Eisen(III)-oxid Mikropartikel, der braun-ockerfarbenen Eisen(III)-oxidhydroxid Nanopartikel, der schwarzen und deutlich ferrimagnetischen Eisen(II, III)-oxid Mikropartikel und Nanopartikel, des schwarzen (bis leicht grünlich oder messingfarbenen) Eisen(II)-sulfids und des grün-goldfarbenen Eisen(II)-disulfids mit diesen Spezifikationen sowie den in Kap. 2.3.1, 2.3.3 und 2.3.4 beschriebenen Literaturangaben. Somit konnte bereits an diesen ersten Beobachtungen die allgemeine Produktidentität soweit bestätigt werden. Hervorzuheben ist allerdings die von der für $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ typischen roten Erscheinung abweichende beobachtete braune Farbe der Eisen(III)-oxid Nanopartikel. In Kombination mit einem ergänzend hierzu vorliegendem Ferrimagnetismus konnten so bereits deutliche Hinweise darauf erhalten werden, dass es sich bei den Nanopartikeln im Gegensatz zu den Mikropartikeln um die γ -Modifikation, sprich $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ handelt und somit eine Vergleichbarkeit (vor allem im XANES) zwischen diesen beiden Substanzen nur eingeschränkt möglich ist.

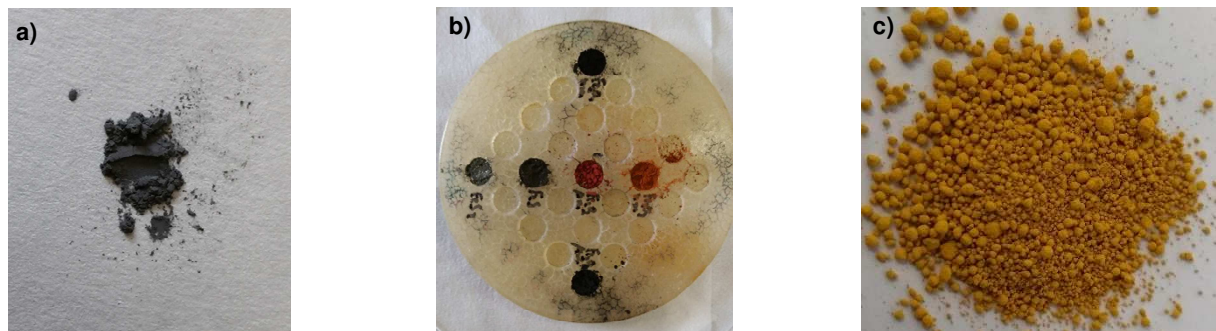


Abb. 35: Ersteinschätzungen der erworbenen anorganischen Eisenverbindungen anhand der Farben – a) Eisenpulver, b) mittig von links nach rechts: Eisen(II)-disulfid, Eisen(II)-sulfid, Eisen(III)-oxid Mikropartikel, Eisen(III)-oxid Nanopartikel (deutlich von den Mikropartikeln abweichende Farbe, braun); oben: Eisen(II, III)-oxid Nanopartikel, unten: Eisen(II, III)-oxid Mikropartikel, c) Eisen(III)-oxidhydroxid Nanopartikel.

Zur weiterführenden Charakterisierung im Bereich der Elementanalytik wurde an allen Substanzen die μ -RFA für eine qualitative sowie eine erste approximierete (da FP-Methode, vgl. Kap. 3.1.2) quantitative Analyse angewendet. Tab. 13 stellt die durch Dreifachbestimmung (drei Messpunkte diagonal über die jeweilige Probe verteilt) erhaltenen qualitativen und quantitativen Ergebnisse im Überblick dar. Die bestimmten Elemente der oxidisch-hydroxidischen

Eisenverbindungen sind als die jeweiligen Elementoxide angegeben, um das Vorliegen von Sauerstoff trotz der Nichtnachweisbarkeit (im Falle des verwendeten Gerätes) oder problematischen Nachweisbarkeit dieses Elements im Rahmen der klassischen RFA (leichte Elemente mit $Z < 15$ haben sehr geringe Fluoreszenzausbeuten) in der FP-Quantifizierung/ Verhältnisquantifizierung zu berücksichtigen. Die dazugehörigen Spektren sind für jeweils einen der drei gemessenen Punkte im Anhang zu finden (Graph. A1).

Tab. 13: μ -RFA-Ergebnisse zur qualitativen und approximiert quantitativen Elementanalytik der Reinstoffe. Die Messwerte stellen aus den drei Punktmessungen erhaltene Mittelwerte und die dazugehörigen Fehler die Standardabweichungen dar. Die quantitativen Ergebnisse der sulfidischen Eisenverbindungen sind mit * gekennzeichnet, da der zugrundeliegende Algorithmus der verwendeten FP-Methode für Sulfide nicht gut geeignet ist und die erhaltenen Werte stetig stark von Erwartungswerten abweichen (vgl. z.B. Motz 2014 [180]). Demnach enthalten die Messwerte der Sulfide nahezu ausschließlich qualitative Informationen.

Stoff	$\omega_{\text{rel}}(\text{Fe}_2\text{O}_3) / \%$	$\omega_{\text{rel}}(\text{MnO}) / \%$	$\omega_{\text{rel}}(\text{Al}_2\text{O}_3) / \%$
Eisen(III)-oxid (Mikropartikel)	$99,5 \pm 0,01$	$0,45 \pm 0,01$	nicht nachgewiesen
Eisen(III)-oxid (Nanopartikel)	100	nicht nachgewiesen	nicht nachgewiesen
Eisen(III)-oxidhydroxid (Nanopartikel)	100	nicht nachgewiesen	nicht nachgewiesen
Eisen(II, III)-oxid (Mikropartikel)	$97,23 \pm 0,42$	$0,58 \pm 0,01$	$2,17 \pm 0,41$
Eisen(II, III)-oxid (Nanopartikel)	$99,61 \pm 0,01$	$0,39 \pm 0,01$	nicht nachgewiesen
Stoff	$\omega_{\text{rel}}(\text{Fe}) / \%$	$\omega_{\text{rel}}(\text{S}) / \%$	
Eisen	100	k. A.	
Eisen(II)-sulfid C1	$47,84 \pm 1,54^*$	$52,16 \pm 1,54^*$	
Eisen(II)-sulfid C2	$47,23 \pm 1,5^*$	$52,27 \pm 1,48^*$	
Eisen(II)-disulfid C1	$34,11 \pm 1,83^*$	$65,89 \pm 1,83^*$	
Eisen(II)-disulfid C2	$32,92 \pm 4,02^*$	$66,78 \pm 4,05^*$	

Aus den Ergebnissen der oxidisch-hydroxidischen Eisenverbindungen ist ersichtlich, dass in allen Fällen erwartungsgemäß Eisen als Hauptkomponente gefunden wurde. Allerdings gilt es hervorzuheben, dass auch Neben-/ Spurenbestandteile in Form des Mangan sowie teilweise Aluminium für einige der Reinstoffe gefunden werden konnten. Dies gilt in besonders ausgeprägter Weise für die Eisen(II, III)-oxid Mikropartikel, die anhand der RFA-Ergebnisse im Einklang mit der Herstellerspezifikation den geringsten Reinheitsgrad der erworbenen Reinstoffe aufweisen. Die Eisen(III)-oxid sowie Eisen(III)-oxidhydroxid Nanopartikel weisen hingegen, innerhalb der allgemeinen Nachweisgrenzen der RFA (mittlerer bis oberer mg/kg-Bereich, in einigen Fällen auch etwas darunter [7 - 8]) eine hohe Reinheit auf. Hinsichtlich der Sulfide wurden Eisen und Schwefel im Einklang mit den Erwartungen als Hauptkomponenten gefunden. Die in Tab. 13 angegebenen quantitativen Werte entsprechen allerdings nicht den Theorie- oder Erwartungswerten der beiden Verbindungen. Dies ist allerdings in diesem Falle kein Hinweis auf geringe Reinheiten oder gar Nichtidentitäten der beiden Stoffe, sondern resultiert aus dem für die FP-Quantifizierung genutzten Algorithmus, da sich dieser bereits in vergangenen Arbeiten (z.B. MOTZ 2014 [180]) als für Sulfide nur eingeschränkt geeignet erwiesen hatte. Demnach sind die Ergebnisse für das FeS und FeS₂ in erster Linie rein qualitativ zu betrachten. Allerdings zeichnet sich der aus der Stöchiometrie folgende verminderte Eisen- und erhöhte Schwefelgehalt im Falle des Disulfids im Vergleich zum Sulfid auch in den ansonsten sehr ungenauen Werten ab, was somit wieder Hinweise auf die Produktidentitäten gibt.

Zur detaillierten Elementanalyse wurden die anorganischen Eisenverbindungen nach einem Aufschluss der ICP-OES unterzogen. Hierbei erfolgte in erster Linie eine Quantifizierung des Eisengehalts und somit (unter der Annahme, dass alles gefundene Eisen in der jeweiligen Spezies vorliegt) indirekt eine genauere Reinheitsüberprüfung. Dies war deshalb von besonderem Stellenwert, da die jeweiligen genauen Eisengehalte sowie die Massenanteile der Eisenspezies (also im Falle der Reinstoffe die Reinheit) allgemein für die Labor-XAFS-Spektroskopie zur Sicherstellung der Identität der gemessenen Substanzen (die Reinstoffe sollten ja als Referenzmaterialien dienen) relevant sind. Außerdem dienten Eisengehalt und Speziesgehalt als notwendige Grundlagen für eine genauere Abschätzung der Massenbelegungen Q in den Probenpräparationen bzw. vor allem in der *Pellet*-Methode sowie der Polymer-Methode auf Basis der UV-strahlenhärtenden Lacke, da in beiden Methoden aufgrund einer Probeneinwaage eine genauere Einstellung der Massenbelegung möglich ist (vgl. Kap. 3.3 bzw. explizit Kap. 3.3.2 und 3.3.3). Die mittels OES bestimmten Eisengehalte sind in Tab. 14 im Vergleich zu Theoriewerten (unter der Annahme der reinen Substanzen) sowie Herstellerangaben dargestellt.

Tab. 14: ICP-OES-Ergebnisse zur Bestimmung des Eisengehalts der Reinstoffe – Die ermittelte Werte sind im Vergleich zu theoretischen Werten (Annahme der jeweils reinen Verbindung) sowie Herstellerangaben dargestellt. In den Fällen, in denen der Hersteller keine explizite Angabe zum Eisengehalt trifft, wurden die Werte aus Berücksichtigung der allgemeinen Reinheitsangaben der Verbindungen ermittelt; diese sind mit * gekennzeichnet, da sie nur indirekt den Herstellerangaben entsprechen. Die angegebenen Fehler der gemessenen Werte wurden aus den nach DIN 38402-51 [181] ermittelten Vertrauensbereichen durch Fehlerfortpflanzung erhalten. Die Werte für die Fe₂O₃ Mikro- und Nanopartikel sowie die der Fe₃O₄ Mikro- und Nanopartikel sind ähnlich in der zu dieser Arbeit gehörenden Masterarbeit GOTTSCHALK 2016 [31] genannt, da dieselbe Messreihe genutzt wurde.

Stoff	$\omega_{\text{rel}}(\text{Fe}) / \%$	$\omega_{\text{rel}}(\text{Fe}), \text{theoret.} / \%$	$\omega_{\text{rel}}(\text{Fe}), \text{Hersteller} / \%$
Eisen	101,04 ± 2,32 (~ 100)	100	≥ 99,5 [173]
Eisen(III)-oxid (Mikropartikel)	68,16 ± 1,34	69,95	69,2 – 71,3 [174]
Eisen(III)-oxid (Nanopartikel)	66,98 ± 1,33 getrocknet: 68,71 ± 1,89	69,95	68,2 – 71,7 [175]
Eisen(III)- oxidhydroxid (Nanopartikel)	62,49 ± 1,40	62,85	k. A.
Eisen(II, III)-oxid (Mikropartikel)	68,25 ± 1,37	72,36	68,0 – 76,7 [176]
Eisen(II, III)-oxid (Nanopartikel)	69,46 ± 1,39	72,36	70,19*
Eisen(II)-sulfid C1	62,69 ± 1,20	63,53	63,47*
Eisen(II)-sulfid C2	64,99 ± 1,14	63,53	63,68 [178]
Eisen(II)-disulfid C1	44,96 ± 0,87	46,55	46,46*
Eisen(II)-disulfid C2	45,81 ± 0,99	46,55	46,46*

Für die meisten Fälle ist ersichtlich, dass die ermittelten Eisengehalte unter Berücksichtigung der erhaltenen Fehler in sehr guter Übereinstimmung mit den Herstellerspezifikationen bzw. im Falle der sehr reinen Verbindungen auch mit den Theoriewerten stehen. Auffällig und erwähnenswert sind nur zum einen die Eisen(III)-oxid Nanopartikel, die einen bei direkter Verwendung tendenziell etwas zu geringen Eisenmassenanteil zeigten, was allerdings durch eine

einfache Trocknung im Trockenschrank (über Nacht bei 56 °C) ausgeglichen werden konnte. Dies lieferte also die Information, dass die Nanopartikel leicht und vor allem schnell an der Luft Feuchtigkeit aufnehmen und demnach auch für die XAFS-Spektroskopie getrocknet und bis zum Zeitpunkt der Präparation und Messung unter Schutzgas gelagert wurden. Zum anderen kann die Charge 1 des Eisendisulfids erwähnt werden, für die ebenfalls und selbst unter Berücksichtigung des Fehlers eine etwas zu geringe Konzentration des Eisens gefunden wurde und die demnach eine niedrigere Reinheit als vom Hersteller angegeben aufweist. Tab. 15 zeigt in Ergänzung und hinsichtlich der Aussagen im Einklang mit Tab. 14 die aus den gemessenen Eisengehalten ermittelten Konzentrationen der jeweiligen Eisenverbindungen (unter der vereinfachten Annahme, dass alles Eisen nur in der jeweiligen Spezies vorliegt); diese Werte wurden auch für die Präparationsabschätzungen (Massenbelegung Q) genutzt.

Tab. 15: Aus den ICP-OES-Ergebnissen ermittelte Speziesreinheit der anorganischen Eisenverbindungen im Vergleich zu den Herstellerangaben – Die Speziesmassenanteile mit Fehlern wurden aus den Eisengehalten unter der Annahme, dass alles Eisen in der jeweiligen Spezies vorliegt, ermittelt.

Stoff	Ermittelte Reinheit als $\omega_{\text{rel}}(\text{Eisenspezies}) / \%$	Herstellerangabe Reinheit als $\omega_{\text{rel}}(\text{Eisenspezies}) / \%$
Eisen	~100	≥ 99,5 [173]
Eisen(III)-oxid (Mikropartikel)	97,45 ± 1,92	≥ 99 [174]
Eisen(III)-oxid (Nanopartikel)	98,23 ± 2,70	k. A.
Eisen(III)-oxidhydroxid (Nanopartikel)	99,42 ± 2,23	k. A.
Eisen(II, III)-oxid (Mikropartikel)	94,32 ± 1,89	95 [176]
Eisen(II, III)-oxid (Nanopartikel)	95,99 ± 1,92	97 [177]
Eisen(II)-sulfid	C1: 98,68 ± 1,89 C2: ~100	99,9 [178]
Eisen(II)-disulfid	C1: 96,59 ± 1,87 C2: 98,41 ± 2,13	99,8 [179]

Zusätzlich wurden, wie in Kap. 3.1.2 ausführlich erläutert und begründet, bei einem Großteil der anorganischen Reinstoffe ausgewählte Spurenelemente, nämlich die Eisenmetalle Cobalt und Nickel sowie zusätzlich Aluminium, Chrom und Mangan (da es in der μ -RFA bei einigen Stoffen qualitativ nachgewiesen werden konnte), im Rahmen der ICP-OES-Analysen mit bestimmt. Tab. 16 zeigt die ermittelten Spurenelementgehalte im Überblick.

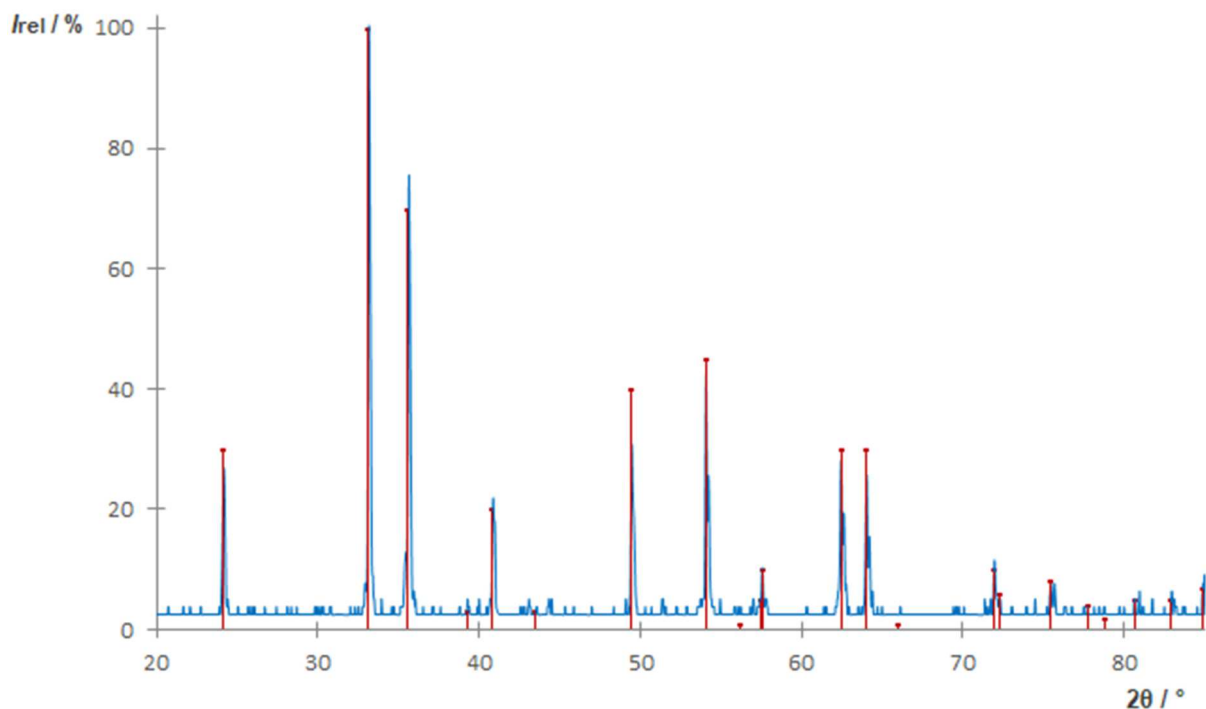
Tab. 16: ICP-OES-Ergebnisse zur Bestimmung der Gehalte ausgewählter (zur Begründung vgl. Kap. 3.1.2) Spurenelemente - Die angegebenen Fehler der gemessenen Werte wurden aus den nach DIN 38402-51 [181] ermittelten Vertrauensbereichen durch Fehlerfortpflanzung erhalten. Die Werte für die Fe_2O_3 Mikro- und Nanopartikel sowie die der Fe_3O_4 Mikro- und Nanopartikel sind ähnlich in der zu dieser Arbeit gehörenden Masterarbeit GOTTSCHALK 2016 [31] genannt, da dieselbe Messreihe genutzt wurde. Hinsichtlich der verfahrensspezifischen Nachweisgrenzen, die nach DIN 32645 [182] ermittelt wurden, kann verallgemeinert gesagt werden, dass diese innerhalb der Messlösungen, aufgrund der genutzten niedrig konzentrierten Kalibrationen, für alle Spurenelemente in den Bereichen der allgemein für ICP-OES als theoretische Nachweisgrenzen angegebenen Bereichen (unterer $\mu\text{g}/\text{kg}$ -Bereich) lagen.

Stoff	$\omega(\text{Co}) /$ mg/kg	$\omega(\text{Ni}) /$ mg/kg	$\omega(\text{Al}) /$ mg/kg	$\omega(\text{Cr}) /$ mg/kg	$\omega(\text{Mn}) /$ mg/kg
Eisen(III)-oxid (Mikropartikel)	$21,48 \pm 2,01$	$60,31 \pm 7,11$	< NWG	< NWG	$1769,7 \pm 32,2$
Eisen(III)-oxid (Nanopartikel)	$11,69 \pm 2,04$	$45,92 \pm 7,22$	< NWG	< NWG	$67,05 \pm 5,88$
Eisen(II, III)-oxid (Mikropartikel)	$16,61 \pm 2,10$	$26,94 \pm 7,81$	$2515,68 \pm 68,54$	< NWG	$2186,8 \pm 41,4$
Eisen(II, III)-oxid (Nanopartikel)	$18,80 \pm 2,10$	$33,91 \pm 7,75$	< NWG	< NWG	$769,4 \pm 9,53$
Eisen(II)-sulfid C1	< NWG	$29,25 \pm 3,26$	< NWG	$148,81 \pm 7,94$	$65,17 \pm 4,24$
Eisen(II)-disulfid C1	$80,42 \pm 1,20$	< NWG	< NWG	nachgewiesen	< NWG

Die erhaltenen Ergebnisse bestätigen im Wesentlichen die bereits im Rahmen der Eisenquantifizierungen getroffenen Aussagen zur Reinheit der Substanzen. Die Gehalte der berücksichtigten Spurenelemente liegen in fast allen Fällen (wichtige Ausnahme: Mangan) sowie nahezu allen Proben im zweistelligen mg/kg-Bereich und können demnach im Hinblick auf die Verwendung der Eisenverbindungen als Referenzsubstanzen in der XAFS-Spektroskopie und möglichen starken Beeinflussungen der Spektren als sehr gering und vernachlässigbar

bezeichnet werden. Als wichtige Ausnahme können die Eisen(II, III)-oxid Mikropartikel gesehen werden, da hier im Einklang mit den zuvor durchgeführten μ -RFA-Analysen (s. Tab. 13) deutlich erhöhte Mangan- und Aluminiummassenanteile gefunden wurden. Mit ca. 2200 mg/kg Mangan und 2500 mg/kg Aluminium sind diese ggf. als nicht zu vernachlässigen anzusehen und bei der Verwendung der Fe_3O_4 -Mikropartikel in der Labor-XAFS sind mögliche Matrixeinflüsse durch die beiden Elemente zu bedenken. In verringerter Art und Weise könnte eine solche Berücksichtigung auch im Falle der Fe_2O_3 Mikropartikel Sinn ergeben, denn auch hier wurde zumindest für das Mangan mit $\omega_{\text{rel}}(\text{Mn}) \approx 1800$ mg/kg eine erhöhte Konzentration ermittelt.

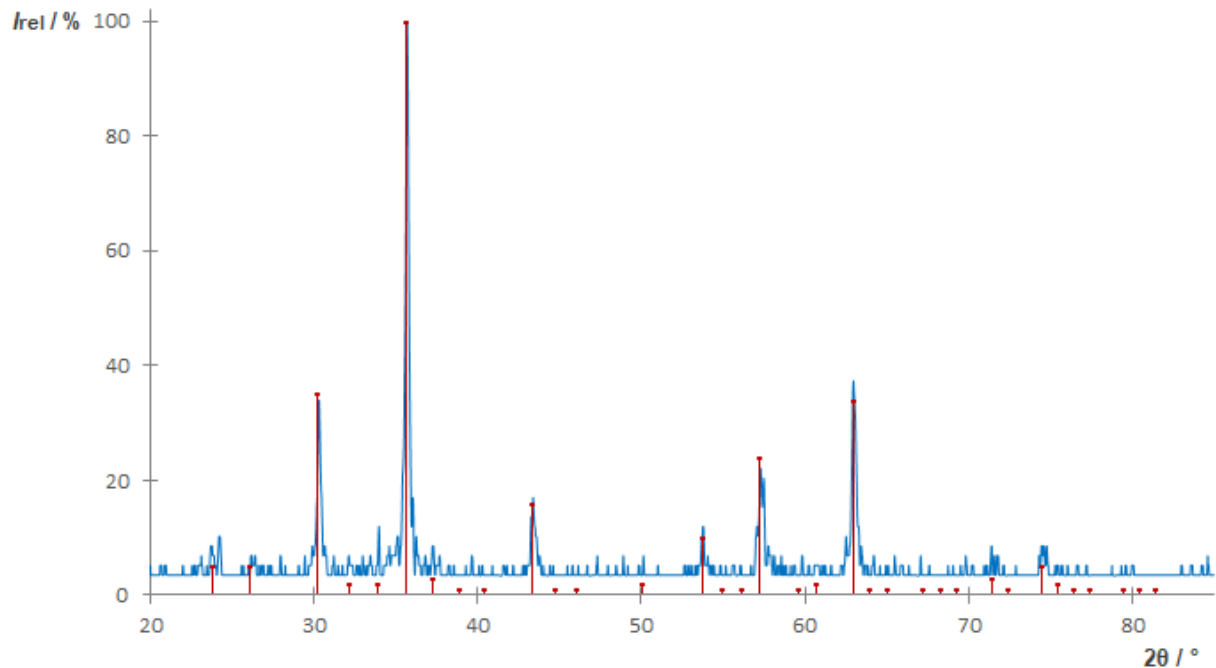
Im Rahmen der Sepziationsanalysen wurde auf alle Reinstoffe die Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD) angewendet. Exemplarisch sind in Graph. 1 und 2 die erhaltenen Diffraktogramme der Eisen(III)-oxid Mikropartikel, die im Rahmen der Labor-XAFS-Untersuchungen wie bereits mehrfach erwähnt eine besonders wichtige Stellung hatten, sowie der Nanopartikel jeweils im Vergleich zu Referenzdiffraktogrammen dargestellt (die übrigen Diffraktogramme befinden sich im Anhang, Graph. A3 – A8).



Graph. 1: Pulverdiffraktogramm der Eisen(III)-oxid Mikropartikel – Aufgetragen ist die relative Intensität in Abhängigkeit vom Beugungswinkel 2θ , das Diffraktogramm der Eisen(III)-oxid Mikropartikel (blau) ist im Vergleich zum Referenzdiffraktogramm des $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ bzw. Hämatit (PDF: [33-664]) (rot) dargestellt.

Grundsätzlich und wie anhand der Untersuchung der Fe_2O_3 Mikropartikel in Graph. 1 beispielhaft zu sehen, konnten die Identitäten und hohen Reinheitsgrade (innerhalb der

Nachweisgrenzen der XRD) der verwendeten anorganischen Eisenverbindungen erneut bestätigt werden, da sich alle gemessenen Reflexe in Lage und Intensität bzw. Intensitätsverhältnissen vollständig und sehr gut mithilfe der dazugehörigen Referenzdiffraktogramme erklären lassen. Allerdings sei das XRD der Fe_2O_3 Nanopartikel in Graph. 2 relativierend hervorgehoben.



Graph. 2: Pulverdiffraktogramm der Eisen(III)-oxid Nanopartikel – Aufgetragen ist die relative Intensität in Abhängigkeit vom Beugungswinkel 2θ , das Diffraktogramm der Eisen(III)-oxid Nanopartikel ist im Vergleich zur Referenz $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ bzw. Maghemit (PDF: [39-1346]) (rot) dargestellt. Zum direkten Vergleich der Reflexlagen der α -Modifikation sei auf Graph. 1 verwiesen.

So ist aus dem Diffraktogramm ersichtlich, dass es sich im Falle der Eisen(III)-oxid Nanopartikel nicht wie bei den Mikropartikeln um $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ sondern um das $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ handelt, was bereits anhand der ersten Untersuchung der makroskopischen Eigenschaften (Farbe und Magnetismus, s. o.) vermutet wurde. Dies ist hinsichtlich der Labor-XAFS-Untersuchungen ein sehr wichtiges Ergebnis, denn die beiden Modifikationen weisen zwei völlig verschiedene Festkörperstrukturen auf ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$: Korund-Typ, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$: Defektspinellstruktur, vgl. Kap. 2.3.3) und sind demnach streng genommen unterschiedliche Eisenspezies, wenn auch in beiden Fällen Eisen(III) durch Sauerstoff koordiniert wird. Demnach ist die Vergleichbarkeit zwischen den Mikro- und Nanopartikeln hinsichtlich der XAFS-Spektren nur noch eingeschränkt gegeben. Diese Sachlage limitierte in der Durchführung die ursprünglich geplante Verwendung der Fe_2O_3 Mikro- und Nanopartikel zur Untersuchung des Partikelgrößeneinflusses auf die Labor-XAFS-Spektren stark, sodass schlussendlich nur noch das Fe_3O_4 -System für diese Experimente genutzt werden konnte.

Abschließend wurden die Reinstoffe der anorganischen Eisenverbindungen mittels Lichtmikroskopie und in Einzelfällen Rasterelektronenmikroskopie (REM) hinsichtlich ihrer Partikelgrößen auf Basis der anhand der $1/\mu$ -Regel erhaltenen optimalen maximalen Grenzpartikelgrößen (vgl. Kap. 3.1.4) überprüft. Exemplarisch sind in Abb. 36 lichtmikroskopische und elektronenmikroskopische Bilder der Eisen(III)-oxid Mikropartikel, des Eisen(II)-sulfids (C2) und Eisen(II)-disulfids (C2) dargestellt. Für die Aufnahmen der anderen Stoffe sei auf den Anhang (Abb. A1) verwiesen. Zusammengefasst kann für das Eisenpulver und die oxidisch-hydroxidischen Eisenverbindungen gesagt werden, dass die in Kap. 3.1.4 auf Basis der NIST-Datenbank [65] bestimmten Grenzpartikelgrößen ($d_{\text{Fe}} < \sim 3 \mu\text{m}$, $d_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$, $d_{\text{FeO}(\text{OH})}$ und $d_{\text{Fe}_3\text{O}_4} < \sim 7 \mu\text{m}$) im Schnitt nicht überschritten wurden. Dennoch wurden die Eisen(II, III)-oxid Mikro- und Nanopartikel vor den jeweiligen XAFS-Präparation leicht gemörsert, da hier in der Lichtmikroskopie (vor allem nach mehrmaligem Öffnen der Vorratsgefäße) das Auftreten von größeren Agglomeraten beobachtet wurde.

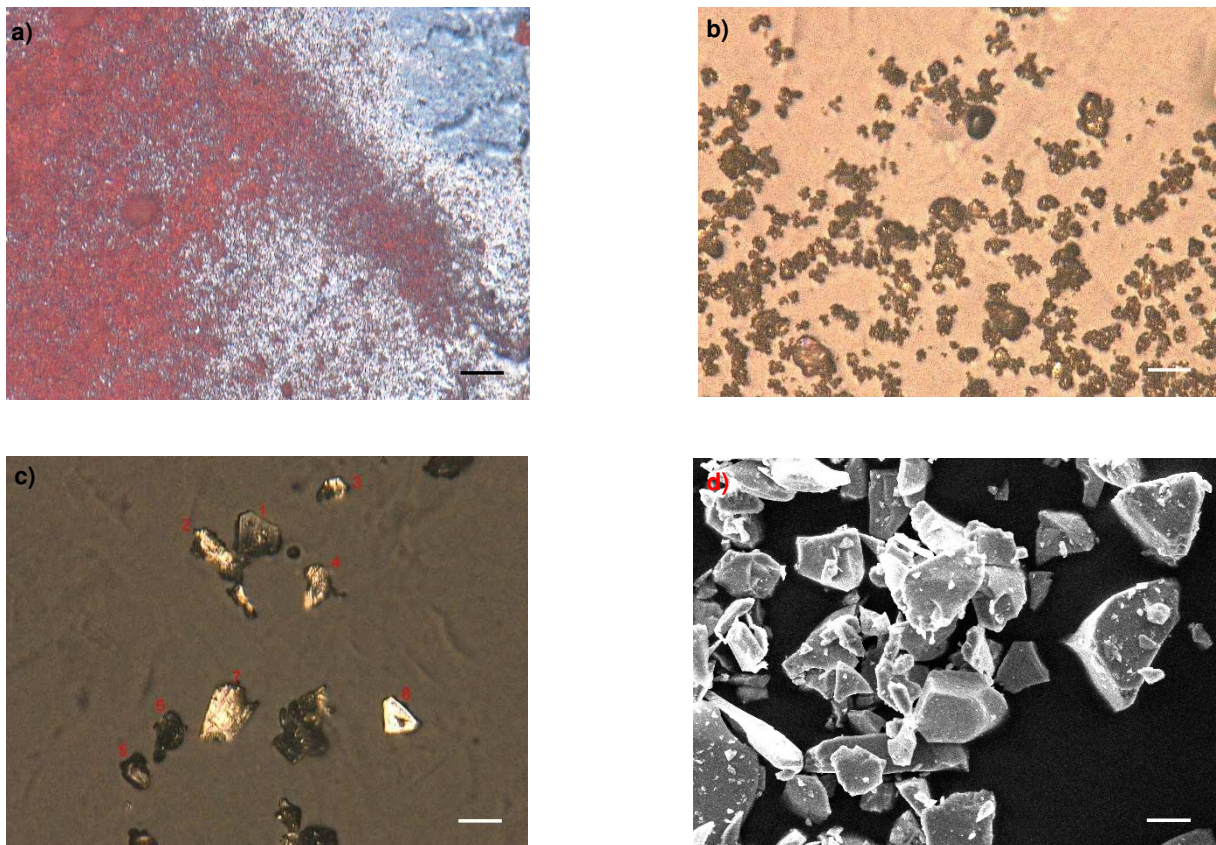
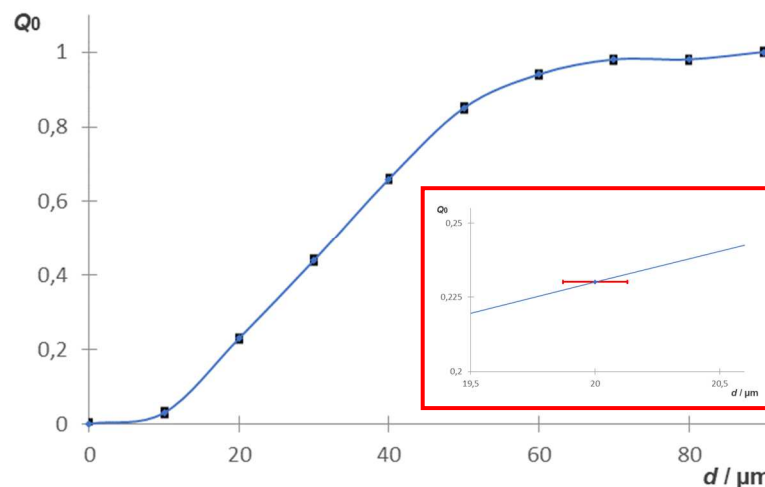


Abb. 36: Licht- und Rasterelektronenmikroskopie zur Überprüfung der Partikelgrößen der Reinstoffe – a) Lichtmikroskopie der Fe_2O_3 Mikropartikel bei 1000-facher Vergrößerung (Skala in schwarz, $d = 25 \mu\text{m}$), b) Lichtmikroskopie des FeS (C2) bei 1000-facher Vergrößerung (Skala in weiß, $d = 25 \mu\text{m}$), c) Lichtmikroskopie des FeS_2 (C2) bei 1000-facher Vergrößerung (Skala in weiß, $d = 25 \mu\text{m}$), das Bild war Teil der Bildserie, die zur Partikelgrößenbestimmung verwendet wurden (gemessene Partikel sind mit roten Zahlen markiert), d) REM-Aufnahme ($U = 25 \text{ kV}$, SE-Detektion) des FeS_2 (C2) bei 550-facher Vergrößerung (Skala in weiß, $d = 20 \mu\text{m}$).

Bei den Eisensulfiden hingegen ergab sich, wie in Abb. 36b – d erkennbar ist, ein völlig anderes Bild. Das Eisen(II)-sulfid und vor allem das -disulfid weisen große Mengen an Partikeln auf, deren Größen deutlich über dem ermittelten Grenzwert der Absorptionslänge $1/\mu$ (d_{FeS} und $d_{\text{FeS}_2} < \sim 8 \mu\text{m}$) liegen. So wurden z.B. für das FeS_2 Partikelgrößenverteilungen (als Anzahlverteilungen) nach der in Kap. 3.1.4 beschriebenen Methode auf Basis von DIN ISO 9276-1 [183], DIN ISO 9276-2 [184] und DIN ISO 9276-6 [185] erstellt. Graph. 3 zeigt die erhaltene Verteilung der Eisendisulfid-Charge 2 als Anzahlverteilungssumme $Q_0(d)$. Erkennbar ist, dass der größte Teil der ausgewerteten Partikel ($N = 100$), repräsentiert durch eine größere Steigung der Funktion, erst bei Partikelgrößen von $d > 10 \mu\text{m}$ einzuordnen ist. Als Mittelwert wurden Partikelgrößen von $d_{\text{mittel}} \approx 34 \mu\text{m}$ als arithmetisches Mittel bei Annahme der Größenverteilung als Normalverteilung und $d_{\text{mittel}} \approx 30 \mu\text{m}$ als geometrisches Mittel bei der realistischeren Annahme der Größenverteilung als log-Normalverteilung [184] erhalten. Allerdings muss berücksichtigt werden, dass die Erstellung von Anzahlverteilungsbildern stark subjektiv beeinflusst ist, da die Auswertung manuell durch Ausmessen (sowie auch Auswählen und Selektieren auswertbarer Partikel) erfolgte. Dazu kommt die deutliche Abweichung der FeS_2 -Partikel-/ Kristallmorphologie von der für die optimale Bestimmung einer Anzahlverteilung nötigen ideal sphärischen Form, was anhand der Licht- und Elektronenmikroskopie direkt erkennbar ist (vgl. Abb. 36c und d). Somit konnte keine einheitliche Partikelgröße ausgemessen werden, wenn auch zumindest stets einheitlich der größte Durchmesser gewählt wurde und die ermittelten Verteilungen sind nur eingeschränkt repräsentativ für die Probe. Aus diesen Gründen wurde darauf verzichtet weitere Partikelgrößenanalysen (z.B. mittels REM) an den Sulfiden durchzuführen. Allerdings zeigen die Ergebnisse die vor den XAFS-Messungen und -Präparationen nötige weitere Zerkleinerung beider Stoffe, die durch intensives Mörsern (unter Argon-Dusche zum Schutz des Eisen(II) vor Oxidation) in der Arbeit erreicht wurde.



Graph. 3: Partikelgrößenverteilung des FeS_2 (C2) als Anzahlverteilungssumme $Q_0(d)$ auf Basis lichtmikroskopischer Analysen – Die Fehler der Größen d (in schwarz) wurden durch Dreifachmessung eines Partikels und Bestimmung der Standardabweichung erhalten. Da diese mit $\sigma = 13 \mu\text{m}$ sehr klein ist, erfolgt die Vergrößerung in Form einer zusätzlichen Vergrößerung bei $d = 20 \mu\text{m}$ (roter Kasten, roter Fehlerbalken).

4.1.2 Charakterisierung der eisenhaltigen mineralischen Realproben

Die Eisenminerale, die nach den in Kap. 3.1.1 beschriebenen Kriterien (für jedes der wichtigsten Eisenminerale mindestens eine Probe, geeigneter Reinstoff stand als Referenzsubstanz zur Verfügung, möglichst reine Minerale) als Realproben für die vorliegende Arbeit ausgewählt worden sind, wurden zunächst anhand der in der Mineralogie bzw. Feldmineralogie üblichen makroskopischen Bestimmungsmethoden eingeordnet, sprich voridentifiziert. Eine sofortige Anwendung instrumenteller Speziationstechniken zur Unterstützung der Auswahl, also zur direkten Klärung der Frage, ob das „richtige“ Mineral (Spezies, Reinheit etc.) gewählt wurde, konnte an dieser Stelle noch nicht erfolgen, da für die Arbeit sowie die vorangegangene Masterarbeit (MOTZ 2014 [180]) eine Sammlung von mehreren hundert Mineralen, Erzen und Gesteinen durch kommerziellen oder kooperationsgebundenen Erwerb sowie eigene Exkursionen ins Feld aufgebaut wurde, deren Anzahl kontinuierlich wuchs. Eine Anwendung instrumenteller Verfahren auf jedes Exemplar wäre demnach im gegebenen Zeitrahmen nicht möglich gewesen. Aus diesem Grund erfolgte die erste Speziation und schlussendlich auch Auswahl bestimmter Exemplare in erster Instanz mithilfe der Feldbestimmungsmethoden. Wie bereits erwähnt, wurden die Minerale Hämatit (Brasilien), Goethit (Marokko), Magnetit Einkristalle und Magnetit (Mexiko) bereits in der Masterarbeit MOTZ 2014 [180] makroskopisch (sowie mittels XRD und μ -RFA) analysiert. Dennoch sollen auch diese Ergebnisse, da sie von großer Relevanz für diese Arbeit waren, auch noch einmal im Überblick dargestellt werden. Außerdem wurden einige der Analysen (und teilweise auch die Präparation in Form der Zerkleinerung) für die neuen Untersuchungen wiederholt, um Veränderungen der bereits zermahlenden Proben während der Lagerung auszuschließen und zusätzlich genügend Probenmaterial zur Verfügung zu haben. Zunächst werden nun die makroskopischen Bestimmungen für die ausgewählten Exemplare vorgestellt.

Hämatit (Brasilien):



Abb. 37: Hämatit (Brasilien).

Das Mineral lag als polykristalline Masse in Form von Stücken in Größenordnungen mehrerer Zentimeter bis hin zur Faustgröße vor. Die Massen zeigten eine steingraue Farbe mit leichtem Glanz und wiesen keinen Ferro- oder Ferrimagnetismus auf. Die Strichfarbe, die im Rahmen der notwendigen Zerkleinerungen beobachtet werden konnte, war rot bis rot-braun. Mit dem Taschenmesser war ein Ritzen nur schwach ausgeprägt möglich, sodass als MOHS-Härte 6 – 6,5 angegeben werden kann. Somit ergibt sich mit den in Kap. 2.3.3 beschriebenen Literaturangaben zum Hämatit eine gute Übereinstimmung. (vgl. MOTZ 2014 [180])

Goethit (Marokko):



Abb. 38: Goethit (Marokko).

Diese Probe lag in Analogie zum Hämatit (Brasilien) auch als polykristalline Masse in zentimetergroßen Stücken vor, war allerdings von niedrig-kugeliger Gestalt. Die Farbe war grau-schwarz (mit einer gelb-braunen Strichfarbe) und es konnte ein ausgeprägter metallischer Glanz beobachtet werden. Magnetismus war auch bei dieser Probe nicht vorhanden. Als MOHS-Härte wurde aufgrund kaum vorhandener Ritzbarkeit mit dem Taschenmesser 6 – 6,5 bestimmt. Die Probe steht insgesamt also in Übereinstimmung mit den Literaturangaben zum Goethit (Kap. 2.3.3) in der sog. Glaskopf-Varietät. (vgl. MOTZ [180], dort allerdings zunächst noch als Hämatit angenommen und dann auf Basis der Ergebnisse als Goethit identifiziert)

Magnetit Einkristalle:



Abb. 39: Magnetit EK.

Die Realprobe bestand aus grau-schwarzen (Strichfarbe schwarz), stark metallisch glänzenden, teilweise perfekt oktaedrischen Einkristallen mit Größen im Millimeter- bis Zentimeterbereich. Diese zeigten einen deutlichen Ferrimagnetismus und eine MOHS-Härte von 6 – 6,5 (mit dem Taschenmesser kaum ritzbar). Die Eigenschaften der Einkristalle sind demnach in sehr guter Übereinstimmung mit den Theorieangaben zum Magnetit (Kap. 2.3.3). (vgl. MOTZ 2014 [180] und GOTTSCHALK 2016 [31])

Magnetit (Mexiko):



Abb. 40: Magnetit (Mexiko).

Das Mineral wurde als polykristalline Massen (Stücke mehrere Zentimeter groß) von grauer, allerdings auch stellenweise roter Farbe (Strichfarbe grau-rot) mit nur schwach ausgeprägtem Metallglanz erhalten. Ferrimagnetismus konnte beobachtet werden, schien allerdings im Vergleich zu den Magnetit Einkristallen schwächer vorhanden zu sein. Als MOHS-Härte wurde aufgrund der eingeschränkten Taschenmesserritzbarkeit auch hier 6 – 6,5 bestimmt. So ist zwar deutlich in einigen Aspekten (grau, Magnetismus) eine Übereinstimmung mit den Literaturangaben zum Magnetit (Kap. 2.3.3) gegeben, allerdings vor allem aufgrund der roten Anteile in Farbe/ Strichfarbe und ohnehin gleicher Ritzhärte auch mit dem Hämatit. Somit deuten bereits die Bestimmungsmethoden auf ein Gemisch der beiden Mineralien hin. (vgl. MOTZ 2014 [180])

Pyrrhotin (Harz):



Abb. 41: Pyrrhotin (Harz).

Die Probe lag als polykristalline, braune Masse (Stücke im Zentimeterbereich) mit braun-gold-glänzenden kristallinen Anteilen vor, wobei eine schwarze Strichfarbe erhalten wurde. Die Anziehung durch einen Permanentmagneten war gegeben, im Vergleich zu den Magnetiten aber schwächer ausgeprägt. Die Aggregate waren mit dem Taschenmesser gut, mit dem Fingernagel aber nicht ritzbar. Dementsprechend kann als MOHS-Härte ein Bereich von 3 – 5 angegeben werden. Die Mineraleigenschaften stehen somit gut im Einklang mit den Literaturangaben zum Pyrrhotin (Kap. 2.3.4) und eine ggf. mögliche Verwechslung mit dem Pyrit ist ausgeschlossen.

Pyrit (Peru):



Abb. 42: Pyrit (Peru).

Diese Realprobe setzte sich aus goldfarbenen, millimetergroßen und teilweise kubischen, nicht ferrimagnetischen Kristalliten zusammen. Im Rahmen der Zerkleinerungsprozesse wurde ein grün-schwarzes Pulver, sprich eine grün-schwarze Strichfarbe erhalten. Die MOHS-Härte ließ sich aufgrund der sehr kleinen Kristalle nur schwer bestimmen. So wurden die größten Exemplare herausgesucht und es konnte beobachtet werden, dass sich diese mit dem Taschenmesser gerade noch ritzen ließen (teilweise zerbrachen sie aber auch), sodass hier zumindest genäherter eine Ritzhärte von 6 – 6,5 genannt werden kann. Die Eigenschaften der Probe stehen in Summe also vollständig in Übereinstimmung mit den theoretischen Angaben zum Pyrit (Kap. 2.3.4). Eine Verwechslung mit dem Markasit kann bereits anhand der Kristallmorphologie, Farbe und Strichfarbe gut ausgeschlossen werden.

Olivin (-sand):



Abb. 43: Olivinsand.

Der Sand setzte sich aus Kristalliten im Millimeter- bis Mikrometerbereich zusammen, die eine blasse (ggf. geringer Fayalit- bzw. Fe-Gehalt) grau-grüne Farbe zeigten, im gemahlenden Zustand (Strichfarbe) allerdings weiß waren. Eine Anziehung durch einen Permanentmagneten war nicht gegeben. Die MOHS-Härte kann mit 6 - 7 angegeben werden, da der Sand eine Glasplatte ritzte. Somit sind die Eigenschaften mit der Literatur zum Olivin (Kap. 2.3.5) im Einklang.

Im Anschluss an die Auswahl und makroskopischen Bestimmungen der Mineralien erfolgte eigentlich in der Durchführung die instrumentellanalytische Speziation in Form der XRD, allerdings sollen dennoch im Einklang mit der Charakterisierung der Reinstoffe zunächst die elementanalytischen Ergebnisse präsentiert werden. So sind in Tab. 17, 18 und 19 die Ergebnisse der an den bereits zermahlenden Mineralien (u.a. zum Ausschluss von möglichen Zirkoniumdioxid-Verunreinigungen durch Abrieb des für die oxidisch-hydroxidischen sowie silicatischen Mineralien genutzten Mahlwerkzeugs) durchgeführten qualitativen und approximiert (da FP-Methode) quantitativen Analysen mittels μ -RFA-Punktmessungen dargestellt. Für die oxidisch-hydroxidischen sowie silicatischen Proben erfolgt die Darstellung in Analogie zu den Reinstoffen als Elementoxide. Die Spektren jeweils eines Messpunktes finden sich im Anhang (Graph. A2).

Tab. 17: μ -RFA-Punktmessungen der oxidisch-hydroxidischen Eisenminerale zur Bestimmung der Eisen- und anderer, ausgewählter für Mineralien typischen Elementgehalte - Die Massenanteile sind bezogen auf die formalen Elementoxide angegeben. Die Quantifizierung erfolgte über FP-Methode und Dreifachmessung. Die angegebenen Fehler wurden durch Bestimmung der Standardabweichungen innerhalb der Dreifachmessungen erhalten. Messparameter: $U = 40$ kV, dtm: 30%, ltm: 250 s, 5000 cps, *spotsize*: 50 μ m. (vgl. Motz 2014 [180] und für die Magnetit Einkristalle zusätzlich GOTTSCHALK 2016 [31])

Mineral	$\omega_{\text{rel}}(\text{Fe}_2\text{O}_3) / \%$	$\omega_{\text{rel}}(\text{SiO}_2) / \%$	$\omega_{\text{rel}}(\text{Al}_2\text{O}_3) / \%$	$\omega_{\text{rel}}(\text{CaO}) / \%$
Hämatit (Brasilien)	$78,73 \pm 0,69$	$9,91 \pm 0,21$	$11,37 \pm 0,61$	nicht nachgewiesen
Goethit (Marokko)	$79,45 \pm 9,22$	$14,96 \pm 6,56$	$4,61 \pm 4,09$	nicht nachgewiesen
Magnetit (Einkrist.)	100	nicht nachgewiesen	nicht nachgewiesen	nicht nachgewiesen
Magnetit (Mexiko)	$75,42 \pm 13,81$	$18,15 \pm 10,45$	$5,87 \pm 2,94$	$0,54 \pm 0,48$

Innerhalb der RFA-Analysen der oxidisch-hydroxidischen Proben wurde wie erwartet Eisen als Hauptkomponente gefunden, während zusätzlich die für Mineralien typischen Begleitelemente Silicium, Aluminium und teilweise Calcium (Silicate, Alumosilicate als Gangarten o.ä.) nachgewiesen werden konnten. Als besonders herausragend sind die Magnetit Einkristalle zu nennen, die zumindest innerhalb der RFA-Nachweisgrenzen als rein bezeichnet werden können, da Eisen als „ Fe_2O_3 “ (real: Fe_3O_4) mit $\omega_{\text{rel}} = 100\%$ vorliegt.

Tab. 18: μ -RFA-Punktmessungen der sulfidischen Eisenminerale zur Bestimmung der Eisen- und anderer, ausgewählter für (sulfid.) Mineralien typischen Elementgehalte - Die Quantifizierung erfolgte über FP-Methode und Dreifachmessung. Die angegebenen Fehler wurden durch Bestimmung der Standardabweichungen innerhalb der Dreifachmessungen erhalten. Messparameter: $U = 40$ kV, dtm: 30%, ltm: 250 s, 5000 cps, *spotsize*: 50 μ m.

Mineral	$\omega_{\text{rel}}(\text{Fe}) / \%$	$\omega_{\text{rel}}(\text{S}) / \%$	$\omega_{\text{rel}}(\text{Si}) / \%$	$\omega_{\text{rel}}(\text{Ca}) / \%$	$\omega_{\text{rel}}(\text{Ni}) / \%$	$\omega_{\text{rel}}(\text{Mn}) / \%$	$\omega_{\text{rel}}(\text{Cu}) / \%$
Pyrrhotin (Harz)	41,65 \pm 0,70	47,03 \pm 1,22	9,28 \pm 0,62	0,68 \pm 0,11	0,33 \pm 0,03	0,30 \pm 0,08	0,32 \pm 0,03
Pyrit (Peru)	28,68 \pm 1,44	69,96 \pm 1,64	1,08 \pm 0,14	0,09 \pm 0,04	nicht nach- gewiesen	nicht nach- gewiesen	0,09 \pm 0,01

Hinsichtlich der quantitativen Angaben zu den Elementgehalten der beiden Sulfidminerale in Tab. 18 gelten die bereits in Kap. 4.1.1 genannten Einschränkungen aufgrund des genutzten FP-Algorithmus und die Angaben sind eher rein qualitativ zu betrachten. In beiden Proben liegen Eisen und Schwefel erwartungsgemäß als Hauptbestandteile vor und es konnten zusätzlich die für (alumo-)silicatische Gangarten typischen Begleitbestandteile Si oder auch Calcium nachgewiesen werden. Ferner liegen u.a. auch Nickel (im Pyrrhotin) sowie Kupfer (in beiden) vor, was aber im Einklang mit den in Kap. 2.3.4 genannten Aspekten der Mineralparagenesen (z.B. Chalkopyrit, sprich CuFeS_2 mit Pyrit) steht.

Tab. 19: μ -RFA-Punktmessungen des Olivinsands zur Bestimmung des Eisengehalts sowie des Gehalts an für Olivine typischen anderen Elementen – Die Quantifizierung erfolgte über FP-Methode und Dreifachmessung. Die angegebenen Fehler wurden durch Bestimmung der Standardabweichungen innerhalb der Dreifachmessung erhalten. Messparameter: $U = 40$ kV, dtm: 30%, ltm: 250 s, 5000 cps, *spotsize*: 50 μ m.

Metalloxid	$\omega_{\text{rel}} / \%$
Fe_2O_3	2,91 \pm 0,57
MgO	48,23 \pm 0,59
MnO	0,06 \pm 0,04
SiO_2	48,57 \pm 0,91
Cr_2O_3	0,10 \pm 0,02
Ni_2O_3	0,13 \pm 0,04

Die in Tab. 19 gezeigten RFA-Ergebnisse des Olivinsands haben für diese Arbeit einen größeren Stellenwert, da in diesem Falle aufgrund des zeitlichen Rahmens keine weitere Elementanalyse durch Aufschluss gefolgt von ICP-OES mehr stattfinden konnte. Das Vorliegen von Silicium als Hauptkomponente sowie Magnesium, Eisen und Mangan als weitere Haupt- oder Neben-/ Spurenelemente steht soweit vollständig im Einklang mit der Theorie Olivin als lückenlose Mischkristallreihe des Fayalits ($\text{Fe}_2[\text{SiO}_4]$), Forsterits ($\text{Mg}_2[\text{SiO}_4]$) und Tephroits ($\text{Mn}_2[\text{SiO}_4]$) aufzufassen (vgl. Kap. 2.3.5). Hervorzuheben im Hinblick auf die Verwendung als eisenhaltige Realprobe in der Labor-XAFS ist allerdings, dass der Eisengehalt des gewählten Olivins relativ niedrig liegt und es sich somit um eher Forsterit dominierte Exemplare handelt. Dieses Ergebnis steht im Einklang mit der bereits im Rahmen der makroskopischen Bestimmungen gemachten Beobachtung der eher hellen und blassen grünen Farbe. Im Rahmen der Vorbereitungen der jeweiligen Labor-XAFS-Messungen war dies eine wesentliche Information, da somit von sehr hohen theoretisch benötigten Massenbelegungen ausgegangen werden musste. Allerdings besteht bei der Verwendung erhöhter Probenmengen (oder aber der Stapelung mehrerer Klebfilm-Streifen), vor allem wenn die Zahl an Matrixbestandteilen wie in diesem Falle sehr hoch ist, gleichzeitig die Problematik der zunehmenden Gesamtabsorption und des Untergrundes. Eine andere Olivinprobe mit einem höheren Eisengehalt stand während dieser Arbeit nicht zur Verfügung.

Nach dem Aufschlussverfahren erfolgte zunächst wie bei den Reinstoffen mittels ICP-OES die genauere und für exaktere Reinheitsangaben sowie Abschätzungen in der XAFS-Probenpräparation nötige Quantifizierung des Eisengehalts. Ebenfalls identisch zu den Reinstoffen wurden parallel die Spurenelemente bestimmt. Allerdings wurde zusätzlich noch Calcium mitberücksichtigt, da dieses bereits in der RFA in einigen der gewählten Mineralien gefunden worden war. Auf eine Bestimmung des Siliciums wurde verzichtet, da der Silicat-Anteil im Rahmen des gewählten Aufschlussverfahrens mit Königswasser stets als unlöslicher Rückstand zurückblieb. Hier hätte auf einen Flusssäure-Aufschluss zurückgegriffen werden müssen, der zwar im Zeitrahmen der Arbeit noch exemplarisch erfolgreich getestet wurde (u.a. auch um den Olivin genauer untersuchen zu können), allerdings nicht mehr zur direkten Anwendung zur Elementanalytik der Minerale kam. Demnach muss bei den angegebenen Elementgehalten, vor allem beim Eisen, stets bedacht werden, dass ggf. noch geringe Mengen der Elemente als Silicate ungelöst zurückgeblieben sind und demnach die bestimmten Werte um kleinere Anteile zu niedrig sein könnten. Allerdings war der unlösliche Silicatanteil in allen Fällen weiß bzw. klar, was zumindest den Hinweis gab, dass keine größeren Mengen der relevanten Metalle noch darin gebunden waren. Tab. 20 zeigt die erhaltenen Ergebnisse im Überblick.

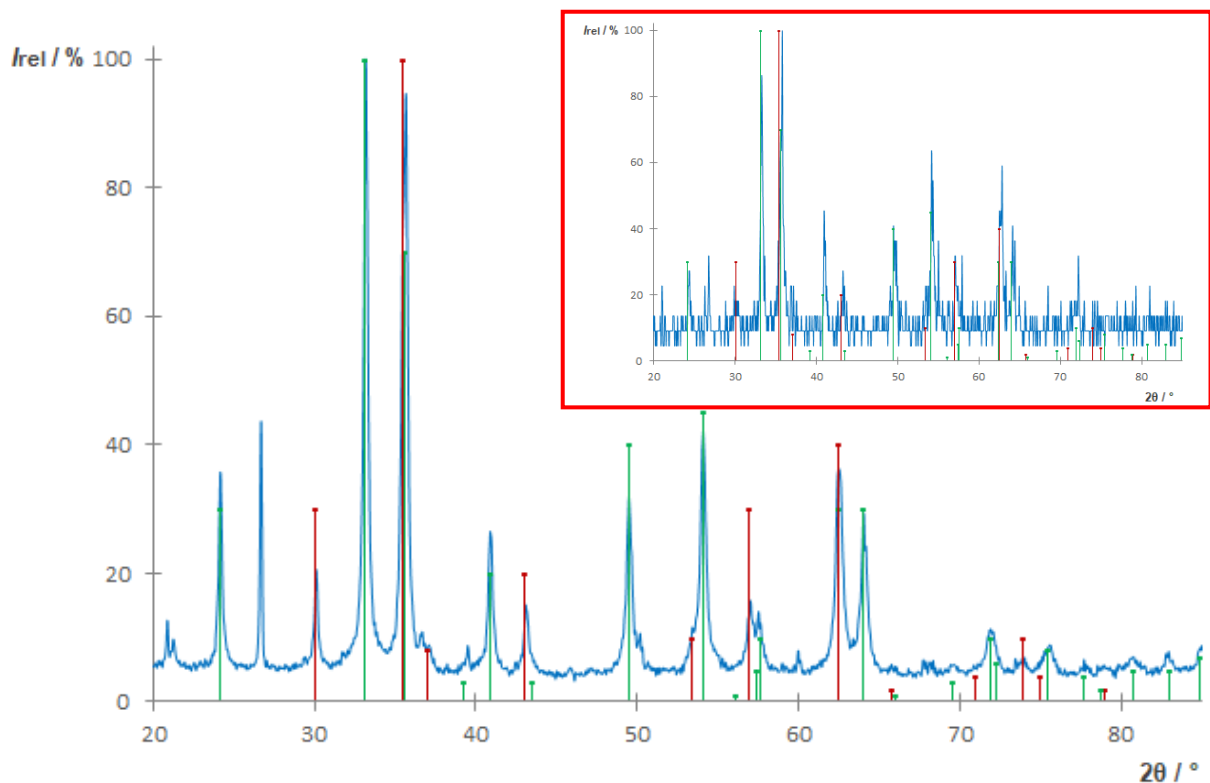
Tab. 20: ICP-OES-Ergebnisse zur Bestimmung des Eisengehalts sowie der Gehalte ausgewählter Neben- und Spurenelemente in den verwendeten mineralischen Realproben. Dargestellt sind für Eisen der relative Massenanteil und für die übrigen Elemente die Massengehalte in mg/kg (= ppm). Die angegebenen Fehler wurden durch Bestimmung der Vertrauensbereiche nach DIN 38402-51 [181] und die Anwendung der Fehlerfortpflanzung auf diese erhalten. Für die Nachweisgrenzen, die nach DIN 32645 [182] bestimmt wurden, gelten für Al und Ca die für ICP-OES allgemein angenommenen Nachweisgrenzen (ca. 100 µg/kg und 10 µg/kg), während für Co $\omega_{\text{NWG}} = 23,1 \mu\text{g/kg}$, Ni $\omega_{\text{NWG}} = 21 \mu\text{g/kg}$, Cr $\omega_{\text{NWG}} = 21,5 \mu\text{g/kg}$ und Mn $\omega_{\text{NWG}} = 16,5 \mu\text{g/kg}$ (als Mittelwerte der NWGs der gemessenen Linien) in den Messlösungen bestimmt wurden. Information: Beim Pyrit (Peru) erfolgte keine Bestimmung der Spurenelemente, da dieser erst in der Spätphase des Experimentaltails dieser Arbeit in das Probensystem mit aufgenommen wurde.

Mineral	$\omega_{\text{rel}}(\text{Fe}) /$ %	$\omega(\text{Co}) /$ mg/kg	$\omega(\text{Ni}) /$ mg/kg	$\omega(\text{Al}) /$ mg/kg	$\omega(\text{Ca}) /$ mg/kg	$\omega(\text{Cr}) /$ mg/kg	$\omega(\text{Mn}) /$ mg/kg
Hämatit (Brasilien)	$69,57 \pm 1,44$	< NWG	nachgewie- sen	1957 ± 344	nachge- wiesen	< NWG	nachgewie- sen
Goethit (Marokko)	$58,50 \pm 1,40$	< NWG	< NWG	1423 ± 344	1342 ± 125	< NWG	1940 ± 230
Magnetit (Einkrist.)	$69,3 \pm 3,70$	< NWG	< NWG	329 ± 68	< NWG	167 ± 38	102 ± 16
Magnetit (Mexiko)	$63,05 \pm 1,45$	< NWG	nachgewie- sen	1860 ± 355	4228 ± 132	< NWG	nachgewie- sen
Pyrrhotin (Harz)	$45,60 \pm 1,28$	903 ± 253	4844 ± 274	3600 ± 314	2612 ± 116	< NWG	848 ± 189
Pyrit (Peru)	$44,18 \pm 0,68$	k. A.	k. A.	k. A.	k. A.	k. A.	k. A.

Die Ergebnisse der Eisenquantifizierung zeigen im Falle des Hämatits, Goethits, Pyrits und der Magnetit Einkristalle, dass die Werte unter Berücksichtigung der Fehler den in den Reinstoffen bestimmten Gehalten und somit den Theoriewerten für die reinen Spezies sehr ähneln. Damit zeigt die Elementanalytik dieser Realproben, dass das Ziel möglichst reine Mineralien auszuwählen in diesen Fällen deutlich erfüllt wurde. Besonders sei dies im Hinblick auf die Magnetit Einkristalle hervorgehoben, deren Eisengehalt mit $\omega_{\text{rel}}(\text{Fe}) = 69,3\% \pm 3,70\%$, in Kombination mit nur sehr geringen Masseanteilen an Spurenelementen, praktisch dem eines reinen Eisen(II, III)-oxid ($\omega_{\text{rel}}(\text{Fe}) = 72,36\%$) entspricht. Dieses Ergebnis deckt sich mit den bereits dargestellten RFA-Analysen. Vor allem sei hervorgehoben, dass das Mineral sogar geringere Anteile an Aluminium und Mangan enthält als die in der Funktion eines Reinstoffes/ einer

Referenzsubstanz genutzten käuflich erworbenen Eisen(II, III)-oxid Mikropartikel (vgl. ICP-OES Kap. 4.1.1). Beim Pyrrhotin wurde wie auch schon in der RFA ein hoher Summengehalt an Spurenbestandteilen gefunden. Außerdem ist hier der Eisengehalt mit ca. 45,60 Gew.% deutlich geringer als der eines reinen Eisen(II)-sulfids (ca. 63,53 Gew.%); dies selbst bei Berücksichtigung der hohen Spurenelementmassenanteile. Allerdings muss bedacht werden, dass die theoretische Angabe von einer idealen Stöchiometrie als „FeS“ ausgeht, real aber, wie in Kap. 2.3.4 ausführlich erläutert, eine ausgeprägte Nichtstöchiometrie in Form eines Eisenunterschusses und somit eine Verbindung des Typs Fe_{1-x}S vorliegt. Somit lässt sich auch der verminderte Eisengehalt der Realprobe erklären. Beim mexikanischen Magnetit wurde ebenfalls ein im Vergleich zu den Reinstoffen verminderter Eisengehalt bestimmt. Allerdings sind auch hier die Konzentrationen der Spurenbestandteile (in diesem Falle Aluminium und Calcium) relativ hoch und ferner deuteten ja bereits die makroskopischen Bestimmungen auf kompliziertere Verhältnisse in der Zusammensetzung dieses Minerals hin. Die Mineralien Hämatit, Goethit, Magnetit (Mexiko) und Pyrrhotin wurden wie in Experimententeil I beschrieben zusätzlich semiquantitativ auf Lanthanoid-Gehalte, durch Lanthan und Cer repräsentiert, überprüft. Da die gemessenen Intensitäten auf allen Linien den in den Blindproben bestimmten Intensitäten nahe kamen, soll hier nur angegeben werden, dass für die Massenanteile in allen Proben $\omega(\text{La}) < 1200 \text{ mg/kg}$ und $\omega(\text{Ce}) < 700 \text{ mg/kg}$ gilt. Demnach brauchte für die XAFS-Messungen von keinen signifikanten Lanthanoid-Störungen ausgegangen werden.

Die bereits mehrfach getroffene Aussage, dass die Zusammensetzung des mexikanischen Magnetits komplexer ist, konnte durch die Speziation mittels XRD bestätigt werden. Während für alle anderen Mineralien (Diffraktogramme im Anhang, Graph. A9 – A14) die gemessenen Reflexe hinsichtlich Lage und Intensitätsverhältnisse (fast) vollständig durch Referenzdiffraktogramme der jeweils angenommenen reinen Spezies (+ Silicatminerale) erklärt werden und somit eindeutig identifiziert werden können, zeigt das XRD des Magnetit (Mexiko) ein anderes Bild (vgl. Graph. 4). Die beobachteten Reflexe können hier nur durch den Vergleich mit den Referenzdiffraktogrammen des Fe_3O_4 und des $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ erklärt werden (in Graph. 4 wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit der Silicat-Anteil vernachlässigt, weswegen z.B. das Signal bei $2\theta \approx 26^\circ$ nicht zugeordnet ist). Demnach liegt in diesem Fall, wie bereits die eher grau-rote Strichfarbe und der abgeschwächte Ferrimagnetismus in der makroskopischen Bestimmung vermuten ließen, ein Gemisch aus den Mineralien Magnetit und Hämatit vor. Dies machte es zu einer im Vergleich zu den anderen eher sehr reinen und „idealen“ Mineralien komplexeren, aber auch gleichzeitig hinsichtlich Quantifizierungsversuchen interessanten Labor-XAFS-Realprobe. An dieser wurden, wie im weiteren Verlaufe der Arbeit gezeigt wird oder auch in PRAETZ 2018 [30] bereits vorgestellt wurde, die Verhältnisquantifizierungsansätze wiederholt angewendet sowie anhand dessen auch optimiert.

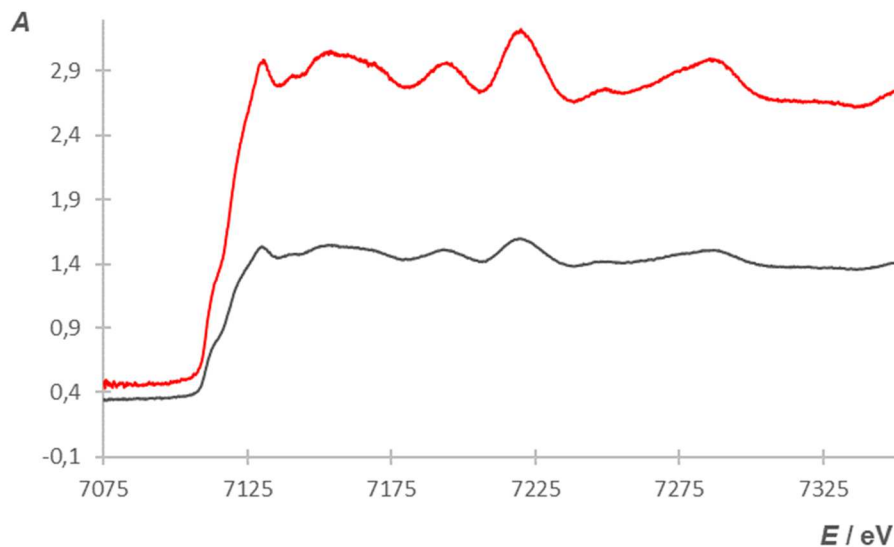


Graph. 4: Pulverdiffraktogramm des Magnetit (Mexiko) – Aufgetragen ist die relative Intensität in Abhängigkeit vom Beugungswinkel 2θ . Das Probendiffraktogramm (blau) ist im Vergleich zu Referenzdiffraktogrammen des Magnetits (PDF: [19-629]) (rot) und des Hämatits (PDF: [33-664]) (grün) dargestellt. Die Messung entstammt der vorangegangenen Masterarbeit Motz 2014 [180]. Um Veränderungen der Probe während der Lagerzeit ausschließen zu können, wurde erneut XRD durchgeführt (roter Kasten) und ein identisches Ergebnis erhalten (die geringe Qualität des neueren Diffraktogramms resultiert aus der verminderten Leistung der Röntgenröhre zum Zeitpunkt der Messung).

Abschließend wurden auch die Realproben mithilfe der Lichtmikroskopie nach den ohnehin bereits für die vorgestellten Charakterisierungen nötigen Zerkleinerungsprozessen auf ihre Partikelgrößen analysiert bzw. auf die möglichst flächendeckende Einhaltung der $1/\mu$ -Regel überprüft. Für die Darstellung der Bilder sei auf den Anhang verwiesen (Abb. A 2). In den meisten Fällen lagen Partikel (bzw. eine ausreichende Anzahl an Partikeln) mit Größen deutlich unterhalb dieser auf Basis der Absorptionslänge bestimmten Maximalwerte vor. Nur in ausgewählten Fällen wie dem Olivin (Abb. A2f) mussten die Zerkleinerungsprozesse wiederholt durchgeführt werden. Im Falle des Eisensilicat-Mineral kann dies aber leicht mit der höheren MOHS-Härte erklärt werden und wurde demnach auch im Vorhinein so erwartet.

4.1.3 Labor-XAFS-Messungen – Eisen-Reinstoffe mittels Klebefilm- und *Pellet*-Methode

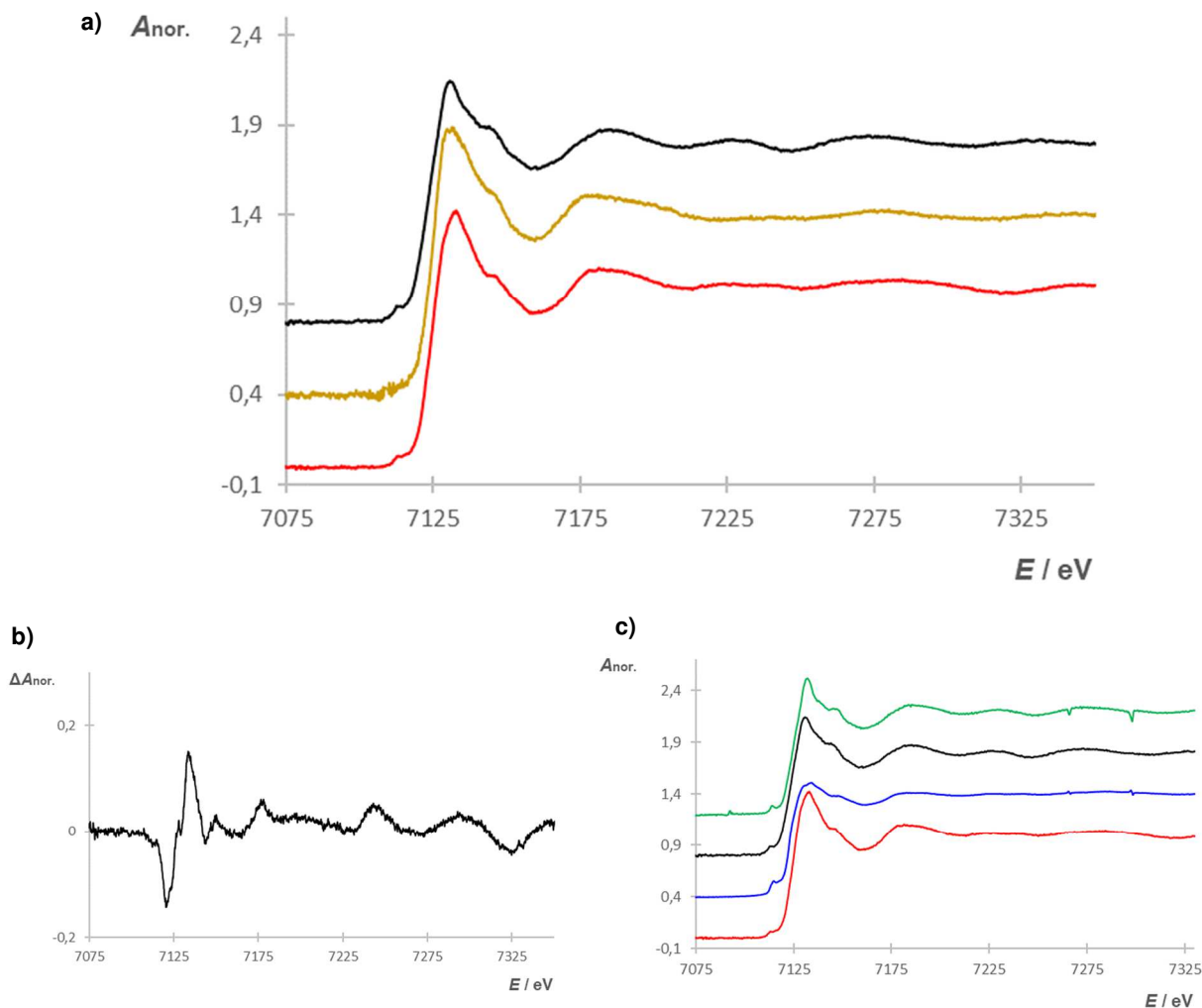
In den Labor-XAFS-Messungen der mittels Klebefilm- oder *Pellet*-Methode präparierten Eisen-Reinstoffe wurde zunächst das Eisenpulver (α -Fe) gemessen. In Graph. 5 ist das erhaltene Spektrum des auf Klebefilm applizierten Metallpulvers im Vergleich zur ohnehin in jedem Messdurchgang mitberücksichtigten Eisenfolie (α -Fe) dargestellt. Eine Normierung des Spektrums erfolgte in diesem Falle nicht, da sich die Spektren aufgrund ihrer einfachen Strukturen sowie der bereits ohne Stapelung der Klebefilmstreifen erreichten hohen Massenbelegung Q und somit hohen Extinktion (im Folgenden zur Abgrenzung von der Energie E stets mit A , also als dekadische Absorbanz bezeichnet) bereits rein graphisch im Rohzustand gut vergleichen lassen.



Graph. 5: Labor-XAFS-Spektroskopie des Eisenpulvers (α -Fe) – Dargestellt ist die Extinktion A in Abhängigkeit von der Energie E . In dunkelgrau: Eisenpulver (auf Klebefilm mit $Q \approx 1,7 - 1,9 \text{ mg/cm}^2$), in rot: Eisenfolie ($d = 4,5 \text{ }\mu\text{m}$, d.h. $Q \approx 3,5 \text{ mg/cm}^2$).

Grundsätzlich kann im direkten graphischen Vergleich der Spektren sowohl im XANES- als auch im EXAFS-Bereich eine gute Übereinstimmung gefunden werden, wenn auch die EXAFS-Strukturen im Spektrum des Eisenpulvers gedämpfter und geringer aufgelöst sind. Dies lässt sich aber mit der geringeren Massenbelegung sowie der zwangsläufig im Vergleich zu einer Metallfolie mit definierter Dicke geringeren Homogenität ($\sigma_{\text{rel}} = 6\%$, vgl. PRAETZ 2018 [30]) erklären. Tendenziell kann aber gesagt werden, dass also theoretisch auch das Eisenpulver zur Energiekalibrierung genutzt werden könnte.

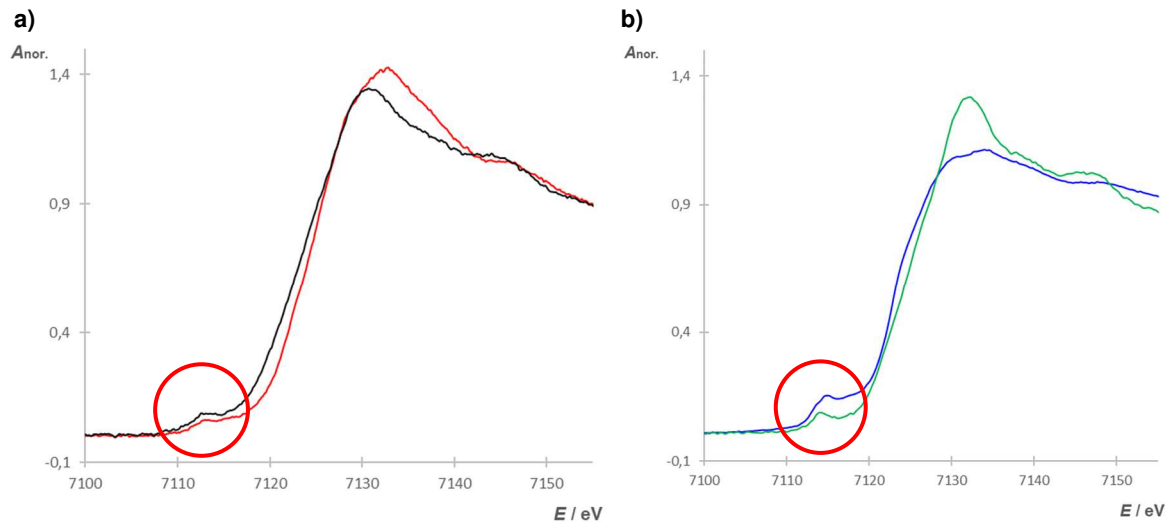
Besonders detaillierte Untersuchungen wurden im Falle der oxidisch-hydroxidischen Eisenverbindungen vorgenommen. Hier erfolgten auch für die Eisen(III)-oxid Mikropartikel sowie die Eisen(II, III)-oxid Mikro- und Nanopartikel neben den Labor-XAFS-Messungen (mittels Klebefilm-Methode) Synchrotronmessungen. Graph. 6 zeigt in a) die Labor-XAFS-Spektren der Fe_2O_3 Mikropartikel, Fe_3O_4 Mikropartikel und $\text{FeO}(\text{OH})$ Nanopartikel, in b) die Residuen, sprich den Unterschied zwischen den Fe_2O_3 und Fe_3O_4 Mikropartikeln und in c) die Labor-Spektren der Fe_2O_3 und Fe_3O_4 Mikropartikel im Vergleich zu den am Synchrotron erhaltenen Spektren.



Graph. 6: Labor-XAFS-Spektroskopie der oxidisch-hydroxidischen Eisenverbindungen – Die Spektren sind normiert (A_{nor}) und versetzt dargestellt, a) Labor-XAFS-Spektren der Fe_2O_3 Mikropartikel (rot) (Klebefilm, gestapelt, pro Schicht: $Q \approx 0,1 - 0,2 \text{ mg/cm}^2$), der $\text{FeO}(\text{OH})$ Nanopartikel (ockerfarben) (Klebefilm, gestapelt, pro Schicht: $Q \approx 0,06 - 0,07 \text{ mg/cm}^2$) und der Fe_3O_4 Mikropartikel (schwarz) (Klebefilm, gestapelt, pro Schicht: $Q \approx 0,1 \text{ mg/cm}^2$) im Vergleich, b) Residuen der Labor-Spektren der Fe_2O_3 und Fe_3O_4 Mikropartikel (als Differenz Fe_2O_3 zu Fe_3O_4), c) Labor-XAFS-Spektren der Fe_2O_3 (rot) und Fe_3O_4 (schwarz) Mikropartikel im Vergleich mit den jeweiligen Synchrotron-XAFS-Spektren (blau: Fe_2O_3 Mikropartikel, grün: Fe_3O_4 Mikropartikel).

Hierbei ist beim Vergleich der Labor-Spektren zunächst erkennbar, dass sich die Substanzen gut unterscheiden lassen. Dies ist besonders im Vergleich der Spektren der Fe_2O_3 und Fe_3O_4 Mikropartikel anhand der Residuen (Graph. 6b) im Bereich um $E = 7125 \text{ eV}$, sprich dem

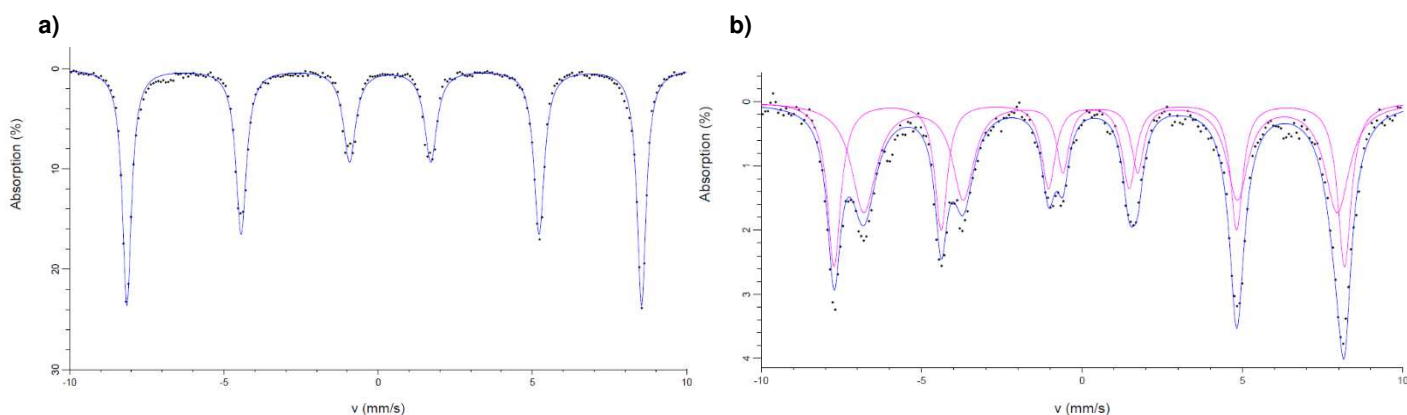
direkten Vorkanten- und Kantenbereich, und auch bei $E = 7175 - 7325$ eV, also dem EXAFS-Bereich zu erkennen und wird auch im Synchrotron (Graph. 6c) als analoges Ergebnis erhalten. Im Detail ist an den Synchrotronspektren eine Differenz in Vorkanten- und Kantenlage sowie in Ausprägung/ Herausbildung der Vorkante zu beobachten, was in Graph. 7b anhand einer unversetzten Darstellung der Spektren zu erkennen ist.



Graph. 7: Labor- und Synchrotron-XAFS-Spektroskopie der oxidisch-hydroxidischen Eisenverbindungen im direkten Vergleich des XANES-Bereiches – Die Spektren sind normiert ($A_{\text{nor.}}$) und unversetzt dargestellt, a) Labor-XAFS-Spektren der Fe_2O_3 Mikropartikel (rot) (Klebefilm, gestapelt, pro Schicht: $Q \approx 0,1 - 0,2$ mg/cm²) und der Fe_3O_4 Mikropartikel (schwarz) (Klebefilm, gestapelt, pro Schicht: $Q \approx 0,1$ mg/cm²) im Vergleich, b) Synchrotron-XAFS-Spektren der Fe_2O_3 Mikropartikel (blau) und der Fe_3O_4 Mikropartikel (grün) im Vergleich. Die im Text besonders diskutierten Vorkantenbereiche sind hervorgehoben (roter Kreis).

Diese Unterschiede im XANES-Bereich lassen sich direkt mit den in Kap. 2.3.3 beschriebenen strukturellen Unterschieden des Eisen(III)- und Eisen(II, III)-oxids erklären. In beiden Fällen ist zwar Eisen von Sauerstoff koordiniert, allerdings handelt es sich beim Fe_2O_3 ausschließlich um Eisen in der Oxidationsstufe +III ($3d^5$), welches auf Basis des Korund-Strukturtyps die Oktaederlücken (2/3) einer Oxidionen-hcp besetzt (also oktaedrische Koordination des Fe(III)), während das Fe_3O_4 gemischtvalent ist und sowohl Eisen(II) ($3d^6$) als auch Eisen(III) ($3d^5$) enthält, die orientiert an der inversen Spinellstruktur Oktaeder- (Fe(II) und Fe(III)) und Tetraederlücken (Fe(III)) einer Oxidionen-ccp besetzen (also verschiedene Koordinationspolyeder des Eisen(III)). In den Spektren kann erkannt werden, dass die Vorkante des Eisen(III)-oxids bei etwas höheren Energien ($E_{\text{centroid}} \approx 7114,8$ eV) als im Falle des Eisen(II, III)-oxids ($E_{\text{centroid}} \approx 7114,2$ eV) liegt. Dies steht gut im Einklang mit den Literaturangaben nach WILKE et al. 2001 [207], dass die Vorkantencentroiden von reinen Eisen(II)- und Eisen(III)-Spezies um ca. 1,4 eV auseinanderliegen, wobei die Kante des Fe(III) aufgrund stärkerer Bindung der s-Elektronen bei höheren Energien liegt als die des Fe(II). Im Falle des Fe_3O_4 ist dieser Unterschied zum Fe_2O_3 kleiner ($\Delta E \approx 0,6$ eV), was ebenfalls im Einklang mit der Literatur damit zu erklären ist,

dass das Fe_3O_4 eine Mischung aus Fe(II) und Fe(III) darstellt und demnach die Vorkantenergie zwischen denen der isolierten Oxidationsstufen liegt. Erwähnt sei allerdings, dass sich die absoluten Lagen der Vorkanten etwas von den in WILKE et al. 2001 [207] angegebenen Werten ($E_{\text{centroid}}(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 7113,47 \text{ eV}$, $E_{\text{centroid}}(\text{Fe}_3\text{O}_4) = 7113,25 \text{ eV}$ [207]) unterscheiden, was aber u.a. mit der in dieser Arbeit genutzten geringeren Auflösung der Synchrotron-XAFS-Spektren erklärt werden kann. Die beschriebene Verschiebung der Vorkante des Fe_3O_4 im Vergleich zum Fe_2O_3 kann auch in den Labor-XAFS-Spektren (Graph. 7a) erkannt werden ($E_{\text{centroid}}(\text{Fe}_2\text{O}_3) \approx 7114,8 \text{ eV}$ und $E_{\text{centroid}}(\text{Fe}_3\text{O}_4) \approx 7114 \text{ eV}$), ist allerdings im Vergleich zu den Synchrotronspektren schlechter aufgelöst. Ebenfalls ist in den Synchrotronspektren zu erkennen, dass die Vorkante des Fe_3O_4 klarer hervortritt als beim Fe_2O_3 . Hierbei muss bedacht werden, dass Vorkanten durch die Übergänge von 1s-Elektronen in vakante d-Orbitale (beim Eisen als 3d) entweder auf Basis der erlaubten E2-Übergänge (Quadrupolübergänge) mit geringer Wahrscheinlichkeit oder aber auf Basis von eigentlich verbotenen, aber bei Auflösung von (Inversions-)Symmetrie ggf. erlaubten E1-Übergängen hervorgerufen werden. Da im Falle des Fe_2O_3 Eisen ausschließlich oktaedrisch koordiniert vorliegt, ist hier primär von den geringwahrscheinlichen Quadrupolübergängen auszugehen, weshalb die Vorkante nur schwach ausgeprägt ist. Beim Fe_3O_4 hingegen liegt Eisen sowohl oktaedrisch (E2-Übergänge) als auch tetraedrisch koordiniert vor. Im Falle einer tetraedrischen Koordination kann es aufgrund der Inversionsasymmetrie ferner zu erlaubten (bzw. zu „erlaubteren“) E1-Übergängen kommen, die sich demnach in klarer herausgebildeten und oftmals intensiveren Vorkanten widerspiegeln. Die Beiträge der Eisen(III)-Kationen in den Tetraederlücken der inversen Spinellstruktur des Fe_3O_4 führen demnach dazu, dass bereits eine bessere Herausbildung der Kante zu beobachten ist. Auch diese im Vergleich zum Fe_2O_3 mehr hervortretende Kantenstruktur kann in den Labor-XAFS-Spektren bereits erkannt werden. Demnach ist auch mit den Labor-XAFS-Spektren nicht nur eine einfach grobe Unterscheidung der beiden oxidischen Eisenverbindungen möglich, sondern auch eine detailliertere Differenzierung der Oxidationsstufen des Eisens sowie dessen Koordinationspolyeder allgemein, wenn auch die explizite Unterscheidung von $\text{Fe(II)}^{[\text{O}]}$ und $\text{Fe(III)}^{[\text{II}]\text{O}}$ im Falle des Fe_3O_4 nicht möglich ist und sich aber auch am Synchrotron generell als schwierig erweist (allerdings konnten WILKE et al. 2001 [207] den Beitrag der tetraedrischen Koordination zur Vorkante deutlich dem Fe(III) zuordnen). An dieser Stelle bietet sich ein Vergleich mit der MÖßBAUER-Spektroskopie an, die ebenfalls an den Fe_2O_3 und Fe_3O_4 Mikropartikeln durchgeführt wurde. Die erhaltenen Spektren sind in Graph. 8 dargestellt.



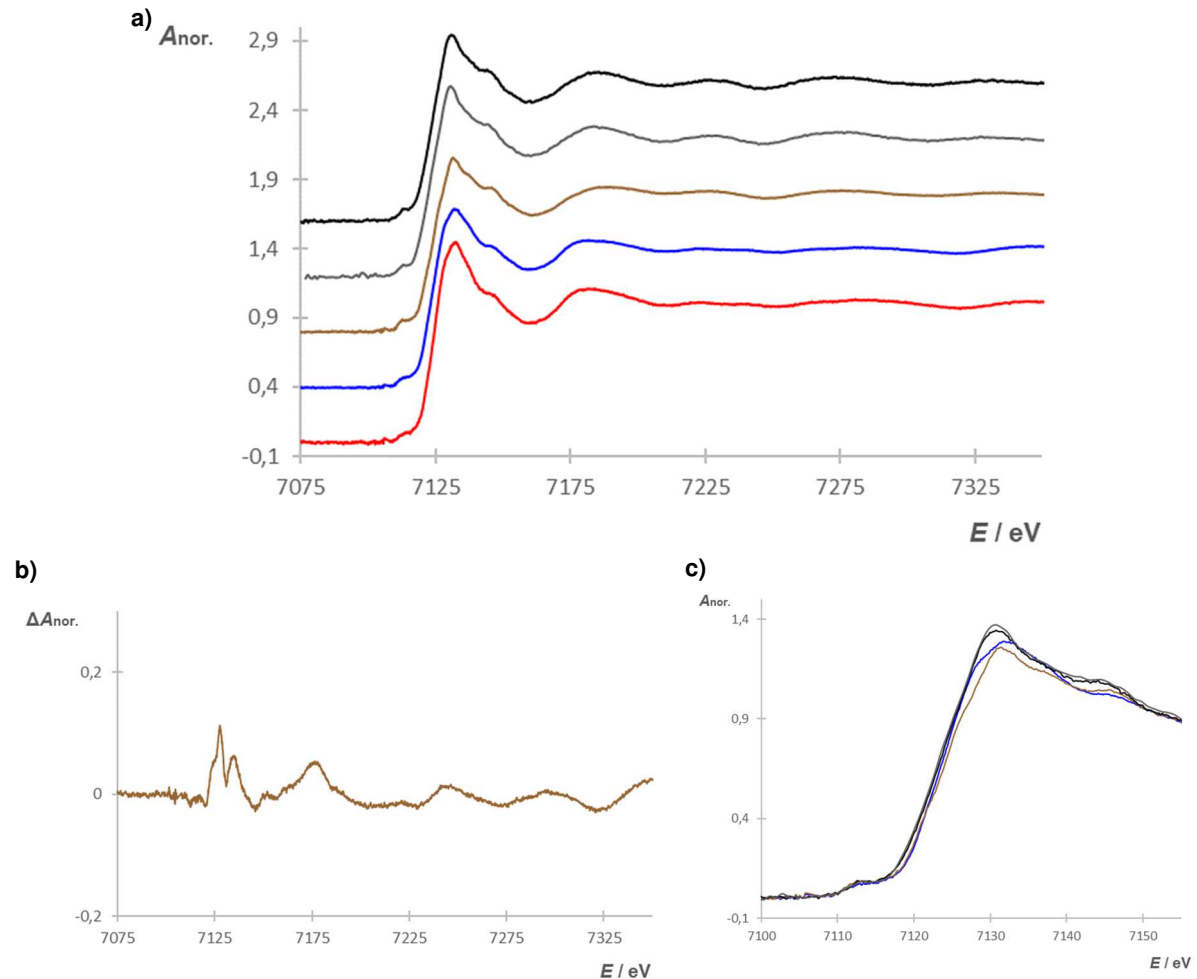
Graph. 8: MÖBBAUER-Spekten der anorganischen Eisenverbindungen – a) MÖBBAUER-Spektrum der Fe₂O₃ Mikropartikel (LORENTZ-Fit in blau), b) MÖBBAUER-Spektrum der Fe₃O₄ Mikropartikel (LORENTZ-Fits der einzelnen Sextetts in rosa, gesamt in blau).

Für die Fe₂O₃ Mikropartikel (Graph. 8a) ist ein einzelnes Sextett mit den Hyperfeinparametern der Isomerieverschiebung $\delta = +0,4015$ mm/s (bzw. ohne Korrektur der Rhodiummatrix 0,29250 mm/s), Quadrupolaufspaltung $\Delta Q = -0,09551$ mm/s und magnetischen Aufspaltung $H = 51,7340$ T, zu erkennen, was soweit gut im Einklang mit der Literatur steht (z.B. YOSHIDA & LANGOUCHE 2013 [208] mit expliziten Angaben: $\delta = 0,36$ mm/s, $\Delta Q = -0,19$ mm/s, $H = 51,7$ T, oder STEVENS et al. 2005 [209] mit Spannbreiten in den Hyperfeinparametern). So lässt sich das Auftreten von nur einem Sextett mit den gegebenen Parametern direkt auf das Vorliegen von Fe(III) im HS-Zustand (Werte der Isomerieverschiebung sowie der sehr kleinen Quadrupolaufspaltung sind typisch für Fe(III) im HS-Zustand, vgl. YOSHIDA & LANGOUCHE 2013 [208]) in den Oktaederlücken zurückführen. Im Falle der Fe₃O₄ Mikropartikel (Graph. 8b) liegt ein Spektrum bestehend aus zwei Sextetts vor, wobei für Sextett 1 die Parameter $\delta = +0,6830$ mm/s (bzw. ohne Korrektur der Rhodiummatrix 0,5740 mm/s), $\Delta Q = 0,004$ mm/s und $H = 45,76$ T und für Sextett 2 $\delta = +0,329$ mm/s (bzw. ohne Korrektur der Rhodiummatrix 0,220 mm/s), $\Delta Q = 0,006$ mm/s und $H = 49,34$ T erhalten wurden. Diese beiden Sextetts lassen sich den beiden unterschiedlichen Koordinationspolyedern, also Eisen(III) in den Tetraederlücken (Sextett 2) sowie Eisen(II) und Eisen(III) in den Oktaederlücken (Sextett 1) zuordnen und stehen gut im Einklang mit der Literatur (vgl. z.B. STEVENS et al. 2005 [209], DANIELS & ROSENCWAIG 1969 [210] oder explizit für die magnetische Aufspaltung auch RIEDEL & JANIAK 2007 [35]). Eine Unterscheidung der beiden Eisen-Oxidationsstufen auf den Oktaederlücken ist auch hier nicht möglich, da wie in Kap. 2.3.3 beschreiben ein schneller Elektronenaustausch zwischen Fe(II) und Fe(III) stattfindet [35]. Demnach sind die Aussagen, die mittels MÖBBAUER-Spektroskopie zu den beiden Stoffen erhalten werden können, ähnlich zu denen der Synchrotron-XAFS-Spektroskopie (zumindest unter Berücksichtigung, was bei höherer Auflösung möglich wäre) und mit Abstrichen auch zu denen der Labor-XAFS-Spektroskopie. Aus dem Labor-

Spektrum kann wie bereits beschrieben z.B. im Falle des Fe_3O_4 zumindest erkannt werden, dass sowohl Fe(II) und Fe(III) enthalten ist und dass neben der oktaedrischen Koordination auch eine tetraedrische vorliegen muss.

Ebenfalls am Laborspektrometer untersucht wurden die Eisen(III)-oxid und Eisen(II, III)-oxid Nanopartikel, was in Graph. 9 dargestellt ist. Angemerkt sei, dass hierfür für beide Proben auf die *Pellet*-Präparationsmethode umgestiegen wurde. Der Grund hierfür ist, dass entweder die auf dem Klebefilm erreichten Massenbelegungen zu gering (bei den Fe_2O_3 Nanopartikeln $Q \approx 0,03 - 0,04 \text{ mg/cm}^2$) oder aber diese zu inhomogen auf den Streifen verteilt waren (bei den Fe_3O_4 Nanopartikeln wurde zwar $Q \approx 0,1 \text{ mg/cm}^2$ erreicht, allerdings waren die Standardabweichungen wegen Agglomerationen sehr hoch). Die Proben konnten allerdings in beiden Fällen nur als Wachs-*Pellets*, sprich durch die Zugabe von Bindemittel präpariert werden, wobei etwa ein Wachs-Proben-Verhältnis von 7:1 (ca. 630 mg Wachs und 80 mg Probe) gewählt wurde (s. PRAETZ 2018 [30]). Ergänzend hierfür wurde zum Vergleich auch ein Wachs-*Pellet* der Fe_2O_3 Mikropartikel dargestellt (Verhältnis hier 4:1, ca. 320 mg Wachs und 80 mg Probe). Für die Fe_3O_4 Mikropartikel erfolgte dies nicht, da hier die vorherigen Charakterisierungen der Reinstoffe (vgl. Kap. 4.1.1) keinen Hinweis auf das Vorliegen unterschiedlicher Spezies in den Mikro- und Nanopartikeln gegeben hatten und ferner vergleichende Synchrotron-Messungen der Fe_3O_4 Mikro- und Nanopartikel gezeigt hatten, dass anhand des Vergleiches der beiden Proben kein Partikelgrößeneinfluss erkennbar ist (vgl. im Anhang Graph. A15). Da also bereits in den Synchrotron-Spektren der beiden gewählten Substanzen kein solcher Partikelgrößeneffekt erkennbar ist, wurde auf eine Untersuchung dieses Effektes in den Laborspektren verzichtet. Die Labor-XAFS-Spektren der Wachs-*Pellets* der Fe_2O_3 Mikro- und Nanopartikel sowie der Fe_3O_4 Nanopartikel zeigen im Vergleich, dass sich die Fe_2O_3 Nanopartikel, wie auf Basis der Charakterisierungen bereits erwartet, deutlich im XANES- sowie EXAFS-Bereich von den Mikropartikeln unterscheiden (s. Residuen Graph. 9b). Gleichzeitig fällt auch auf, dass das erhaltene Spektrum dafür aber denen der Fe_3O_4 Mikro- und Nanopartikel stärker ähnelt. Dies gilt z.B. für die bereits deutlichere, Fe_3O_4 ähnliche Herausbildung der Vorkante im Spektrum der Fe_2O_3 Nanopartikel (vgl. Graph. 9c), wenn sie auch hinsichtlich der Energie noch eher mit der Vorkante der Fe_2O_3 Mikropartikel übereinstimmt. Aus den Ergebnissen kann demnach geschlossen werden, dass in den Nanopartikeln wie bei den Mikropartikeln zwar ausschließlich Eisen in der Oxidationsstufe +III vorliegt, allerdings gleichzeitig wie bei Fe_3O_4 zusätzlich zur oktaedrischen auch anteilig eine tetraedrische Koordination der Metallkationen gegeben sein muss. Dies steht im Einklang mit der in Kap. 2.3.3 beschriebenen strukturellen Situation im $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, welches als Defektspinellstruktur (bzw. Defekt- Fe_3O_4 -Struktur, also Fe(III) sowohl oktaedrisch als auch tetraedrisch koordiniert) gesehen werden kann sowie den Ergebnissen der Charakterisierungen (Kap. 4.1.1), nach denen die Fe_2O_3 Nanopartikel $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ darstellen.

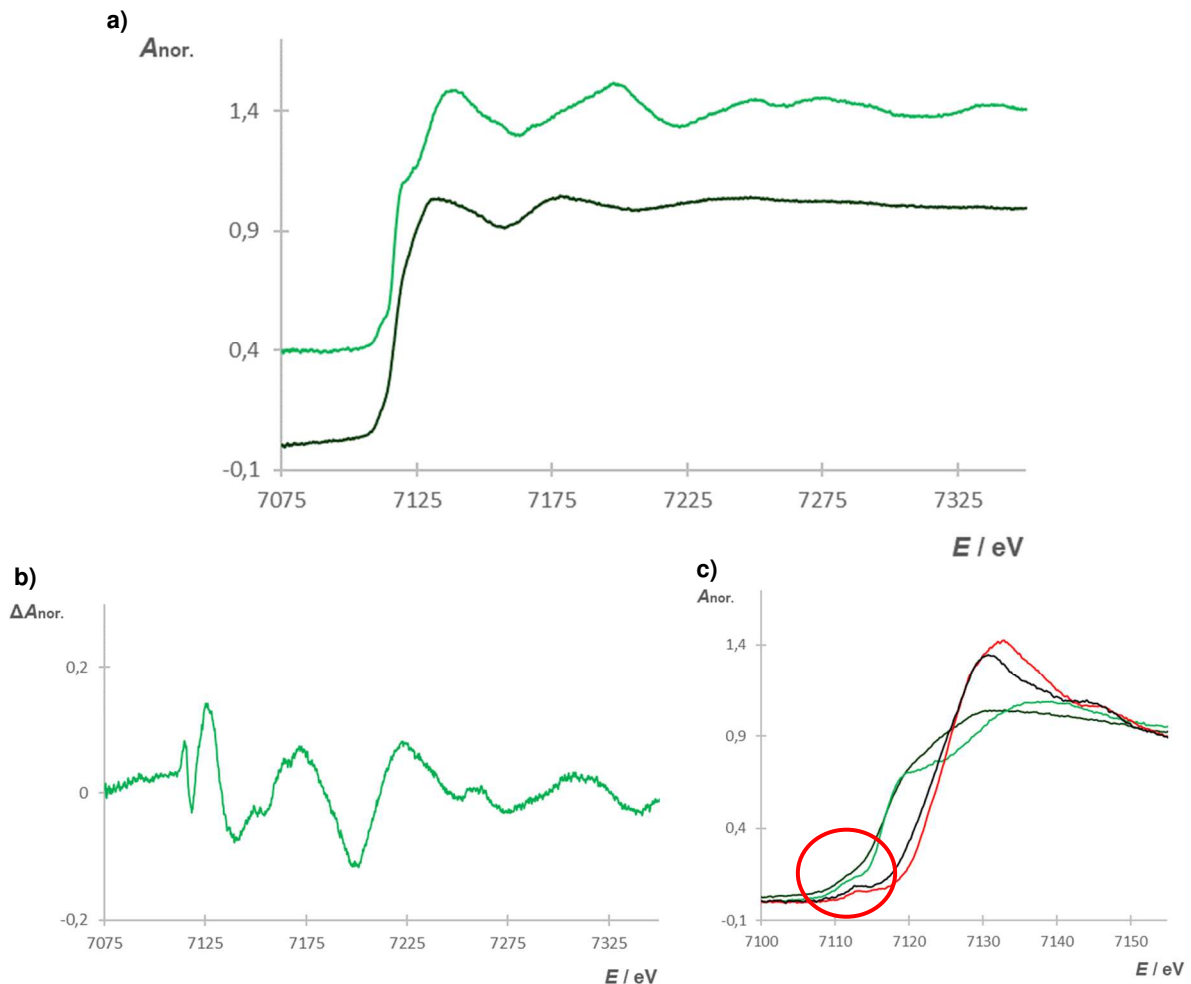
An diesem Beispiel wird allerdings erneut deutlich, dass auch solche Unterschiede der Festkörpermodifikationen mithilfe des genutzten Labor-XAFS-Spektrometers voneinander differenziert werden können.



Graph. 9: Labor-XAFS-Spektroskopie der nanopartikulären oxidisch-hydroxidischen Eisenverbindungen im Vergleich – Die Spektren sind normiert ($A_{\text{nor.}}$) dargestellt, a) Labor-XAFS-Spektren der Fe_2O_3 Mikropartikel (gestapelt, pro Schicht: $Q \approx 0,1 - 0,2 \text{ mg/cm}^2$) (rot) und als Wachs-*Pellet* (Wachs:Probe = 4:1) (blau), der Fe_2O_3 Nanopartikel als Wachs-*Pellet* (Wachs:Probe = 7:1) (braun), der Fe_3O_4 Nanopartikel als Wachs-*Pellet* (Wachs:Probe = 7:1) (grau) und der Fe_3O_4 Mikropartikel auf Klebefilm (gestapelt, pro Schicht: $Q \approx 0,1 \text{ mg/cm}^2$) (schwarz) im Vergleich als versetzte Darstellung, b) Residuen der Spektren der Wachs-*Pellets* der Fe_2O_3 Mikropartikel und Nanopartikel (als Differenz Mikro zu Nano), c) Spektren der der Fe_2O_3 Mikropartikel als *Pellet*, der Fe_2O_3 Nanopartikel als *Pellet*, der Fe_3O_4 Nanopartikel als *Pellet* und der Fe_3O_4 Mikropartikel auf Klebefilm im direkten Vergleich des XANES-Bereiches als unversetzte Darstellung (Farbgebung ist identisch zu a)).

Abschließend wurden das Eisen(II)-sulfid und das Eisen(II)-disulfid, präpariert nach der Klebefilm-Methode, am Labor-Spektrometer untersucht. Graph. 10 zeigt die erhaltenen Ergebnisse. Grundsätzlich bietet sich hier ein Vergleich z.B. zu den Spektren der Fe_2O_3 und Fe_3O_4 Mikropartikel an (Graph. 10c), da zwischen dem $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ sowie Fe_3O_4 und den beiden Sulfiden große strukturelle Unterschiede zu verzeichnen sind. So handelt es sich zum einen bei den

Sulfiden um reine Fe(II)-Verbindungen ($3d^6$) und zum anderen ist die chemische Umgebung durch die Koordination mit Schwefel völlig anders (unter anderem kovalenter bzw. teilweise auch metallischer, vgl. Kap. 2.3.4) als bei den oxidischen Verbindungen.



Graph. 10: Labor-XAFS-Spektroskopie der sulfidischen Eisenverbindungen – Die Spektren sind normiert (A_{nor}) dargestellt, a) Spektren des FeS (dunkelgrün) (Klebefilm, gestapelt, pro Schicht: $Q \approx 0,8 - 2,8 \text{ mg/cm}^2$) und des FeS₂ (grün) (Klebefilm, gestapelt, pro Schicht: $Q \approx 0,5 - 1 \text{ mg/cm}^2$) im Vergleich als versetzte Darstellung, b) Residuen der Spektren (als Differenz FeS zu FeS₂), c) Spektren des FeS (dunkelgrün), des FeS₂ (grün), der Fe₃O₄ Mikropartikel (schwarz) und Fe₂O₃ Mikropartikel (rot) im direkten Vergleich des XANES-Bereiches als unversetzte Darstellung (der im Text besonders diskutierte Vorkantenbereich ist hervorgehoben, roter Kreis).

Am graphischen Vergleich sowie den Residuen ist direkt ersichtlich, dass sich auch die gewählten sulfidischen Verbindungen voneinander unterscheiden lassen, da sowohl XANES- als auch EXAFS-Bereich deutliche Unterschiede aufweisen. Auch hierzu müssen die Strukturen der Verbindungen (Kap. 2.3.4) zur Erklärung bedacht werden. So muss zunächst gesagt werden, dass in beiden Fällen Eisen in der Oxidationsstufe +II vorliegt, weswegen sich wie in Graph. 10c erkennbar die Vorkanten- und Kantenlagen der beiden Sulfide nahezu nicht unterscheiden. So liegen z.B. die Vorkanten bei $E_{\text{centroid}} \approx 7112 \text{ eV}$, was sich gut mit der Literatur zu den Vorkanten der Eisensulfide (vgl. MATSUKAWA et al. 1978 [211], PETIAU et al. 1988 [212])

und LENNIE & VAUGHAN 1996 [213]) und auch mit den bereits bei den Oxiden beschriebenen allgemeinen Angaben, dass Vorkante und Kante im Falle des Fe(II) bei geringeren Energien (aufgrund geringerer Anziehung der 1s-Elektronen) liegen, deckt. Die Verschiebung im Vergleich zu der reinen Fe(III)-Verbindung Fe_2O_3 sowie zum gemischtvalenten Fe_3O_4 ist ebenfalls in Graph. 10c gut zu erkennen¹¹. Die Vorkanten im FeS_2 und besonders im FeS sind aber nur schwach ausgeprägt, was darauf zurückgeht, dass in beiden Fällen das Fe(II) in oktaedrischer Koordination vorliegt und demnach die Absorptionen hier nur durch Quadrupolübergänge (E2) hervorgerufen werden. Allerdings kann im Vergleich zu Literatur-Synchrotronspektren (vgl. z.B. PETIAU et al. 1988 [212]) gesagt werden, dass die Vorkanten in den erhaltenen Labor-XAFS-Spektren nur sehr grob herausgebildet und kaum aufgelöst sind. Unterscheidungen anhand genauer definierter Vorkantenlage, dass das Fe(II) im FeS_2 im LS- [212] ($t_{2g}^6e_g^0$ bzw. $^1A_{1g}$) und das Fe(II) im FeS im HS-Zustand [214] ($t_{2g}^4e_g^2$ bzw. $^5T_{2g}$) vorliegt, sind demnach anhand der erhaltenen Labor-Spektren nicht möglich. Bei hoher/ höherer Auflösung wären die Unterschiede an einem leichten Verschiebung der Kante zu höheren Energien bei Vorlage des LS-Zustandes erkennbar, da die Anregung der 1s-Elektronen aufgrund der vollständigen Besetzung der t_{2g} -Orbitale hier nur in die vakanten höher gelegenen e_g -Orbitale möglich ist. Allerdings muss dazu angemerkt werden, dass besonders im Falle des FeS die präparierten Klebefilme zwar eine hohe Massenbelegung aufwiesen, diese aber noch relativ inhomogen waren (für FeS: $Q = 0,8 - 2,8 \text{ mg/cm}^2$, d.h. große relative Standardabweichungen) und somit Inhomogenitätseffekte in den Spektren nicht ausgeschlossen werden können. Dies steht aber in Einklang mit den im Rahmen der Charakterisierungen (Kap. 4.1.1) beschriebenen breiten Partikelgrößenverteilungen (mit deutlichen Maxima in den größeren Partikelgrößenklassen) beider Stoffe, was, wie im folgenden Kapitel bei der Präparation der Polymer-Proben beschrieben (Kap. 4.1.4), auch nicht komplett durch das Mörsern im Achat-Mörser unter Argon-Dusche behoben werden konnte und demnach die Präparationen, trotz genügendem Anteil an Partikeln mit $d < \mu^{-1}$ stark beeinflussen kann. Wenn die Unterschiede des FeS und FeS_2 auch nicht in den Vorkanten- und Kantenlagen der Labor-Spektren klar erkennbar werden, so sind sie dies aber in der detaillierten Struktur der Kante (mit Berücksichtigung der *white lines*). So ist das für die Eisenmetallsulfide des Typs MS_2 charakteristische stufenförmige Muster der Kante [211] bei $E \approx 7120 \text{ eV}$ auch im Labor-Spektrum zu erkennen. Zusätzlich sind deutliche Differenzen im EXAFS-Bereich zu erkennen. Diese Unterschiede können auf Aspekte wie die in Kap. 2.3.4 dargestellten unterschiedlichen Strukturtypen (FeS im NiAs-Typ; FeS_2 homöotyp zum NaCl) sowie die Vorlage des Schwefels als S^{2-} oder aber S_2^{2-} -Anion zurückgeführt werden.

¹¹ PETIAU et al. 1988 [212] konnten durch den Vergleich der XAFS-Spektren von Eisen(II)-chromit (FeCr_2O_4), einem Eisen(III)-chromit ($(\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{0,5})\text{Cr}_2\text{O}_4$) und diversen sulfidischen Eisen(II)-Verbindungen wie Chalkopyrit und Pyrit zeigen, dass die Lage der Vorkanten und Kanten bei den Eisen(II)-sulfiden den oxidischen Eisen(II)-Spezies (FeCr_2O_4) praktisch identisch ist, sodass die z.B. von WILKE et al. 2001 [207] getroffene Aussage der Differenz der Vorkantenenergie von etwa 1,4 eV auch beim Vergleich von Sulfiden mit Oxiden angewendet werden kann.

4.1.4 Präparation der Eisen-Reinstoffe nach der Polymer-Methode

Die grundsätzlichen Herausforderungen bei der Präparation der Reinstoffe als Referenzmaterialien oder auch Proben für die Labor-XAFS-Spektroskopie nach der Polymer-Methode bestehen im Wesentlichen in drei Punkten:

1.) Mischung aus Analyt und einer Matrix:

Ähnlich zu der *Pellet*-Methode mit Bindemitteln stellt sich die fertig präparierte Probe als Gemisch aus der eigentlichen Analytsubstanz sowie einer Matrix, die in diesem Falle aus der UV-strahlenhärtenden Lackformulierung sowie dem PET-Substrat besteht, zusammen. Demnach muss beim Abschätzen der benötigten Analytmassen sowie der Schichtdicken (in Summe also beim Abschätzen der Massenbelegung Q) der Absorptionsbeitrag der komplexen Matrix im zu messenden Fe-K-Kantenbereich mitberücksichtigt werden.

2.) Niedrige Konzentration des Analyten:

Im Vergleich zur *Pellet*-Methode mit Bindemitteln ist der Matrixanteil in der Polymermethode höher, sprich die Konzentration der eigentlichen Analytsubstanz ist niedriger. Dies geht darauf zurück, dass wie in Kap. 2.2.2 beschrieben das Erreichen von Lack-Endverdünnungen mit $\omega_{\text{rel}}(\text{Füllstoff}) > 10\%$ sich in der Vergangenheit als problematisch erwiesen hat und auch im Rahmen dieser Arbeit sowie der dazugehörigen Masterarbeit GOTTSCHALK 2016 [31] nicht gelungen ist. Aus diesem Grunde werden zum Erreichen der nötigen Massenbelegungen dementsprechend entweder große Schichtdicken oder aber analog zur Klebefilm-Methode Stapelungen der vollständig präparierten Polymerproben benötigt. Beides führt allerdings zwangsläufig zu einer Erhöhung der Gesamtabsorption und des Untergrundes.

3.) Jeder Analyt bedarf einer spezifischen Lackformulierung:

Die früheren Forschungen zu den polymeren Referenzmaterialien auf Basis der UV-strahlenhärtenden Lacke haben stets gezeigt, dass zum Erreichen der potentiell möglichen sehr hohen Homogenitäten in Summe für jeden Füllstoff eine spezifische Methode zum Ansetzen der Formulierungen nötig ist, da die Einflüsse und Effekte der einzelnen Additive, HV-NV-Verhältnisse und Dispergierprozesse aufgrund der je nach Füllstoffspezies und dessen Eigenschaften verschiedenen auftretenden Wechselwirkungen stets unterschiedlich sind. Hierzu kommen auch noch Einflüsse der vorliegenden Füllstoffkonzentration.

Die Einflüsse der Analyt-Matrix-Mischung (Punkt 1) sowie der geringen Analyt-Konzentration (Punkt 2) sollen anhand eines Beispiels zur Abschätzung einer Probenpräparation der Eisen(III)-oxid Mikropartikel im Folgenden demonstriert werden:

Es gelten analog zu den in Kap. 3.3.2 genannten Abschätzungsprinzipien der *Pellet*-Methode die Formeln bzw. Bedingungen (19) und (20) (aus Kap. 2.1.4), sprich es soll am Kantensprung idealer Weise $\Delta(\mu_m Q) = 1$ sowie hinter der Kante $\mu_{m, ges} Q_{ges} = E_{ges} < 3$ gelten. Für den Bereich hinter der Kante kann nun also für eine einfache Abschätzung z.B. ein Extinktionswert von $E = 1,5$ gesetzt werden (alternativ kann für eine genauere Vorgehensweise auch mit der Kantensprungannahme $\Delta E = 1$ gerechnet werden). Aus der NIST-Datenbank [65] können nun für das Fe_2O_3 , für das PET-Substrat sowie die Lackmatrix (vereinfacht als Kohlenstoff angenommen, da die exakte Zusammensetzung sehr komplex ist) die Massenschwächungskoeffizienten μ_m für den Energiewert direkt hinter der Kante (also in Analogie zu Kap. 3.3.2 bei $E = 7,14756$ keV) bestimmt werden. Somit gilt:

$$\mu_m(Fe_2O_3) = 293,5008 \frac{cm^2}{g}, \mu_m(PET, C_{10}H_8O_4) = 8,1304 \frac{cm^2}{g}, \mu_m(Lack, C) = 5,5130 \frac{cm^2}{g} \quad (25)$$

Zunächst kann die benötigte Massenbelegung Q des Eisenoxids, also des eigentlichen Analyten, unter der erwähnten Voraussetzung, dass die Gesamtextinktion hinter der Kante bei $E = 1,5$ liegen soll, bestimmt werden.

$$Q(Fe_2O_3) = \frac{E}{\mu_m(Fe_2O_3)} = \frac{1,5}{293,5008 \frac{cm^2}{g}} \approx 0,005 \frac{g}{cm^2} \quad (26)$$

Mithilfe dieses Wertes und unter der Annahme eines maximal möglichen Eisen(III)-oxid-Massenanteils von $\omega_{rel}(Fe_2O_3) = 10\%$ im Lack kann nun die damit zusammenhängende Massenbelegung des Lackes bestimmt werden.

$$\omega(Fe_2O_3) = \frac{Q(Fe_2O_3)}{Q(Fe_2O_3) + Q(Lack)} = 0,1 \quad (27)$$

$$Q(Lack) = \frac{Q(Fe_2O_3) - 0,1 \cdot Q(Fe_2O_3)}{0,1} = \frac{0,005 \frac{g}{cm^2} - 0,0005 \frac{g}{cm^2}}{0,1} \approx 0,05 \frac{g}{cm^2} \quad (28)$$

Nun kann eine erste Kontrolle der Gesamtextinktion mit beiden Massenbelegungen erfolgen (da vereinfacht nur der Beitrag des Fe_2O_3 für $E = 1,5$ berücksichtigt wurde) bzw. genauer auch mit Berücksichtigung der PET-Folie (Q (PET-Folie) ergibt sich aus der Dichte des PET sowie der Dicke, die $d = 100 \mu m$ beträgt).

$$E_{ges} = \mu_m(Fe_2O_3)Q(Fe_2O_3) + \mu_m(Lack)Q(Lack) \approx 1,75 < 3 \quad (29)$$

$$E_{\text{ges}} = \mu_{\text{m}}(\text{Fe}_2\text{O}_3)Q(\text{Fe}_2\text{O}_3) + \mu_{\text{m}}(\text{Lack})Q(\text{Lack}) + \mu_{\text{m}}(\text{PET})Q(\text{PET}) \approx 1,87 < 3 \quad (30)$$

Es folgt eine Berechnung der Füllstoff- und Lackmassen bezogen auf die Fläche der PET-Folie. Diese hat eine Fläche von $A = 150 \text{ cm}^2$.

$$m(\text{Fe}_2\text{O}_3) = Q(\text{Fe}_2\text{O}_3) \cdot A = 0,005 \frac{\text{g}}{\text{cm}^2} \cdot 150 \text{ cm}^2 \approx 0,77 \text{ g}; m(\text{Lack}) \approx 6,9 \text{ g} \quad (31)$$

Hieraus kann dann die Mischungsdichte (Füllstoff-Lack-Mischung) bestimmt werden.

$$\rho_{\text{ges}} = \frac{m_{\text{ges}}}{\frac{m(\text{Fe}_2\text{O}_3)}{\rho(\text{Fe}_2\text{O}_3)} + \frac{m(\text{Lack})}{\rho(\text{Lack})}} = \frac{7,7 \text{ g}}{\frac{0,77 \text{ g}}{5,24 \text{ gcm}^{-3}} + \frac{6,9 \text{ g}}{0,9 \text{ gcm}^{-3}}} \approx 0,95 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \quad (32)$$

Aus dieser Mischungsdichte kann jetzt die benötigte Schichtdicke des Füllstoff-Lack-Gemisches bestimmt werden. Wichtige Zusammenhänge sind hier die Formeln der Dichte ($\rho = m/V$), der Massenbelegung ($Q = m/A$) und des Volumens eines Quaders ($V = A \cdot h = A \cdot d$), als das die Lackschicht auf der PET-Folie angenommen werden kann.

$$d(\text{Mischung}) = \frac{Q(\text{Fe}_2\text{O}_3) + Q(\text{Lack})}{\rho_{\text{ges}}} = \frac{0,005 \frac{\text{g}}{\text{cm}^2} + 0,05 \frac{\text{g}}{\text{cm}^2}}{0,95 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}} \approx 0,0537 \text{ cm} \quad (33)$$

Zusammengefasst bedeutet dies, dass nach dieser Abschätzung bei einer Füllstoff-Lack-Formulierung mit einer als maximal angenommen Eisenoxid-Konzentration von $\omega_{\text{rel}}(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 10\%$ eine Schichtdicke von ca. $537 \mu\text{m}$ nötig ist, um die Bereiche der optimalen Massenbelegung des Fe_2O_3 für die XAFS-Spektroskopie zu erreichen. Hierzu sei angemerkt, dass die auf Basis der UV-strahlenhärtenden Lackmatrices hergestellten polymeren Referenzmaterialien im Regelfall Schichtdicken im ein- bis zweistelligen Mikrometerbereich (vgl. DREYER 2016 [54], THIELEKE & VOGT 2016 [55]) oder als Multischichtsysteme (Stapelung von Einzelschichten) ggf. auch im unteren dreistelligen Mikrometerbereich (vgl. SCHWARTZE 2013 [53], hier allerdings auch eher Lackprüfkarten als Substrat) aufweisen.

Im Rahmen der zu dieser Arbeit gehörenden Masterarbeit GOTTSCHALK 2016 [31] konnte für die Eisen(III)-oxid Mikropartikel kein Polymer-System präpariert werden, welches den dargestellten Abschätzungen entspricht. Als bestes Ergebnis konnte ein Referenzmaterial mit $\omega_{\text{rel}}(\text{Fe}_2\text{O}_3) \approx 5,72\%$ und einer Schichtdicke von $d \approx 150 \mu\text{m}$ durch Stapelung von drei $50 \mu\text{m}$ -Schichten erzeugt werden (Abb. 44a), wobei ein Verhältnis des hochviskosen zu niederviskosen Lacks von HV:NV = 80:20 verwendet wurde. Dies entspricht orientiert an den Abschätzungen einer Fe_2O_3 -Massenbelegung von $Q \approx 0,0015 \text{ g/cm}^2$. Höhere Füllstoffkonzentrationen

führten stets (auch bei Variationen des HV-NV-Verhältnisses und der Verwendung verschiedener Additive) zu Ablösungseffekten der ausgehärteten Schichten (Abb. 44b) sowie auch zu unvollständigen Aushärtungseffekten (aufgrund der durch die hohen Fe_2O_3 -Konzentrationen erhöhten oberflächennahen UV-Absorption). Auch höhere Schichtdicken durch das Aufbringen weiterer Schichten waren nicht möglich, da sich das Substrat (die PET-Folie) bereits ab der vierten 50 μm -Schicht anfang stark zu verformen. Ebenfalls war eine direkte Applikation dickerer Schichten anstelle der Stapelungstechnik nicht durchführbar, da das applizierte Füllstoff-Lack-Gemisch (selbst bei HV:NV = 80:20) sonst vor/ während des Aushärtens zerfloss. Somit waren homogene Schichtdicken bei einer Stapelung von mehr als drei Schichten sowie bei direkter Applikation dickerer Einzelschichten nicht zugänglich.

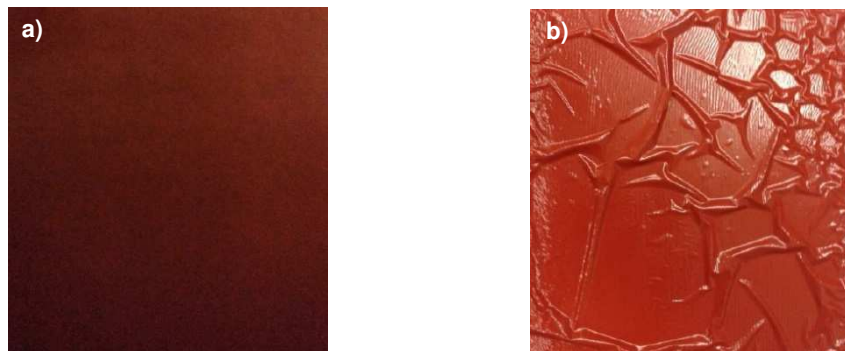


Abb. 44: Fe_2O_3 Mikropartikel im Lack – a) Schicht mit $d = 50 \mu\text{m}$ und $\omega_{\text{rel}}(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 5,72\%$, b) Schicht mit $d = 50 \mu\text{m}$ und $\omega_{\text{rel}}(\text{Fe}_2\text{O}_3) > 10\%$. Deutlich ist die Problematik des Ablösens und unvollständigen Aushärtens bei höherem Eisenoxidmassenanteil zu sehen. (aus: [31])

Demnach wurde im Fortlauf dieser Arbeit auf diesen Ergebnissen aufgebaut und zunächst das Eisen(III)-oxid-Mikropartikel-System in analoger Zielkonzentration sowie Schichtdicke (150 μm durch Stapelung von 3x 50 μm) reproduziert. Die Vorschrift hierfür entsprach der in Kap. 3.3.3 beschriebenen Vorgehensweise im Wesentlichen, ist aber in Abb. 45 noch einmal spezifisch dargestellt (die verwendeten Einwaagen können dem Anhang entnommen werden). Entscheidend ist, dass vor allem die im Vorhinein zur Verhinderung von Agglomeration stets nötige Trocknung des Füllstoffes (die Eisen(III)-oxid Mikropartikel) im Trockenschrank (bei ca. 56°C) auf mehrere Tage sowie die Aushärtezeiten auf 30 – 40 min ausgedehnt wurden. Auf Basis dessen erfolgten auch die Darstellungen der Lackansätze zur Untersuchung des Konzentrations- und Schichtdickeneinflusses auf die Labor-XAFS-Spektren (s. Kap. 4.1.6 und 4.1.7). Ferner wurde versucht, die Vorschrift auf andere der genutzten Reinstoffe anzuwenden.

Auf die Eisen(II, III)-oxid Mikropartikel führte eine nahezu unveränderte direkte Übertragung (Abb. 45) der Vorschrift (einzige Anpassung war ein leichtes Mörsern des Stoffes vor dem Einbringen in den Lack, vgl. Kap. 4.1.1 Partikelgrößenüberprüfung und Anteil von

Agglomeraten im Fe_3O_4) zur erfolgreichen Applikation eines Systems mit $d \approx 50 \mu\text{m}$ (Einfachschicht) und $\omega_{\text{rel}}(\text{Fe}_3\text{O}_4) = 5,53\%$ (abweichende Spezieskonzentration kommt daher, dass zum Ansetzen der Lacke im Regelfall mit dem Elementgehalt, als $\omega_{\text{rel}}(\text{Fe})$ gearbeitet wird; dieser betrug sowohl beim Fe_2O_3 - als auch Fe_3O_4 -System ca. 4%). Von einer Stapelung wurde hier abgesehen, da bereits bei der optischen Betrachtung der Schicht einzelne Inhomogenitäten auffielen. So war deutlich eine erhöhte Ansammlung des Füllstoffes an den ehemaligen Kontaktstellen des Rakels mit dem flüssigen Lack zu beobachten. Dies war bereits zuvor im Rahmen von GOTTSCHALK 2016 [31] bei einem Test zur Darstellung einer Fe_3O_4 -Schicht aufgefallen und trat auch bei diesen erneuten Versuchen auf.

Ebenfalls sollten zu ersten Testzwecken die beiden Eisensulfide FeS und FeS_2 in der Polymer-Methode berücksichtigt werden. Hier wurden an diversen Punkten der Vorschrift Anpassungen vorgenommen, was in Abb. 45 verdeutlicht wird. Zum einen wurden beide Proben intensiv mittels Achat-Mörser unter Argon-Dusche gemörsert, da die Partikelgrößen beider Proben, wie in Kap. 4.1.1 beschrieben, sehr groß waren und eine effektive Dispergierung ohne Zerkleinerung kaum möglich gewesen wäre. Zum anderen erfolgte die Trocknung der Stoffe nicht im Trockenschrank sondern über drei Tage im Exsikkator unter Vakuum. Eine Trocknung im Trockenschrank an der Luft bei erhöhter Temperatur hätte die Gefahr geborgen, dass die Eisen(II)-Verbindungen zumindest partiell oxidiert werden und die Speziesidentität im fertig präparierten Polymer-System nicht mehr gewährleistet hätte werden können. Während der Dispergierprozesse konnte allerdings in beiden Fällen, trotz der vorherigen Zerkleinerung und des Trocknens, eine starke und auch verhältnismäßig schnelle Tendenz zum Absetzen der Füllstoffe beobachtet werden. Aus diesem Grunde erfolgten Entnahmen aus den Füllstoff-Lackformulierungen (aus dem Konzentrat zum Ansetzen der Verdünnung; aus der Verdünnung zur Applikation auf den PET-Folien) stets bei laufender Dispergierung. Dies bedeutet, dass nach Beendigung des eigentlichen Dispergierprozesses ein leichtes Rühren der Ansätze mittels *Ultra-Turrax* (bei 800 U/min) aufrechterhalten wurde. Insgesamt konnten auf diesem Weg zwei Schichtsysteme mit $d \approx 25 \mu\text{m}$ bei einem Massengehalt von $\omega_{\text{rel}}(\text{FeS}) = 2,36\%$ und $\omega_{\text{rel}}(\text{FeS}_2) = 3,22\%$ (für beide Systeme gilt $\omega_{\text{rel}}(\text{Fe}) = 1,5\%$) erzeugt werden.

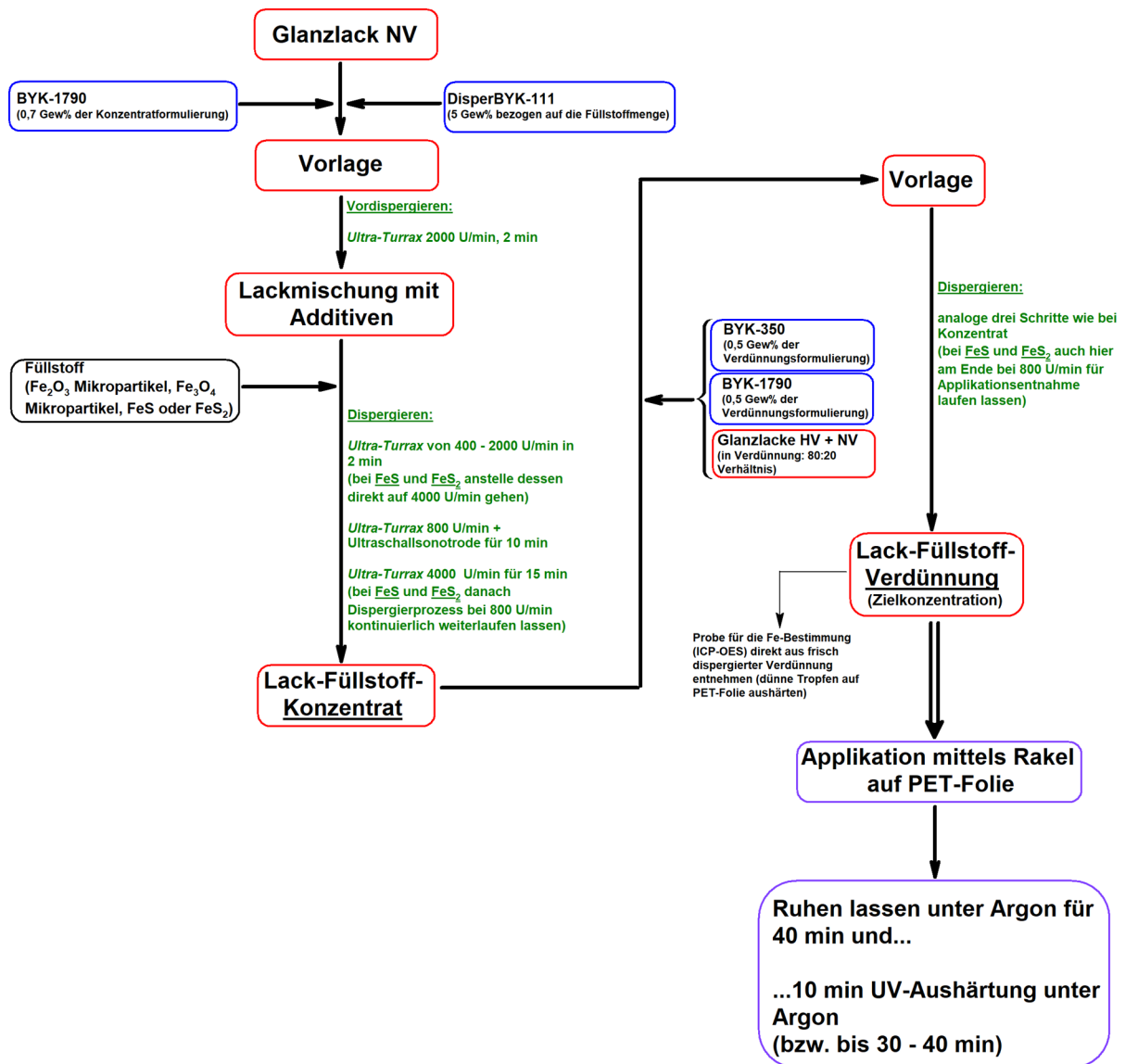



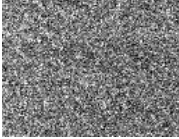
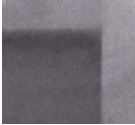
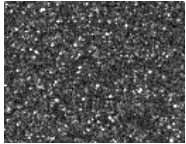

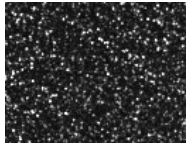


Abb. 45: Schema zur Präparation verschiedener Reinstoffe der anorganischen Eisenverbindungen – Verwendet wurde die zunächst von GOTTSCHALK 2016 [31] hauptsächlich auf das Einbringen der Fe_2O_3 Mikropartikel in die polymere Matrix getestete/ weiterentwickelte Methode. Diese wurde auf weiterführende Fragestellungen hinsichtlich der Fe_2O_3 Mikropartikel (Schicht- und Konzentrationsabhängigkeitsuntersuchungen) angewendet und ferner versucht, auf die Fe_3O_4 Mikropartikel sowie die Sulfide FeS und FeS_2 zu transferieren und anzupassen.

Die vollständig präparierten Polymer-Proben-Systeme wurden hinsichtlich Eisengehaltes mittels ICP-OES (nach Aufschluss), Homogenität mittels μ -RFA-Mappings sowie Schichtdicke mithilfe der Lichtmikroskopie analysiert. Die erhaltenen Ergebnisse und somit bestimmten Probeneigenschaften sind in Tab. 21 im Überblick für alle vier dargestellten Reinstoff-Lack-Systeme aufgeführt.

Tab. 21: Charakterisierung der Reinstoff-Polymer-Systeme – Dargestellt sind die Eisen- bzw. Eisenspeziesmassenanteile (auf Basis der Einwaagen mit Berücksichtigung der in Kap. 4.1.1 aufgeführten Speziesanteile der Reinstoffe und auf Basis der ICP-OES-Bestimmung), Homogenitäten (μ -RFA-Mappings) sowie Schichtdicken (Lichtmikroskopie). Bei den Homogenitätsangaben sind zur Veranschaulichung die Elementverteilungsbilder (für Eisen) als Graustufenbilder mit aufgeführt (in Farbe: Abb. A3). Bei den Fe_2O_3 Mikropartikeln sind zum Vergleich die Werte der in GOTTSCHALK 2016 [31] präparierten Schicht angegeben.

Eisenspezies im Polymer	$\omega_{\text{rel}}(\text{Fe}) / \%$, $\omega_{\text{rel}}(\text{Spez.}) / \%$ real, Ein- waage	$\omega_{\text{rel}}(\text{Fe}) / \%$, $\omega_{\text{rel}}(\text{Spez.}) / \%$ real, ICP-OES	Homogenität als $\sigma_{\text{rel}} / \%$	Schichtdi- cke $d_{\text{mittel}} / \mu\text{m}$ real
Fe_2O_3 (Mikropartikel) 4% Fe, 5,72% Fe_2O_3 , $d = 150 \mu\text{m}$	4,07 [31]	$4,04 \pm 0,16$ [31]	4,8 [31]	132 ± 3 [31]
	 5,82 [31]	$5,80 \pm 0,08$ [31]		
Fe_3O_4 (Mikropartikel) 4% Fe, 5,53% Fe_3O_4 , $d = 50 \mu\text{m}$	$3,90 \pm 0,08$	$3,75 \pm 0,11$	9,2	$157,34 \pm 1,20$
	 5,57 $\pm 0,12$	$5,36 \pm 0,16$		
FeS (C2) 1,5% Fe, 2,36% FeS, $d = 25 \mu\text{m}$	1,49	$1,41 \pm 0,04$	45,0	$28,61 \pm 1,23$
	 2,35	$2,22 \pm 0,17$		
FeS ₂ (C2) 1,5% Fe, 3,22% FeS ₂ , $d = 25 \mu\text{m}$	$1,48 \pm 0,03$	$1,41 \pm 0,03$	95,2	$35,84 \pm 1,16$
	 3,19 $\pm 0,07$	$3,03 \pm 0,06$		

Betreffend des jeweiligen Eisenmassenanteils bzw. Eisenspeziesanteils (Annahme auch hier, dass alles Eisen in der jeweiligen Verbindung vorliegt) ist erkennbar, dass dieser stets in einem gewissen Maßstab von dem eigentlichen Zielwert abweicht. Dies geht im Wesentlichen auf systematische Fehler beim Ansetzen der Lackformulierungen zurück, da sich das Wiegen und exakte Einhalten der Solleinwaagen der einzelnen Komponenten häufig als problematisch erweist (Viskositäten der Glanzlacke und Additive sind sehr verschieden). Außerdem muss angemerkt werden, dass bei dem Berechnen der benötigten Füllstoffeinwaagen vereinfacht mit vollständig reinen Substanzen gerechnet wurde. Bei der nachträglichen Berechnung der tatsächlich enthaltenen Speziesgehalte wurden hingegen bereits die zuvor bestimmten tatsächlichen Reinheitsgrade (vgl. Kap. 4.1.1) der verwendeten Füllstoffe genutzt. Dafür stimmen allerdings unter Berücksichtigung der Fehler die auf Basis der Realeinwaagen berechneten Eisengehalte mit den über ICP-OES bestimmten Werten gut überein. Die Homogenität ist im Falle der Fe_2O_3 Mikropartikel mit einer Elementverteilungs-Standardabweichung von $\sigma_{\text{rel}} < 10\%$ (insgesamt konnten Schichten mit $\sigma_{\text{rel}} \approx 5 - 10\%$ erzeugt werden) als sehr gut zu bezeichnen. Die Fe_3O_4 Mikropartikel sind im Vergleich dazu bereits mit $\sigma_{\text{rel}} = 19\%$ etwas inhomogener in der Lackmatrix verteilt, was allerdings u.a. gut mit der bereits erwähnten leicht erhöhten Konzentration an den ehemaligen Rakelstreifen zu erklären ist (das streifenförmige Muster der Elementverteilung ist gut in der farbigen Version des Elementverteilungsbildes zu erkennen, Abb. A3b). Hier könnte die Homogenität ggf. durch die Verwendung weiterer Additive (zum Unterbinden des Absetzens) verbessert werden. Die Verteilung bei den Sulfiden muss in beiden Fällen, allerdings mit $\sigma_{\text{rel}} = 95,2\%$ vor allem bei dem Eisen(II)-disulfid-Lacksystem als sehr inhomogen bezeichnet werden. Die körnige Erscheinung (lokale erhöhte Elementkonzentration) lässt den Schluss zu, dass in beiden Fällen die vorherige Zerkleinerung mittels Achat-Mörser (unter Ar-Dusche) der Füllstoffe nicht ausreichend war. Diese These wird dadurch zusätzlich gestützt, dass bei der lichtmikroskopischen Bestimmung der Schichtdicken in den Polymer-Querschnitten der FeS_2 -Schicht deutlich FeS_2 -Kristallite im Mikrometer-Bereich sichtbar waren (vgl. Abb. 46d). Zur Verbesserung der Homogenität ist hier also der erste Ansatzpunkt eine effektivere Zerkleinerung der Füllstoffe wie es z.B. unter Verwendung einer Kugelmühle sowie Mahlbecher mit Begasungsdeckel (um Schutzatmosphäre zu gewährleisten) möglich ist. Hinsichtlich der Schichtdicken ist zunächst zu sagen, dass die bestimmten mittleren Dicken in allen Fällen etwas höher als die Zieldicken (nominellen Dicken) sind. Zur Ergänzung kann hier auf die in Abb. 46a - d exemplarisch für jedes der vier Systeme dargestellten Lichtmikroskopiebilder verwiesen werden.

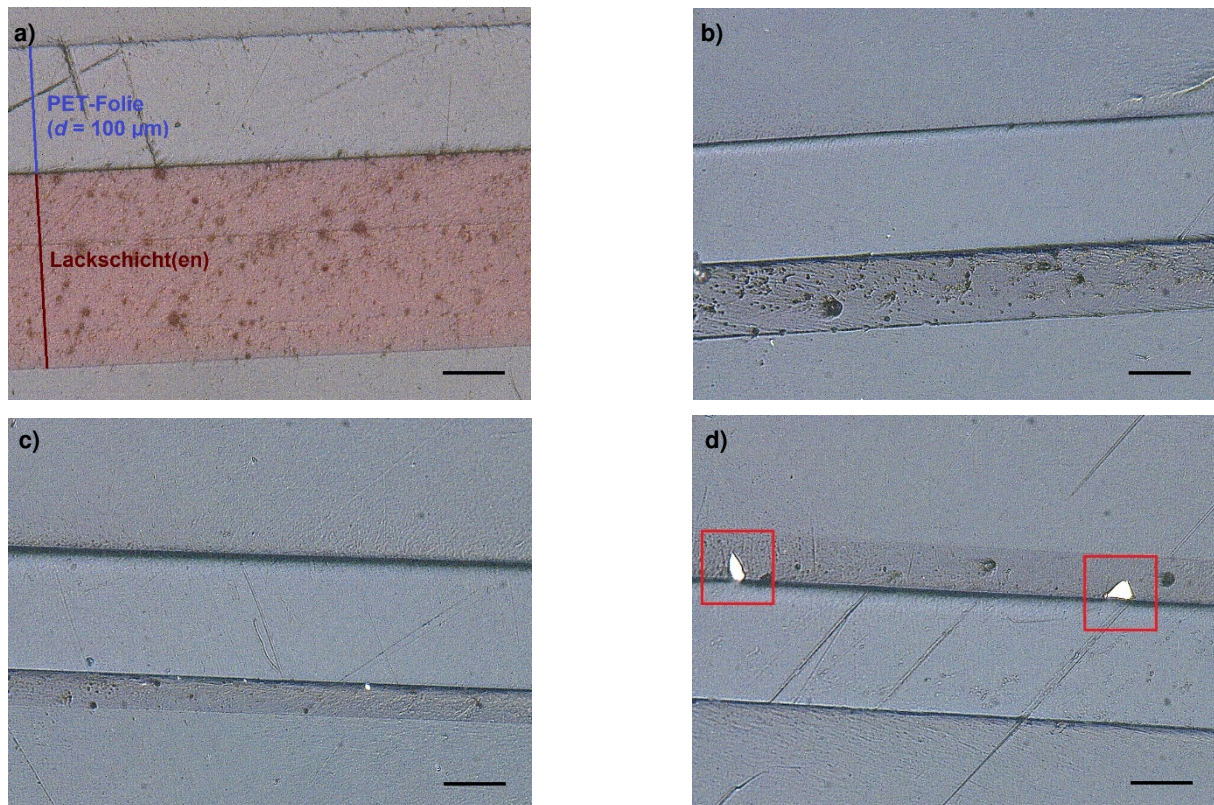
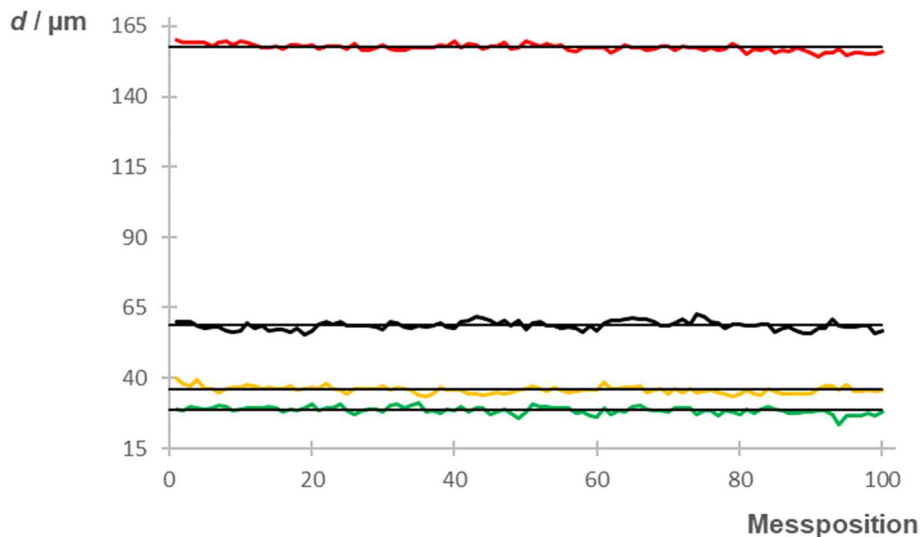


Abb. 46: Lichtmikroskopie zur Schichtdickenbestimmung der Polymer-Proben bei 700-facher Vergrößerung (Skala in schwarz: $d = 50 \mu\text{m}$) – a) Fe_2O_3 Mikropartikel (nominell: $\omega_{\text{rel}}(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 5,72\%$, $d = 150 \mu\text{m}$), b) Fe_3O_4 Mikropartikel (nominell: $\omega_{\text{rel}}(\text{Fe}_3\text{O}_4) = 5,53\%$, $d = 50 \mu\text{m}$), c) FeS (nominell: $\omega_{\text{rel}}(\text{FeS}) = 2,36\%$, $d = 25 \mu\text{m}$), d) FeS_2 (nominell: $\omega_{\text{rel}}(\text{FeS}_2) = 3,22\%$, $d = 25 \mu\text{m}$). Im Falle des FeS_2 wird die Inhomogenität bereits anhand des Vorkommens größerer Kristalle in der Schicht (rot markiert) deutlich.

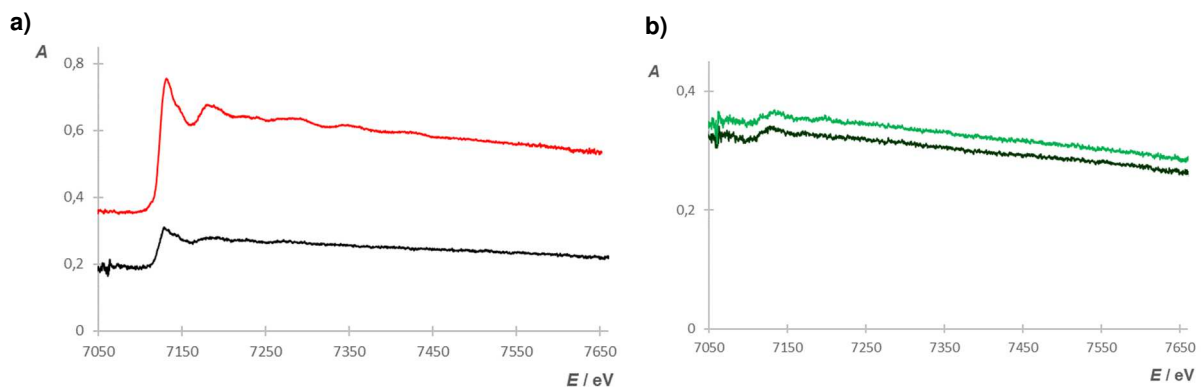
Wie in Kap. 3.3.4 betont, wurden die Schichtdicken ebenfalls hinsichtlich Gradienten bzw. Trends untersucht, um auch Aussagen zur Homogenität der Dicke machen zu können. Grund hierfür ist, dass, wie bereits mehrfach beschrieben, die XAFS-Proben sowohl in Element-/Speziesverteilung als auch in der Dicke möglichst homogen sein sollen, da beides Teilaspekte der wichtigen Massenbelegung Q sind. Graph. 11 zeigt diese Trenduntersuchungen anschaulich. Bei rein graphischer Auswertung kann gesagt werden, dass alle vier präparierten Systeme innerhalb des mit Lichtmikroskopie erfassten Bereiches in der Dicke weitgehend homogen sind, da die jeweils an den Messpunkten bestimmten Dicken um einen Mittelwert schwanken. Allerdings könnte graphisch zumindest im Eisen(III)-oxid-System ein leichter Trend vermutet werden. Alle vier Systeme sind aber im Hinblick auf die in der Labor-XAFS erfasste Probenfläche in der Dicke ausreichend homogen. Dennoch sei angemerkt, dass streng statistisch betrachtet der Trendtest nach NEUMANN [70] (bei 95% Signifikanzniveau) in allen vier Messreihen einen Trend anzeigt ($\text{PG} = 0,8 - 1,0 < \text{PW}(95\%, N = 100) = 2$).



Graph. 11: Untersuchung auf Schichtdickengradienten der Polymer-Proben - Die Messpositionen entsprechen den jeweils über die Länge des Probenquerschnitts verteilten hundert Punkten (von links nach rechts), an denen das Ausmessen der Schichtdicken durchgeführt wurde. Die Proben sind wie folgt zugeordnet: Fe_2O_3 Mikropartikel (nominell: $\omega_{\text{rel}}(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 5,72\%$, $d = 150 \mu\text{m}$) (rot), Fe_3O_4 Mikropartikel (nominell: $\omega_{\text{rel}}(\text{Fe}_3\text{O}_4) = 5,53\%$, $d = 50 \mu\text{m}$) (schwarz), FeS (nominell: $\omega_{\text{rel}}(\text{FeS}) = 2,36\%$, $d = 25 \mu\text{m}$) (grün) und FeS_2 (nominell: $\omega_{\text{rel}}(\text{FeS}_2) = 3,22\%$, $d = 25 \mu\text{m}$) (orange). Zusätzlich sind die jeweils dazugehörigen Mittelwerte als Geraden eingezeichnet (schwarz).

4.1.5 Labor-XAFS-Messungen – Eisen-Reinstoffe mittels Polymer-Methode

Die nach der Polymer-Methode präparierten Reinstoffe wurden alle, auch wenn die optimale Massenbelegung Q vor allem bei den Eisen(II, III)-oxid Mikropartikeln und den beiden Eisensulfiden sowie bei letzteren eine ausreichende Homogenität noch nicht erreicht werden konnte (vgl. Kap. 4.1.4), zu Testzwecken am Labor-XAFS-Spektrometer untersucht. Graph. 12 zeigt die erhaltenen Spektren. Es wurde hier bewusst eine nicht normierte Darstellung gewählt, um die Höhe des Untergrundes bei direkter Messung der präparierten Schichten (hier wurde keine nachträgliche Stapelung vorgenommen) zeigen zu können.



Graph. 12: Labor-XAFS-Spektroskopie der Polymer-Proben - Die Spektren sind im Rohzustand, also nicht normierten Zustand dargestellt, a) Spektren der Polymer-Systeme Fe_2O_3 Mikropartikel ($\omega_{\text{rel}}(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 5,72\%$, $d = 150 \mu\text{m}$) (rot) und Fe_3O_4 Mikropartikel ($\omega_{\text{rel}}(\text{Fe}_3\text{O}_4) = 5,53\%$, $d = 50 \mu\text{m}$) (schwarz) im Vergleich, b) Spektren der Polymer-Systeme FeS ($\omega_{\text{rel}}(\text{FeS}) = 2,36\%$, $d = 25 \mu\text{m}$) (dunkelgrün) und FeS_2 ($\omega_{\text{rel}}(\text{FeS}_2) = 3,22\%$, $d = 25 \mu\text{m}$) (grün) im Vergleich.

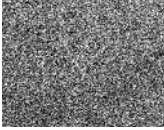




Im Falle der Eisen(III)-oxid Mikropartikel ist erkennbar, dass die bei gegebener Schichtdicke und Füllstoffkonzentration erreichte Massenbelegung von $Q(\text{Fe}_2\text{O}_3) \approx 0,8 \text{ mg/cm}^2$ bereits zu einem gut aufgelösten Spektrum führt, welches hinsichtlich dieser Qualität bereits mit den Spektren der Klebfilm- und *Pellet*-Methode (vgl. Graph. 6 und 9) weitgehend vergleichbar ist. So deutet sich z.B. die bereits ausführlich diskutierte schwach ausgeprägte Vorkante des Eisenoxids auch in der nach der Polymer-Methode präparierten Probe an. Bei den Eisen(II, III)-oxid Mikropartikeln ist dies mit einer erreichten Massenbelegung $Q(\text{Fe}_3\text{O}_4) \approx 0,3 \text{ mg/cm}^2$ nicht der Fall. Hier sind ausschließlich die Kante sowie zumindest angedeutet die EXAFS-Strukturen erkennbar. Der Vorkantenbereich, in welcher im Fe_3O_4 eigentlich eine im Vergleich zum Fe_2O_3 klarer herausgebildete Vorkante sichtbar sein sollte, ist hier aufgrund des S/N-Verhältnisses nicht erkennbar. Ggf. könnte hier aber durch eine Stapelung eine verbesserte Absorption (analog zur Stapelung der Klebfilmstreifen) erreicht werden. In noch ausgeprägterem Maße ist dies bei den erhaltenen Spektren der Sulfide mit den Massenbelegungen $Q(\text{FeS}) \approx 0,1 \text{ mg/cm}^2$ und $Q(\text{FeS}_2) \approx 0,2 \text{ mg/cm}^2$ der Fall. Hier sind aufgrund der äußerst geringen Massenbelegungen sowie sehr hohen Inhomogenitäten (s. Kap. 4.1.4) nur sehr schlecht aufgelöste Spektren mit hohem Untergrundrauschen erhalten worden, aus denen nur die angedeuteten Kanten erkannt werden können. In diesen beiden Fällen ist es auch unwahrscheinlich, dass eine Stapelung zu einer Verbesserung der Spektren führen könnte, da zwar hierdurch die Massenbelegungen erhöht aber die Homogenitäten nicht verbessert werden würden. Wie bereits in Kap. 4.1.4 beschrieben, ist hier eine Anpassung der Lackformulierung bzw. vor allem der Vorbehandlungen in Form effektiverer Zerkleinerungen der Rohsubstanzen zwingend notwendig.

4.1.6 Polymer-Methode – Untersuchung des Konzentrationseinflusses am Beispiel der Fe_2O_3 Mikropartikel

Zur Untersuchung des Konzentrationseinflusses als Teilaspekt der Massenbelegung Q auf die Labor-XAFS-Spektren der Polymer-Proben wurden Lacksysteme der Eisen(III)-oxid Mikropartikel mit konstanter nomineller Schichtdicke von $d = 150 \text{ }\mu\text{m}$ (Stapelung von $3 \times 50 \text{ }\mu\text{m}$) aber variablem Füllstoffgehalt nach der in Kap. 4.1.4 beschriebenen Vorschrift hergestellt. Es wurden fünf äquidistante Eisen(III)-oxid-Massenanteile im Bereich $\omega_{\text{rel}}(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 1,72 - 5,72\%$ als Zielfüllstoffgehalte gewählt. Im Wesentlichen war es das Ziel, XAFS-Spektren der einzelnen Konzentrationsstufen zu erhalten und diese allerdings im nicht normierten Zustand auszuwerten, da hier gleichzeitig die Grundlagen für Quantifizierungen mittels externer Kalibration unter Berücksichtigung der Analyt-Konzentration in einer (leichten) Matrix geschaffen werden sollten. Dies darf also nicht mit den bei Vorliegen eines reinen Gemisches aus unterschiedlichen Eisenverbindungen (oder der Annahme, dass ein solches vorliegt) angewendeten Verhältnisquantifizierungen verwechselt werden, die auf Basis normierten Spektren stattfinden. Tab.

22 zeigt in Analogie zu Kap. 4.1.4 die Ergebnisse der nach Präparation durchgeführten Charakterisierungen der Polymer-Proben.

Tab. 22: Charakterisierung der zur Untersuchung des Konzentrationseinflusses hergestellten Fe_2O_3 -Polymer-Systeme bei $d = 150 \mu\text{m}$ – Dargestellt sind die Eisen- bzw. Eisenspeziesmassenanteile (auf Basis der Einwaagen mit Berücksichtigung der in Kap. 4.1.1 aufgeführten Speziesanteile des Reinstoffes und auf Basis der ICP-OES-Bestimmung), Homogenitäten (μ -RFA-Mappings) sowie Schichtdicken (Lichtmikroskopie). Bei den Homogenitätsangaben sind zur Veranschaulichung die Elementverteilungsbilder (für Eisen) als Graustufenbilder mit aufgeführt (in Farbe: Abb. A4).

$\omega_{\text{rel}}(\text{Fe}) / \%$, $\omega_{\text{rel}}(\text{Fe}_2\text{O}_3) / \%$ soll	$\omega_{\text{rel}}(\text{Fe}) / \%$, $\omega_{\text{rel}}(\text{Fe}_2\text{O}_3) / \%$ real, Einwaage	$\omega_{\text{rel}}(\text{Fe}) / \%$, $\omega_{\text{rel}}(\text{Fe}_2\text{O}_3) / \%$ real, ICP-OES	Homogenität als $\sigma_{\text{rel}} / \%$	Schichtdicke $d_{\text{mittel}} / \mu\text{m}$ real
1,2 1,72	$1,20 \pm 0,02$ $1,71 \pm 0,03$	$0,66 \pm 0,06$ $0,94 \pm 0,09$	23,9 	$130,65 \pm 2,30$
1,9 2,72	$1,85 \pm 0,03$ $2,65 \pm 0,05$	$1,84 \pm 0,06$ $2,63 \pm 0,09$	14,6 	$236,12 \pm 16,96$
2,6 3,72	$2,52 \pm 0,05$ $3,61 \pm 0,07$	$2,30 \pm 0,05$ $3,29 \pm 0,07$	14,0 	$131,77 \pm 15,18$
3,3 4,72	$3,20 \pm 0,06$ $4,58 \pm 0,09$	$2,63 \pm 0,05$ $3,76 \pm 0,07$	13,3 	$188,90 \pm 12,32$
4 5,72	$3,90 \pm 0,08$ $5,58 \pm 0,11$	$4,09 \pm 0,06$ $5,85 \pm 0,09$	11,3 	$131,87 \pm 3,63$

Aus den Ergebnissen sind drei wesentliche Aspekte erkennbar. Zum ersten weichen die mithilfe der ICP-OES ermittelten Eisengehalte selbst unter Berücksichtigung der Fehler in allen Fällen (Ausnahme bei $\omega_{\text{rel}}(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 2,72\%$) signifikant von den auf Basis der Einwaagen

bestimmten Werten ab. Dies könnte entweder mit einer unvollständigen Dispergierung bzw. mit Absetzungen des Füllstoffes in den präparierten Schichten erklärt werden, oder aber nur mit Absetzungen in den für die ICP-OES-Analyse separat entnommenen und ausgehärteten Proben der Lackformulierungen (vgl. Kap. 3.3.4 Vorgehensweise zur ICP-OES-Probennahme der Polymer-Proben). Die zweite Erklärung scheint der Realität am nächsten zu kommen, da bei der Probennahme ein systematischer Fehler in Form zu großer Volumina und somit zu großer Probentropfen gemacht wurde und demnach das Aushärten deutlich länger gedauert hat und mitunter auch nicht ganz vollständig war. Daher ist ein Absetzen der Mikropartikel in diesen Fällen sehr wahrscheinlich. Zum zweiten ist deutlich ein Trend in Form einer Zunahme der Elementverteilungshomogenität (als Abnahme der relativen Standardabweichungen) mit zunehmender Eisen(III)-oxid-Konzentration zu beobachten. Die Erklärungsansätze hierfür können gut im Zusammenhang mit dem dritten erkennbaren Phänomen betrachtet werden, nämlich, dass die real erhaltenen Schichtdicken bei den mittleren Füllstoffkonzentrationen in höherem Ausmaß von der Zieldicke abweichen bzw. erhöhte Standardabweichungen aufweisen. In Abb. 47 sind exemplarisch lichtmikroskopische Aufnahmen der Schichten der Füllstoffkonzentrationen $\omega_{\text{rel}}(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 5,72\%$ und $\omega_{\text{rel}}(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 2,72\%$ bei gleicher Vergrößerung dargestellt (Aufnahmen der anderen Konzentrationsstufen befinden sich im Anhang, Abb. A6).

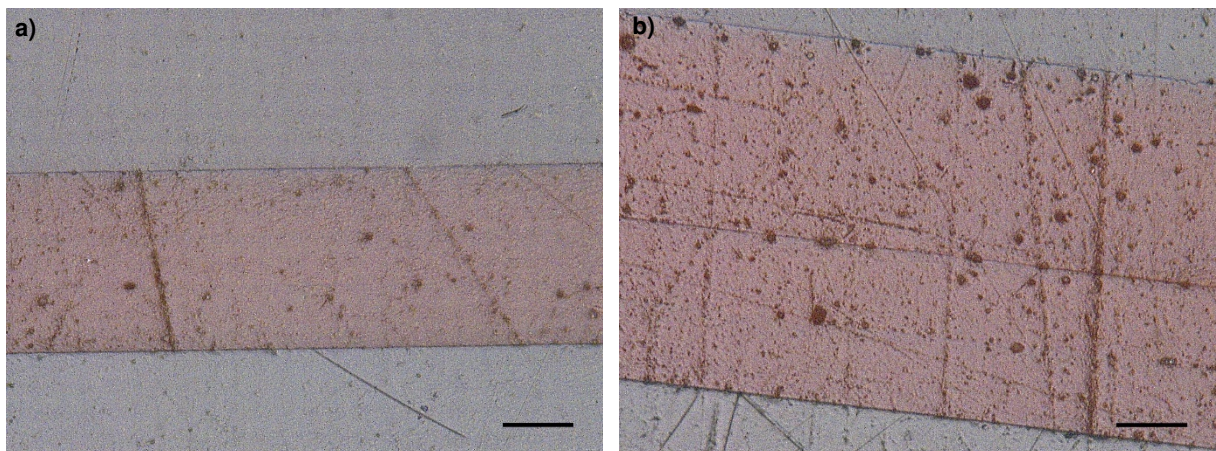
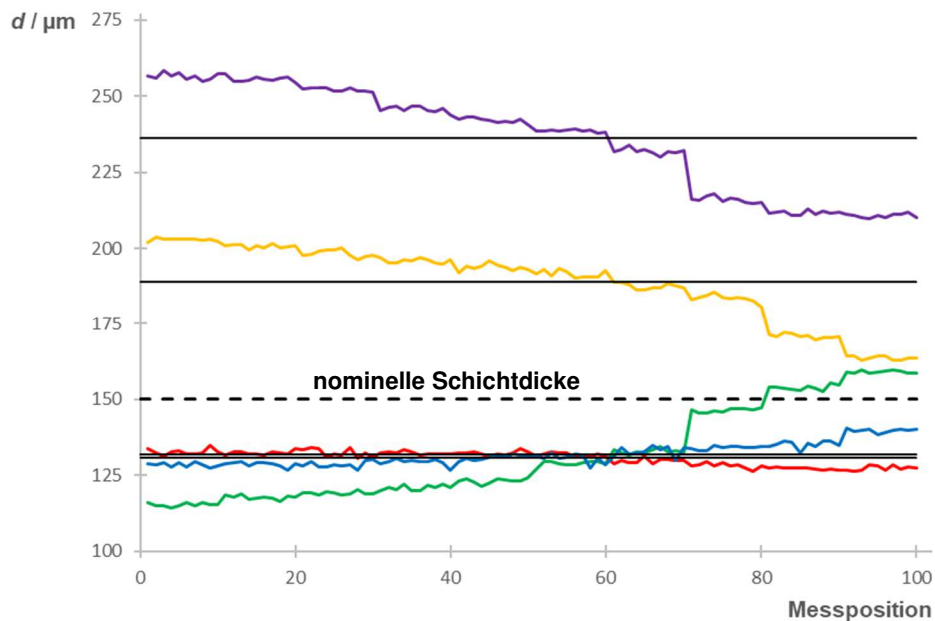


Abb. 47: Lichtmikroskopie zur Schichtdickenbestimmung der Polymer- Fe_2O_3 -Proben (Konzentrationsabhängigkeit) bei 700-facher Vergrößerung (Skala in schwarz: $d = 50 \mu\text{m}$) – Die nominelle Schichtdicke beträgt in allen Fällen $d = 150 \mu\text{m}$, a) $\omega_{\text{rel}}(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 5,72\%$, b) $\omega_{\text{rel}}(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 2,72\%$. Erkennbar ist, dass die real erhaltene Schichtdicke bei der Probe $\omega_{\text{rel}}(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 2,72\%$ deutlich oberhalb der angestrebten Ausmaße liegt.

Beim Vergleich der beiden Konzentrationsstufen ist gut erkennbar, dass das 2,72%-System erheblich von der Zielschichtdicke ($d = 150 \mu\text{m}$) abweicht. Ergänzend hierzu müssen die Untersuchungen der einzelnen Systeme auf Schichtdickentrends mittels Trendtest nach NEUMANN [70] betrachtet werden, die in Graph. 13 präsentiert werden. Bereits anhand der rein graphischen Auswertung ist leicht ersichtlich, dass die Polymer-Systeme der mittleren Fe_2O_3 -Gehalte (vor allem 2,72% Fe_2O_3) neben der erheblichen Abweichung von der Zieldicke auch

einen im Vergleich zur geringsten und höchsten Konzentration hoch signifikanten Trend aufweisen ($PW \approx 0,02 \ll PG (95\%, N = 100) = 2$).



Graph. 13: Untersuchung auf Schichtdickengradienten der Polymer- Fe_2O_3 -Proben (Konzentrationsabhängigkeit) mit nominell $d = 150 \mu\text{m}$ - Die Messpositionen entsprechen den jeweils über die Länge des Probenquerschnitts verteilten hundert Punkten (von links nach rechts), an denen das Ausmessen der Schichtdicken durchgeführt wurde. Die Proben sind orientiert an den nominellen Massenanteilen wie folgt zugeordnet: $\omega_{\text{rel}}(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 1,72\%$ (rot), $\omega_{\text{rel}}(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 2,72\%$ (violett), $\omega_{\text{rel}}(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 3,72\%$ (grün), $\omega_{\text{rel}}(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 4,72\%$ (orange), $\omega_{\text{rel}}(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 5,72\%$ (blau). Zusätzlich sind die jeweils dazugehörigen Mittelwerte als Geraden (schwarz) und die nominelle Dicke als Linie (schwarz, gestrichelt) eingezeichnet.

Die Erklärungen hierfür können darin gesehen werden, dass bei der Präparation eine zunächst mit steigendem Füllstoffgehalt stetig zunehmende Verformung des Substrates (Krümmung/Biegung) und somit auch der Schichten beim Aushärten beobachtet wurde, was vermutlich auf ein Zusammenziehen des Gemisches bei Aushärtung zurückzuführen ist. Erst beim maximalen Füllstoffgehalt nahm diese Verformung wieder ab, da hier ggf. die große Masse des Fe_2O_3 der Verformung entgegengewirkt hat (praktisch gravitative Effekte). Durch die hohe Verformung der Schichten kann also von einem Zusammenlaufen des noch nicht vollständig ausgehärteten Füllstoff-Lackgemisches ausgegangen werden. Somit ist erklärbar, weshalb im für die Schichtbestimmungen sowie auch für die XAFS-Spektroskopie beprobten Bereich in der Mitte der dargestellten Systeme zu hohe Werte mit stark ausgeprägtem Gradienten (entspricht dem Fließgradienten beim Zusammenziehen/ Verformen) bestimmt wurden. Da in diesen Bereichen zwangsläufig auch die Aushärtungszeiten verschieden waren, kann es hier auch zum vermehrten Absetzen und Agglomerieren der Füllstoffpartikel gekommen sein, wodurch auch die im Vergleich zur maximalen Füllstoffkonzentration schlechteren Homogenitäten erklärt werden können.

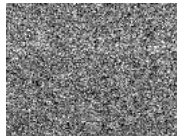
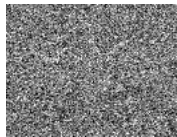


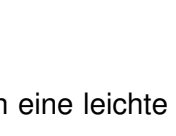
Auf Basis der dargestellten Charakterisierungsergebnisse wurde davon abgesehen, den Konzentrationseinfluss auf die Labor-XAFS-Spektren anhand der präparierten Systeme zu untersuchen (Spektren befinden sich allerdings im Anhang, Graph. A16). Besonders wesentliches Kriterium für diese Entscheidung waren vor allem die abweichenden sowie stark inhomogenen Schichtdicken¹², da vor allem die hohe Konstanz der Dicken sowohl zwischen den unterschiedlichen Füllstoffgehalten als auch innerhalb eines Systems wichtig für diese Untersuchung sind. Hierzu müssten weitere Verbesserungen der Lackformulierungen bzw. zur Vermeidung der Verformung ggf. auch andere Substrate anstelle der PET-Folien getestet werden, zumal eine zusätzliche Fixierung der Folien (mittels Klebefilm auf einer Stahl-/ Glasplatte) zwar das Verbiegen verhinderte aber dennoch zerlaufene und inhomogene Schichten bewirkte. In GOTTSCHALK 2016 [31] sind z.B. auch Labor-XAFS-Messungen eines Eisen(III)-oxid-Mikropartikel-Systems ($d = 50 \mu\text{m}$, $\omega_{\text{rel}}(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 5,72\%$) als Test mit einer Lackprüfkarte als Substrat erfolgreich durchgeführt worden, wenn auch die Gesamtabsorption höher und somit das S/N-Verhältnis schlechter im Vergleich zur PET-Folie war.

4.1.7 Polymer-Methode – Untersuchung des Schichtdickeneinflusses am Beispiel der Fe_2O_3 Mikropartikel

Um den Schichtdickeneinfluss als zweiten Teilaspekt variabler Massenbelegung Q auf die Spektren zu erfassen und zukünftige extern kalibrierte Quantifizierungen von Eisenspezies in einer (leichten) Matrix zu ermöglichen, wurden ähnlich den Konzentrationsuntersuchungen Polymer-Systeme der Eisen(III)-oxid Mikropartikel nach der in Kap. 4.1.4 vorgestellten Vorschrift präpariert. Allerdings wurde in diesem Fall die Füllstoffkonzentration mit einem nominalen Wert von $\omega_{\text{rel}}(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 5,72\%$ konstant gehalten, während vier verschiedene Schichtdicken im Bereich $d = 50 - 150 \mu\text{m}$ appliziert wurden. Die Äquidistanz der Dicken ($\Delta d = 25 \mu\text{m}$) konnte hier nur bis $d = 100 \mu\text{m}$ eingehalten werden, da alle Systeme aus derselben Füllstoff-Lack-Verdünnung zur Gewährleistung eines vollständig konstanten Füllstoffanteils dargestellt werden sollten, von welcher aber nur begrenzte Volumina zur Verfügung standen. In Tab. 23 sind die Ergebnisse der Charakterisierungen der hergestellten Polymer-Proben im Bereich Eisengehalt, Massenanteilshomogenität (bezogen auf Eisen) und Schichtdicke im Überblick dargestellt. Erwähnt sei, dass die Systeme des Schichtdickenexperiments aus derselben Fe_2O_3 -Lack-Verdünnung hergestellt worden sind, wie die in Kap. 4.1.4 vorgestellte und in den XAFS-Messungen genutzte Eisen(III)-oxid-Schicht. Demnach wurde als Probe mit $d = 150 \mu\text{m}$ auch genau diese Schicht wiederverwendet.

¹² Wäre der Gradient in den Schichtdicken geringer, so könnten anstelle der unabhängigen Untersuchung des Konzentrationseinflusses zumindest eine Untersuchung der Massenbelegung Q (Umrechnung der realen Konzentrationen und Schichtdicken in die jeweiligen Massenbelegungen Q), also kombinierte Untersuchung von Konzentration und Schichtdicke erfolgen.

Tab. 23: Charakterisierung der zur Untersuchung des Schichtdickeneinflusses hergestellten Fe₂O₃-Polymer-Systeme bei $\omega_{\text{rel}}(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 5,72\%$ – Dargestellt sind die Eisen- bzw. Eisenspeziesmassenanteile (auf Basis der Einwaagen mit Berücksichtigung der in Kap. 4.1.1 aufgeführten Speziesanteile des Reinstoffes und auf Basis der ICP-OES-Bestimmung), Homogenitäten (μ -RFA-Mappings) sowie Schichtdicken (Lichtmikroskopie). Bei den Homogenitätsangaben sind zur Veranschaulichung die Elementverteilungsbilder (für Eisen) als Graustufenbilder mit aufgeführt (in Farbe: Abb. A5 und für 150 μm A3a).

Schichtdicke $d / \mu\text{m}$ soll	Schichtdicke $d_{\text{mittel}} / \mu\text{m}$ real	Homogenität als $\sigma_{\text{rel}} / \%$		$\omega_{\text{rel}}(\text{Fe}) / \%$, $\omega_{\text{rel}}(\text{Fe}_2\text{O}_3) / \%$ real, ICP-OES
50	$57,90 \pm 0,79$	14,1		$3,75 \pm 0,11$ $5,36 \pm 0,16$
75	$87,92 \pm 1,16$	12,4		$3,75 \pm 0,11$ $5,36 \pm 0,16$
100	$123,39 \pm 2,43$	12,5		$3,75 \pm 0,11$ $5,36 \pm 0,16$
150	$157,34 \pm 1,20$	9,2		$3,75 \pm 0,11$ $5,36 \pm 0,16$

Auch im Falle der Schichtdickenvariabilität kann eine leichte Verbesserung der Homogenität mit Zunahme der applizierten Dicke beobachtet werden, allerdings sind die Homogenitäten in allen Fällen mit $\sigma_{\text{rel}} \approx 14 - 9\%$ als für die Labor-XAFS-Spektroskopie ausreichend zu bewerten. Die tatsächlich erhaltenen Schichtdicken (vgl. hierzu Abb. 48 und für $d = 150 \mu\text{m}$ Abb. 46a) sind zwar alle analog zu den in Kap. 4.1.4 untersuchten Systemen etwas größer als die nominalen Werte, doch sind die Abweichungen deutlich geringer als im Falle der Systeme zur Untersuchung des Konzentrationseinflusses (Kap. 4.1.6).

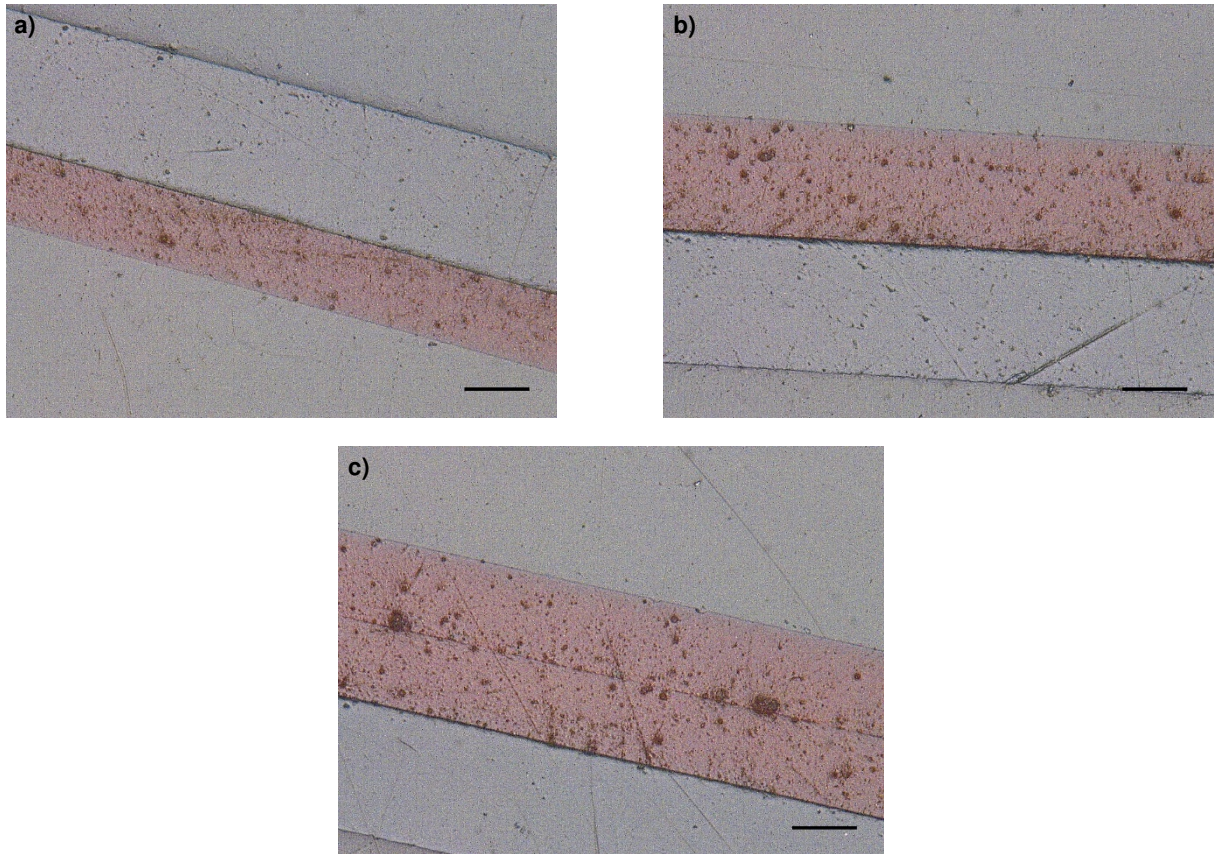
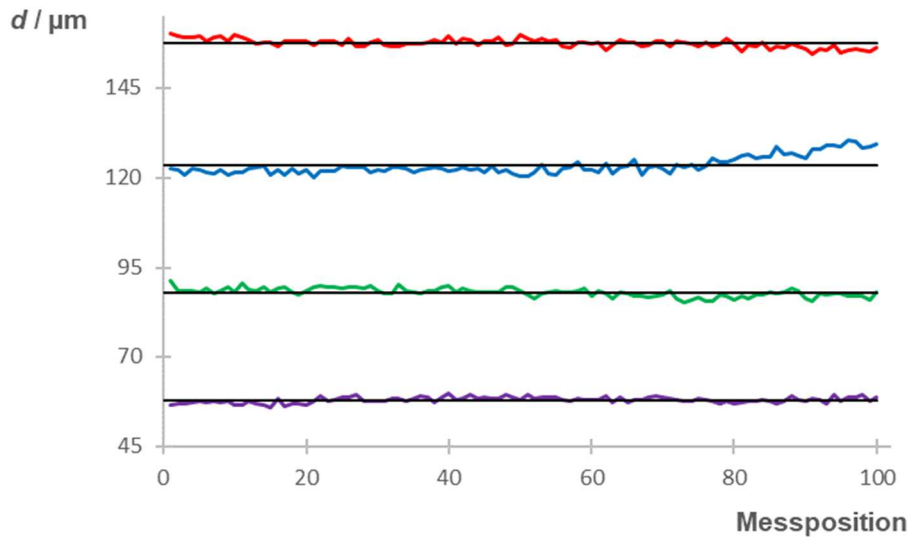


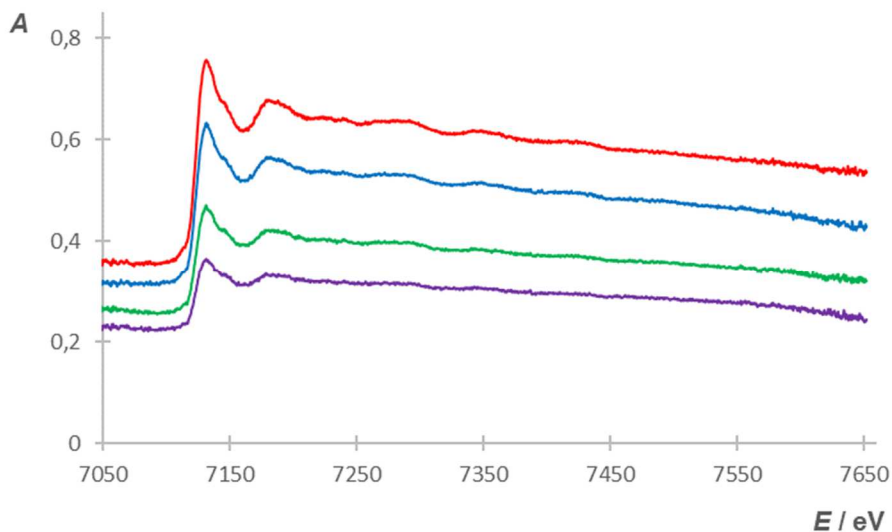
Abb. 48: Lichtmikroskopie zur Schichtdickenbestimmung der Polymer-Fe₂O₃-Proben (Schichtdickenabhängigkeit) mit nominell $\omega_{\text{rel}}(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 5,72\%$ bei 700-facher Vergrößerung (Skala in schwarz: $d = 50 \mu\text{m}$) – nominelle Dicke a) $d = 50 \mu\text{m}$, b) $d = 75 \mu\text{m}$, c) $d = 100 \mu\text{m}$. Für die vierte Schicht des Probensets sei auf Abb. 46a verwiesen, da es sich um dieselbe Probe handelt.

Ähnliche Aussagen lassen sich auch bezogen auf die Trenduntersuchungen nach NEUMANN [70] treffen, was in Graph. 14 veranschaulicht ist ($\text{PW} = 0,3 - 1,2 < \text{PG}(95\%, N = 100) = 2$). Zwar zeigt der statistische Test streng genommen auch hier in allen Fällen einen positiven Trend an, allerdings ist dieser im Vergleich zum Konzentrationsexperiment um Größenordnungen geringer ausgeprägt und liegt im Bereich, der bereits in Kap. 4.1.4 als für die Labor-XAFS annehmbar bezeichnet wurde. Demnach konnte der Schichtdickeneinfluss auf die Labor-XAFS-Spektren mithilfe der präparierten Polymer-Proben weitgehend statistisch abgesichert durchgeführt werden.



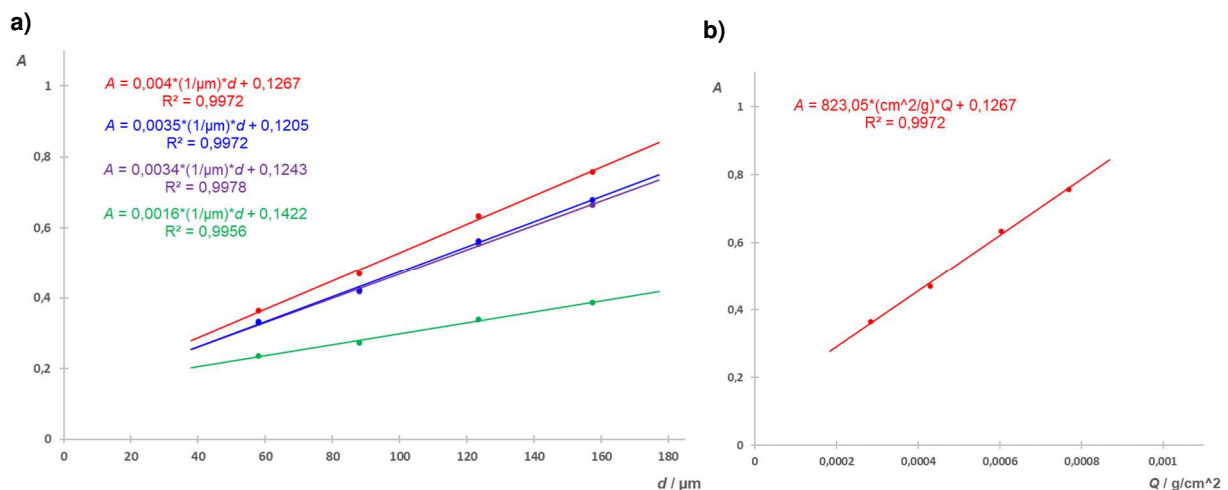
Graph. 14: Untersuchung auf Schichtdickengradienten der Polymer-Fe₂O₃-Proben (Schichtdickenabhängigkeit) mit nominell $\omega_{\text{rel}}(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 5,72\%$ - Die Messpositionen entsprechen den jeweils über die Länge des Probenquerschnitts verteilten hundert Punkten (von links nach rechts), an denen das Ausmessen der Schichtdicken durchgeführt wurde. Die Proben sind orientiert an den nominellen Dicken wie folgt zugeordnet: $d = 50 \mu\text{m}$ (violett), $d = 75 \mu\text{m}$ (grün), $d = 100 \mu\text{m}$ (blau) und $d = 150 \mu\text{m}$ (rot).

So wurden alle vier präparierten Polymer-Schicht-Systeme zunächst am Labor-XAFS-Spektrometer gemessen (zur Kontrolle wurde auch eine 50 µm Glanzlackschicht als Blindprobe mitgemessen) und anschließend die erhaltenen Spektren im Rohzustand, also nicht normiert auf den Schichtdickeneinfluss hin untersucht. In Graph. 15 sind diese Spektren dargestellt.



Graph. 15: Labor-XAFS-Spektroskopie zur Untersuchung des Schichtdickeneinflusses am Beispiel eines Polymer-Systems der Fe₂O₃ Mikropartikel mit $\omega_{\text{rel}}(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 5,72\%$ - Die Spektren sind im Rohzustand, sprich nicht normiert dargestellt. Zu sehen sind die Spektren der Systeme mit den nominellen Schichtdicken $d = 50 \mu\text{m}$ (violett), $d = 75 \mu\text{m}$ (grün), $d = 100 \mu\text{m}$ (blau) und $d = 150 \mu\text{m}$ (rot).

Direkt aus dieser graphischen Darstellung ist eine erwartete Zunahme der Absorption (sowie auch Auflösung der Spektren und Herausbildung der Feinstrukturen) mit steigender Schichtdicke d und somit auch Massenbelegung Q zu erkennen. Zur genaueren Untersuchung dieser beobachteten Extinktionszunahme wurden die Absorptionen bei vier unterschiedlichen Energiewerten gewählt. Die Wahl fiel hierbei auf einen Wert im Vorkantenbereich ($E = 7114,8426$ eV), direkt am prinzipiellen Maximum ($E = 7131,5513$ eV), kurz hinter der Kante/ dem Maximum ($E = 7147,7065$ eV) und im fernerem XANES- bzw. Beginn des EXAFS-Bereiches ($E = 7180,8867$ eV), wobei es sich stets um Bereiche handelt, die in ihrem jeweiligen direkten Umfeld die höchste Absorption (lokale Maxima) zeigen. Diese Absorptionen konnten nun in Abhängigkeit von der realen Schichtdicke d oder aber auch durch Umrechnung (unter Berücksichtigung des realen Füllstoffanteils) in Abhängigkeit von der realen Massenbelegung $Q(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ aufgetragen und analysiert werden, was in Graph. 16 dargestellt ist.



Graph. 16: Röntgenabsorption als Extinktion A in Abhängigkeit von der Schichtdicke d am Beispiel eines Polymer-Systems der Fe_2O_3 Mikropartikel mit $\omega_{\text{rel}}(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 5,72\%$ - a) A in Abhängigkeit von d für die Energien $E = 7114,8426$ eV (grün), $E = 7131,5513$ eV (rot), $E = 7147,7065$ eV (violett) und $E = 7180,8867$ eV (blau), b) Exemplarisch für $E = 7131,5513$ eV A in Abhängigkeit von $Q(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ (Umrechnung aus den realen Schichtdicken und den realen Massenanteilen über die Mischungsdichte). Die Linearität der Abhängigkeit ist bei allen vier gewählten Energien direkt erkennbar.

Wie aus Graph. 16 ersichtlich konnte die Abhängigkeit bei allen vier gewählten Energien gut durch eine lineare Funktion beschrieben werden. Zur statistischen Überprüfung wurde für die Extinktionen bei dem Energiewert des prinzipiellen Maximums zusätzlich eine Regression mit einem Polynom 2. Grades durchgeführt ($A = 10^{-7} \mu\text{m}^{-2} d^2 + 0,004 \mu\text{m}^{-1} d + 0,1279$) und anschließend ein Linearitätstest nach MANDEL [70] angewendet. Hier wurde ein Prüfwert von $\text{PW} \approx 0$ erhalten und somit galt $\text{PW} < \text{PG}$ ($f_1 = 1$, $f_2 = N-3$, 99%), was bedeutet, dass durch das Polynom höherer Ordnung keine signifikant bessere Beschreibung erfolgt und daher die Linearität der Abhängigkeit bestätigt ist. Demnach erfolgte die genauere Auswertung direkt nach DIN 38402-51 [181] und DIN 32645 [182], sprich analog zu den Auswertungen linearer Regressionen zur Quantifizierung von Analyten (zumal die Schichtdicke d ja direkt mit der Massenbelegung Q

und somit einer Art von Gehaltsangabe zusammenhängt). In Tab. 24 sind die so erhaltenen statistischen Kenngrößen (für die Schichtdickenabhängigkeit ohne Umrechnung in die Massenbelegung) der linearen Regressionen im Überblick zusammengestellt.

Tab. 24: Auswertung der Schichtdickenabhängigkeit der Röntgenabsorption (bei vier ausgewählten Energien) am Beispiel des Polymer-Systems der Fe₂O₃ Mikropartikel mit $\omega_{\text{rel}}(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 5,72\%$ - Die Auswertung konnte direkt nach DIN 38402-51 [181] und DIN 32645 [182] erfolgen.

Statist. Kenngröße	$E = 7114,8426 \text{ eV}$	$E = 7131,5513 \text{ eV}$	$E = 7147,7065 \text{ eV}$	$E = 7180,8867 \text{ eV}$
Steigung b	0,0016 μm^{-1}	0,0040 μm^{-1}	0,0034 μm^{-1}	0,0035 μm^{-1}
Achsenabschnitt a	0,1422	0,1267	0,1243	0,1205
Bestimmtheitsmaß R ²	0,9956	0,9972	0,9978	0,9972
Mittelwert Extinktion A_{mittel}	0,308	0,556	0,491	0,499
Mittelwert Schichtdicke d_{mittel}	106,6375 μm	106,6375 μm	106,6375 μm	106,6375 μm
Reststandardabweichung s_y	0,0055	0,0112	0,0085	0,0100
Standardabweichung der Steigung s_b	$9,85 \cdot 10^{-5} \mu\text{m}^{-1}$	$2,01 \cdot 10^{-4} \mu\text{m}^{-1}$	$1,53 \cdot 10^{-4} \mu\text{m}^{-1}$	$1,79 \cdot 10^{-4} \mu\text{m}^{-1}$
Verfahrensstandardabweichung s_{x0}	3,53 μm	2,79 μm	2,47 μm	2,82 μm
Verfahrensvariationskoeffizient V_{x0}	3,31%	2,61%	2,32%	2,64%
Nachweisgrenze	22,82 μm	18,03 μm	16,00 μm	18,23 μm
Erfassungsgrenze	45,64 μm	36,06 μm	32,00 μm	36,46 μm
Bestimmungsgrenze	68,46 μm	54,09 μm	48,00 μm	54,68 μm

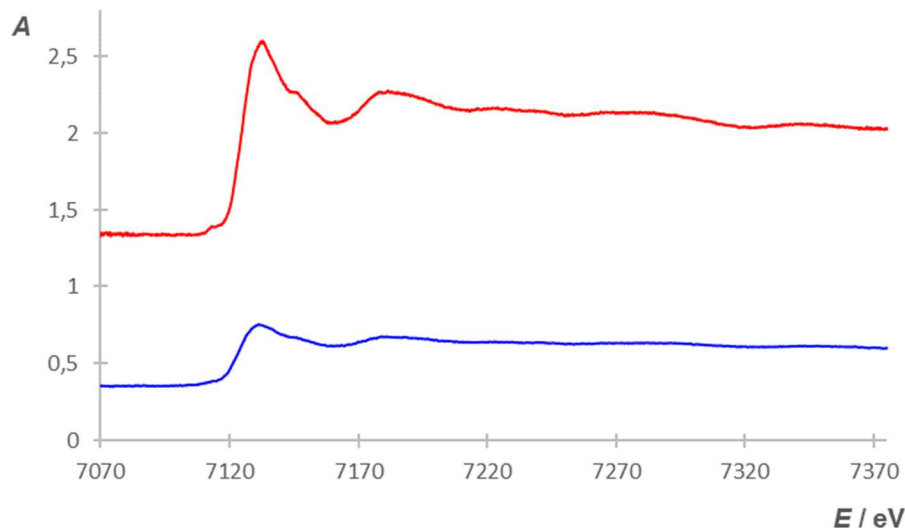
Somit ist ersichtlich, dass die Abhängigkeit von der Schichtdicke bzw. die Abhängigkeit vom schichtdickenabhängigen Teil der Massenbelegung Q im gewählten Energiebereich sowie Dicken-/ Massenbelegungsbereich deutlich linear verläuft. Ohne Berücksichtigung der Fehler der realen Schichtdicken konnten bereits Korrelationskoeffizienten von $R^2 > 0,99$ erhalten werden, sodass davon auszugehen ist, dass auch $R^2 \geq 0,999$ bei einer genaueren Berücksichtigung der Schichtdickenfehler erreicht werden kann. Somit können die Ergebnisse hinsichtlich einer Quantifizierung von Fe₂O₃ in leichter Matrix auf Basis einer externen Kalibration die Schichtdicke betreffend als positiv bewertet werden.

4.1.8 Labor-XAFS-Messungen – Vergleich der Methoden

Wie aus den in den vorangegangenen Kapiteln präsentierten Ergebnissen ersichtlich ist, kann zunächst prinzipiell gesagt werden, dass mit allen drei Präparationsmethoden Reinstoffe für die Labor-XAFS-Spektroskopie messbar appliziert werden können. Ferner ist durch das Normieren der erhaltenen Rohspektren auch stets eine Vergleichbarkeit zwischen unterschiedlich präparierten Proben gewährleistet (sofern Matrixeinflüsse auf die unmittelbare Kantenstruktur bzw. also die Absorptionseigenschaften des Absorberatoms vernachlässigt werden).

Allerdings zeigte sich zum einen, wie es auch in PRAETZ 2018 [30] und SCHLESIGER 2019 [27] bereits dargestellt wurde, dass die Klebefilm-Methode vor allem bei nanopartikulären Substanzen hinsichtlich der erreichbaren Massenbelegungen limitiert ist (sowie auch bei Proben mit sehr geringem Eisengehalt, vgl. Realprobe Olivin in Kap. 4.1.10). So konnten im Falle der Fe_2O_3 (und eingeschränkt auch der Fe_3O_4) Nanopartikel mit $Q(\text{Fe}_2\text{O}_3) \approx 0,03 - 0,04 \text{ mg/cm}^2$ pro Schicht keine ausreichenden Massenbelegungen erhalten werden. In diesem Fall wäre eine Stapelung in großer Stückzahl nötig gewesen, die allerdings zwangsläufig auch den Untergrund bzw. die Gesamttextinktion deutlich erhöht hätte. In diesen Fällen erweist sich allerdings die *Pellet*-Methode, die ohnehin aufgrund vorher relativ genau möglicher Abschätzungen und folgender Wägungen der Probenmengen (die applizierte Probenmenge wird hier eingewogen) explizite Einstellungen der Massenbelegungen ermöglicht, von Vorteil, um die XAFS-Anforderungen zu erfüllen. Allerdings wird aufgrund der physikalischen Eigenschaften der anorganischen Reinstoffe Bindemittel in Form von Wachs benötigt, was wiederum ebenfalls Beiträge zur Gesamtabsorption liefert und ferner, da es sich um eine Mischung handelt, die Homogenität einschränken kann. Die Polymer-Methode hingegen hat sich im Rahmen dieser Arbeit hinsichtlich der erreichbaren Massenbelegungen als am stärksten limitiert gezeigt. So konnte im Falle der Fe_2O_3 Mikropartikel als bestes Ergebnis ein System mit einer Schichtdicke von $d \approx 150 \mu\text{m}$ und einem Füllstoffgehalt von $\omega_{\text{rel}}(\text{Fe}_2\text{O}_3) \approx 5,72\%$, also eine Massenbelegung von $Q(\text{Fe}_2\text{O}_3) \approx 0,8 \text{ mg/cm}^2$ erreicht werden, was zwar noch unterhalb der optimalen Belegung, allerdings bereits deutlich über dem auf Klebefilm erreichten Ergebnis von $Q \approx 0,1 - 0,2 \text{ mg/cm}^2$ liegt. Im Falle des Klebefilms konnte durch acht- bis zehnfache Stapelung der Streifen allerdings die optimale Belegung und somit ein Kantensprung mit $\Delta A \approx 1$ erreicht werden, ohne eine zu hohe Gesamttextinktion zu erhalten, was in Graph. 17 anhand des nicht normierten Spektrums erkennbar ist. Mit dem Polymer-System der Fe_2O_3 Mikropartikel konnte mit gegebener Massenbelegung ein Sprung von $\Delta A \approx 0,4$ erreicht werden (s. Graph. 17), sodass in diesem Falle bei einer zwei- bis dreifachen Stapelung davon ausgegangen werden kann, dass hier ein der Klebefilm-Methode identisches Ergebnis erreicht werden kann. Somit sind also Klebefilm- und Polymer-Methode bei den Fe_2O_3 Mikropartikeln hinsichtlich der

Massenbelegungen aktuell vergleichbar (auch hinsichtlich der Gesamttextinktion, da eine doppelte bis dreifache Stapelung bei linearer Annahme die gleiche Absorption liefern würde wie die gestapelten Klebefilmstreifen). Bei den Fe_3O_4 Mikropartikeln kann eine ähnliche Vergleichbarkeit ebenfalls eingeschränkt angenommen werden.



Graph. 17: Labor-XAFS-Spektren der nach Polymer-Methode (blau) und Klebefilm-Methode (rot) präparierten Fe_2O_3 Mikropartikel (nicht normiert) - Polymer: $Q(\text{Fe}_2\text{O}_3) \approx 0,8 \text{ mg/cm}^2$, Klebefilm: acht- bis zehnfach gestapelt, pro Schicht $Q(\text{Fe}_2\text{O}_3) \approx 0,1 - 0,2 \text{ mg/cm}^2$.

Bei den beiden Eisen(II)-sulfiden FeS und FeS_2 ist diese Vergleichbarkeit allerdings bei aktuellem Stand nicht mehr gegeben, da hier auf den Klebefilmen bereits deutlich höhere Massenbelegungen ($Q(\text{FeS}) \approx 0,8 - 2,8 \text{ mg/cm}^2$, $Q(\text{FeS}_2) \approx 0,5 - 1 \text{ mg/cm}^2$) erreicht werden konnten als im Falle der Polymer-Proben ($Q(\text{FeS}) \approx 0,1 \text{ mg/cm}^2$, $Q(\text{FeS}_2) \approx 0,2 \text{ mg/cm}^2$). Außerdem muss angemerkt werden, dass es aktuell noch nicht gelungen ist, alle in dieser Arbeit berücksichtigten Reinstoffe überhaupt in die Polymermatrix einzubringen, während mit der Klebefilm- und bzw. oder der *Pellet*-Methode in Summe alle Stoffe erfolgreich präpariert werden konnten.

Ein weiterer Aspekt, der neben den absolut erreichten Massenbelegungen bei einem Vergleich der Methoden berücksichtigt werden muss, ist die Homogenität, wenn auch diese durch die bereits beschriebene Bewegung der Probe etwas geringere Bedeutung hat als die absolute Massenbelegung. Abb. 49 zeigt exemplarisch mittels $\mu\text{-RFA-Mappings}$ erhaltene Eisen-Verteilungsbilder der nach den drei verschiedenen Methoden präparierten Eisen(III)-oxid Mikropartikel. Der Vergleich dieser Homogenitäten soll an dieser Stelle aber rein qualitativ und phänomenologisch ohne Nennung von Werten erfolgen, da zum einen unterschiedliche Geräte für die *Mappings* genutzt wurden und zum anderen die Auswertungen (z.B. das Setzen der Kontraste) auf unterschiedliche Arten erfolgte. Außerdem sei an dieser Stelle erneut auf die in Kap. 3.3.4 bereits erwähnte Beeinflussung der *ImageJ*-Auswertungen durch Aspekte wie

Speicherformate verwiesen (vgl. HEIMLER 2019 [203]), was einen potentiellen Vergleich der *Mappings* bzw. erhaltener konkreter Standardabweichungen weiter einschränkt.

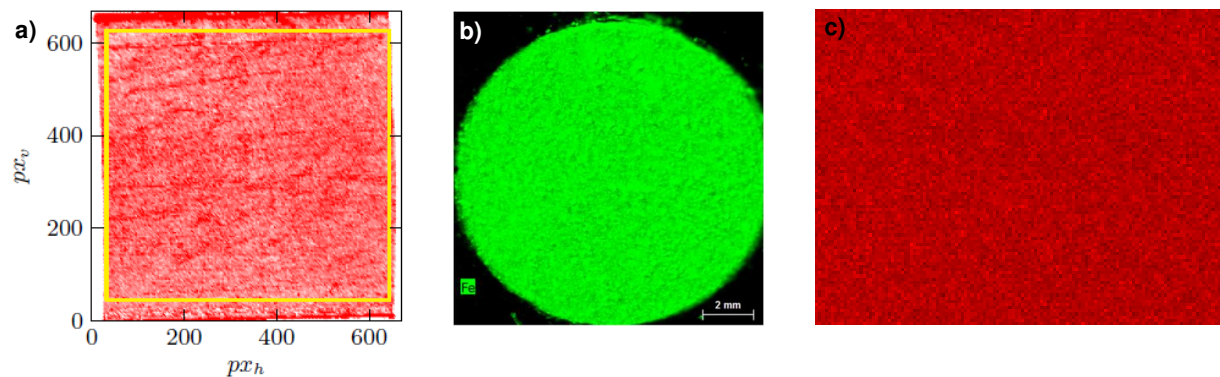


Abb. 49: Elementverteilungsbilder (Fe) der für die Labor-XAFS-Spektroskopie präparierten Fe_2O_3 Mikropartikel – a) Klebefilm-Methode (aus: [27]), b) *Pellet*-Methode, mit Bindemittel (aus: [30]), c) Polymer-Methode.

Aus den *Mappings* ist somit ersichtlich, dass auf dem Klebefilm ein streifenförmiges, durch die Applikationsmethode mittels Pinsel entstandenes Muster erkennbar ist (vgl. SCHLESIGER 2019 [27]), was demnach also Inhomogenität impliziert. Dies ist auch bereits an der mehrfach genannten Spannweite der erreichten Massenbelegung von $Q(\text{Fe}_2\text{O}_3) \approx 0,1 - 0,2 \text{ mg/cm}^2$ evident. Dies ist bei der *Pellet*-Probe sowie besonders deutlich bei der Polymer-Probe nicht der Fall, sodass hier von höheren Homogenitäten ausgegangen werden kann. In ausgeprägterer Form wird der Homogenitätsunterschied auch an den Fe_2O_3 Nanopartikeln deutlich (Abb. 50), die allerdings im Rahmen der Arbeit nicht nach der Polymer-Methode präpariert wurden.

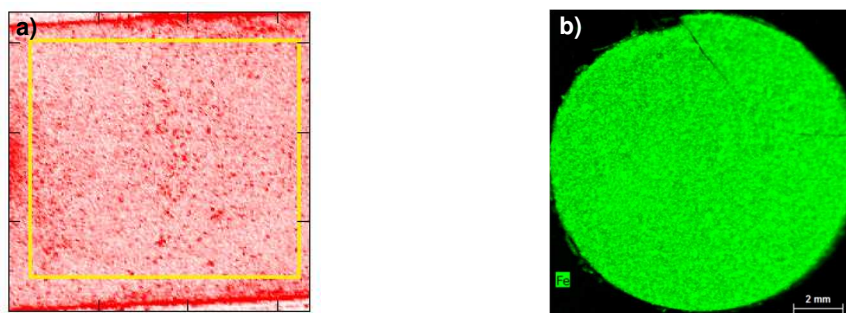


Abb. 50: Elementverteilungsbilder (Fe) der für die Labor-XAFS-Spektroskopie präparierten Fe_2O_3 Nanopartikel – a) Klebefilm-Methode (aus: [27]), b) *Pellet*-Methode, mit Bindemittel (aus: [30]).

Es ist erkennbar, dass mit der Klebefilm-Methode nicht nur die absolut erreichte Massenbelegung zu gering sondern deren Inhomogenität durch deutlich erkennbare Agglomeration gleichzeitig auch sehr hoch ist. Die sulfidischen Eisenreinstoffe müssen bei einem Vergleich der Methoden hinsichtlich Homogenität zunächst unberücksichtigt bleiben, da für diese weder mit der Klebefilm- noch mit der Polymer- oder *Pellet*-Methode hohe Homogenitäten erreicht

werden konnten. Diese Problematik geht allerdings wie bereits erwähnt nicht auf die Präparationsmethoden selber, sondern vielmehr auf die vorherige und nicht ausreichende Zerkleinerung durch Mörsern zurück.

Als letzter Aspekt des Methodenvergleiches soll auch der präparative Aufwand sowie die Anwendbarkeit auf Mischungen und Realproben bedacht werden. Aus diesem Blickwinkel stehen die Klebefilm-Methode und etwas eingeschränkt auch die *Pellet*-Methode durch ihre Einfachheit und Schnelligkeit hervor. Hierzu kommt, dass mit jeweils mindestens einer der beiden Methoden alle der ausgewählten Reinstoffe erfolgreich präpariert werden konnten, sodass hier von einer breiten Anwendbarkeit auch für Mischungen und Realproben sowohl in qualitativer Hinsicht als auch in Bezug auf Verhältnisquantifizierungen ausgegangen werden kann. Die Polymer-Methode hingegen ist apparativ aufwändiger sowie auch zeitintensiver, zumal sich erneut gezeigt hat, dass theoretisch für jede Spezies eine eigene Lackformulierung und Applikationsvorschrift gefunden werden muss. Demnach erscheint eine Anwendung auf Mischungen oder gar Realproben problematisch, da in diesen Fällen ein schmaler Konsens in den Lackformulierungen für die enthaltenen Mischungsbestandteile gefunden werden müsste. Allerdings bietet die Polymermethode großes Potential was Quantifizierungen von reinen Eisenspezies in (leichten) Matrices mittels externer Kalibrationen angeht.

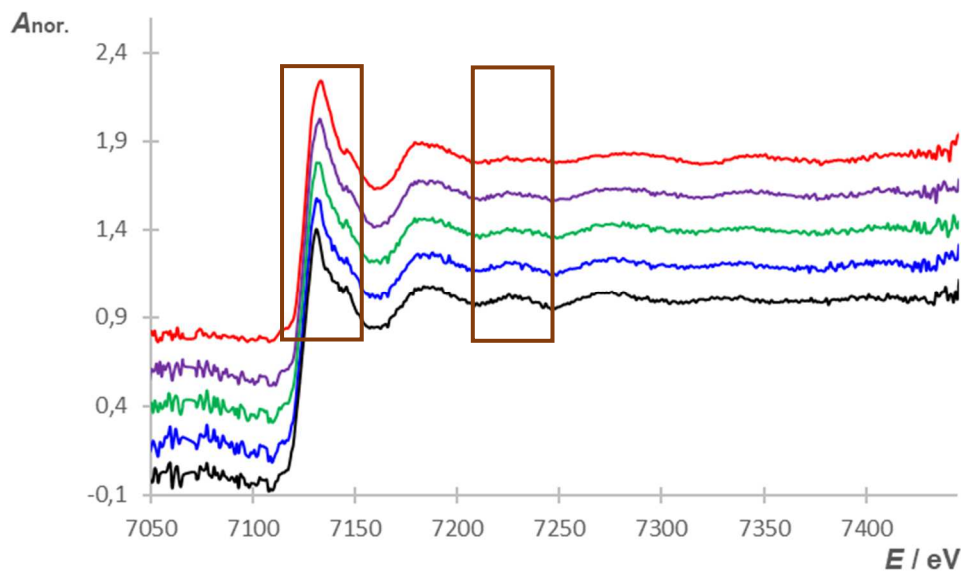
In den folgenden Untersuchungen von Mischungen sowie Realproben wurde aus den genannten Gründen ausschließlich die Klebefilm-Methode verwendet.

4.1.9 Labor-XAFS-Messungen – Einfache Mischungen der Eisen-Reinstoffe und Quantifizierung

Mischungen von (anorganischen) Eisenspezies können aktuell auf zwei verschiedenen Wegen für die Labor-XAFS-Spektroskopie präpariert werden. Zum einen können Klebefilm-Streifen mit jeweils reinen Spezies in unterschiedlichen Verhältnissen gestapelt werden, sodass sich für die Messung „formal“ eine Mischung ergibt, was z.B. in SCHLESIGER et al. 2015 [28] für das Mischungssystem Fe-Fe₂O₃ angewendet wurde. Zum anderen können die reinen Eisenspezies vor der Präparation mittels Mörser zu einem Pulvergemisch vermengt und direkt als solche Mischung auf Klebefilm präpariert werden. Dieser zweite Weg wurde im Rahmen dieser Arbeit gewählt. Berücksichtigt wurden experimentell die Mischungssysteme Fe₂O₃-Fe₃O₄ sowie Fe₂O₃-FeS₂, da diese wie bereits in der Einleitung/ Theorie begründet hohe Relevanz hinsichtlich der natürlichen Vorkommen und somit der mineralischen Realproben haben. Präsentiert werden hier allerdings nur die Untersuchungen des Oxid-Gemisches, da die Spektren der Oxid-Sulfid-Mischung eine nachträgliche Veränderung des FeS₂-Anteils in Form

von Oxidation zum Fe_2O_3 (vermutlich aufgrund zu langen Luftkontaktes oder nicht ausreichender Lagerung unter Inertgas; durch das Mörsern zum Ansetzen der Mischung erhöht sich zusätzlich die Oberfläche, sodass das Sulfid noch empfindlicher wird) zeigten.

So wurden aus den Fe_2O_3 und Fe_3O_4 Mikropartikeln gravimetrisch Mischungen der Fe_3O_4 - Fe_2O_3 -Zielverhältnisse 70 Gew.% / 30 Gew.%, 50 Gew.% / 50 Gew.% und 30 Gew.% / 70 Gew.% angesetzt, im Achat-Mörser intensiv vermengt und homogenisiert sowie anschließend auf Klebefilm präpariert und am Labor-XAFS-Spektrometer gemessen. Gleichzeitig wurden auch die auf Klebefilm applizierten Reinstoffe mitgemessen. Die Spektren wurden normiert und anschließend mittels Linearkombination (Bereich: $E = 7090 - 7300$ eV) auf die Speziesverhältnisse quantifiziert. Graph. 18 zeigt die normierten Spektren der Mischungen und Reinstoffe im Überblick.



Graph. 18: Labor-XAFS-Spektren der Eisen(III)-oxid/Eisen(II,III)-oxid-Mischungen (Klebefilm-Methode), normiert (A_{nor}) und versetzt - Dargestellt sind die Spektren der Fe_3O_4 Mikropartikel (schwarz), Mischung 70% Fe_3O_4 / 30% Fe_2O_3 (blau), Mischung 50% Fe_3O_4 / 50% Fe_2O_3 (grün), Mischung 30% Fe_3O_4 / 70% Fe_2O_3 (violett) und Fe_2O_3 Mikropartikel (rot). Hervorgehoben (braune Kästen) sind die XANES- bzw. EXAFS-Bereiche, in denen auch graphisch die Abnahme des Fe_3O_4 - bzw. Zunahme des Fe_2O_3 -Anteils gesehen werden kann.

An den in Graph. 18 ausgewählten und hervorgehobenen XANES- und EXAFS-Bereichen kann bereits direkt erkannt werden, dass wie mit den Einwaagen erzielt der Fe_3O_4 -Massenanteil ab- bzw. der Fe_2O_3 -Anteil zunimmt. Der Bereich der Vorkante, der wie in den vorherigen Kapiteln bereits ausführlich diskutiert ebenfalls Hinweise auf die beiden Speziesverhältnisse geben könnte, ist in diesen erhaltenen Spektren nicht ausreichend aufgelöst, sodass dieser zumindest graphisch in diesem Fall keine Aussagen erlaubt. Tab. 25 zeigt die anhand der Labor-XAFS-Spektroskopie über Linearkombination der Reinstoff-Spektren bestimmten Speziesverhältnisse im Vergleich zu den auf Basis der realen Einwaagen erhaltenen Werte. Bei

den Einwaagenwerten ist zu unterscheiden zwischen der vereinfachten Betrachtung der Fe_2O_3 und Fe_3O_4 Mikropartikel als Reinstoffe und einer zusätzlichen Berücksichtigung der im Rahmen der Charakterisierung erhaltenen Reinheit.

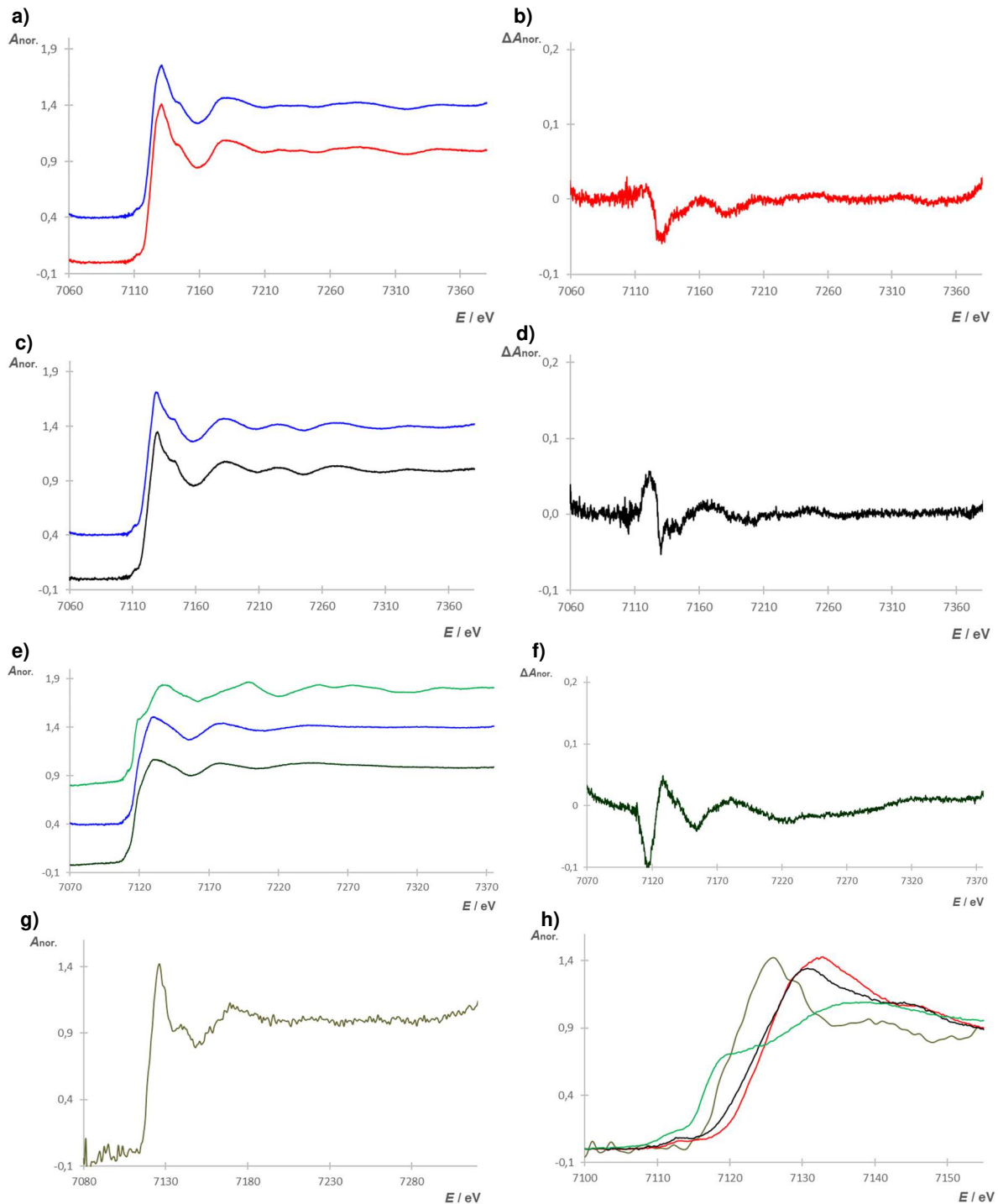
Tab. 25: Verhältnisquantifizierung der Fe_2O_3 - Fe_3O_4 -Mischungen mittels Labor-XAFS-Spektroskopie – Dargestellt sind die mithilfe der *ATHENA*-Linearkombination der Spektren der Reinstoffe bestimmten gemittelten Verhältnisse ($E = 7090 - 7300$ eV) im Vergleich zu den anhand der Einwaagen erhaltenen Werten (bei verschiedenen Annahmen).

Mischung $\omega_{\text{rel}}(\text{Fe}_2\text{O}_3)/\omega_{\text{rel}}(\text{Fe}_3\text{O}_4)$	reale Einwaage $\omega_{\text{rel}}(\text{Fe}_2\text{O}_3)/\omega_{\text{rel}}(\text{Fe}_3\text{O}_4)$	Labor-XAFS (Linearkombination mit <i>ATHENA</i>) $\omega_{\text{rel}}(\text{Fe}_2\text{O}_3)/\omega_{\text{rel}}(\text{Fe}_3\text{O}_4)$
30 / 70	Annahme reine Spezies: 31,1 / 68,9 Berücksichtigung der Reinheit: (30,3 ± 0,6) / (65,0 ± 1,3) Berücksichtigung der Reinheit, Gesamtmasse aber nur aus Speziesmassen: 31,8 / 68,2	(25,6 ± 4,4) / (74,4 ± 2,4)
50 / 50	Annahme reine Spezies: 49,8 / 50,2 Berücksichtigung der Reinheit: (48,6 ± 1,0) / (47,3 ± 1,0) Berücksichtigung der Reinheit, Gesamtmasse aber nur aus Speziesmassen: 50,6 / 49,4	(45,5 ± 4,3) / (54,5 ± 2,2)
70 / 30	Annahme reine Spezies: 69,8 / 30,2 Berücksichtigung der Reinheit: (68,0 ± 1,3) / (28,5 ± 0,6) Berücksichtigung der Reinheit, Gesamtmasse aber nur aus Speziesmassen: 70,5 / 29,5	(78,9 ± 4,0) / (21,1 ± 1,6)

Zu erkennen ist, dass die bestimmten Speziesanteile in allen drei Fällen hinsichtlich des Bereiches mit den Zielgehalten bzw. den Einwaagenverhältnissen grob übereinstimmen. Die expliziten Werte unterschieden sich allerdings, auch bei Berücksichtigung der Fehler, deutlich voneinander. Hierfür können viele Aspekte als Ursachen genannt werden. Zum einen basiert die Quantifizierung auf einem *Fit*, sprich einem Approximationsverfahren und kann demnach nicht vollständig alle Feinstrukturen der Spektren erfassen. So wird in PRAETZ 2018 [30] am Beispiel des auch im folgenden Kapitel besprochenen Magnetits (Mexiko) explizit gezeigt, dass die Quantifizierungsergebnisse je nach Probe auch davon abhängen, welcher Energiebereich des Spektrums im Rahmen des *Fits* und der Linearkombination berücksichtigt und im Detail auch welcher Algorithmus (*ATHENA* oder *Python In-house-Algorithmus*) verwendet wird. Ebenfalls muss betont werden, dass im Rahmen dieser Quantifizierungen ausschließlich die gewünschten Spezies Fe_2O_3 und Fe_3O_4 berücksichtigt werden, während Verunreinigungen durch Spezies anderer Elemente aufgrund der Normierung und durch andere Eisenspezies aufgrund des *Fittens* nur der zwei Hauptspezies vernachlässigt werden. Zum anderen muss bedacht werden, dass Pulvermischungen untersucht worden sind. Bei einer solchen Feststoffmischung muss davon ausgegangen werden, dass auch, aufgrund unterschiedlicher Partikelgrößenverteilungen, nach dem Homogenisieren im Mörser wieder Entmischungen stattgefunden haben können und somit die Verhältnisse der auf Klebefilm applizierten Mischungen von den Einwaagen abweichen. Dennoch zeigt das Modellexperiment, dass die Verhältnisquantifizierung auch anhand vorher angefertigter Pulvermischungen zumindest zum Abschätzen der Eisenspeziesanteile gut geeignet ist.

4.1.10 Labor-XAFS-Messungen – mineralische Eisen-Realproben

Die oxidisch-hydroxidischen und sulfidischen Mineralien konnten alle erfolgreich mit Massenbelegungen von $Q \approx 0,1 - 0,4 \text{ mg/cm}^2$ auf Klebefilm appliziert werden. Der Olivin hingegen musste, aufgrund seines geringen Eisengehaltes (s. Charakterisierungen Kap. 4.1.2), als *Wachs-Pellet* präpariert werden. Die sehr reinen Mineralien (vgl. Kap. 4.1.2) Hämatit (Brasilien), Magnetit (Einkristalle), Pyrrhotin (Harz) sowie Pyrit (Peru) konnten anhand der Labor-XAFS-Messungen gut bis sehr gut mit geringen Residuen den jeweiligen Reinsubstanzen zugeordnet werden bzw. konnten die Mineralien qualitativ anhand eines Vergleiches mit den Spektren der Reinsubstanzen identifiziert werden. Exemplarisch sind in Graph. 19 die erhaltenen normierten Spektren des Hämatit (Brasilien), des Magnetit (Einkristalle) und des Pyrrhotin (Harz) im Vergleich zu den jeweiligen Reinstoffen Fe_2O_3 Mikropartikel, Fe_3O_4 Mikropartikel, und FeS bzw. FeS_2 dargestellt. Die Spektren der anderen Mineralien im Vergleich zu den Reinstoffen finden sich im Anhang (Graph. A17).

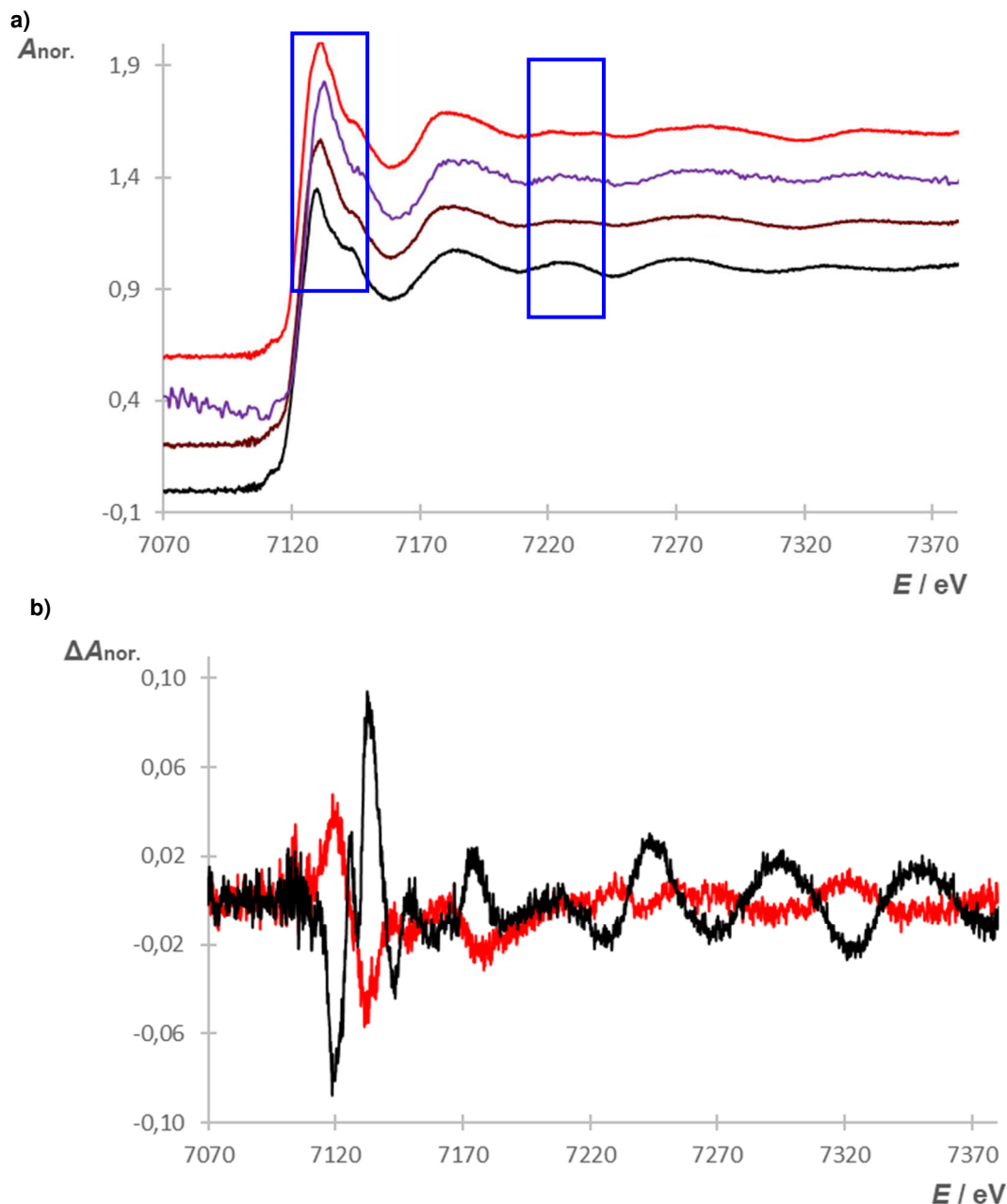


Graph. 19: Labor-XAFS-Spektren der Mineralien (auf Klebefilm, Ausnahme: Olivin) im Vergleich zu den jeweiligen Reinstoffen (auf Klebefilm) – Die Darstellungen sind normiert und versetzt, a) Spektren der Fe_2O_3 Mikropartikel (rot) und des Hämatit (Brasilien) (blau) im Vergleich, b) Residuen der Spektren der Fe_2O_3 Mikropartikel und des Hämatit (Brasilien) (als Differenz Hämatit zu Fe_2O_3 Mikro), c) Spektren der Fe_3O_4 Mikropartikel (schwarz) und des Magnetit (Einkristalle) (blau) im Vergleich, d) Residuen der Spektren der Fe_3O_4 Mikropartikel und des Magnetit (Einkristalle) (als Differenz Magnetit zu Fe_3O_4 Mikro), e) Spektren des FeS (dunkelgrün), FeS_2 (grün) und des Pyrrhotin (Harz) (blau) im Vergleich, f) Residuen der Spektren des FeS und des Pyrrhotin (Harz) (als Differenz Pyrrhotin zu FeS), g) Spektrum des Olivinsands (olivgrün) (Wachspellet), h) Spektren des Olivinsands (olivgrün), des FeS_2 (grün) und der Fe_3O_4 (schwarz) sowie Fe_2O_3 Mikropartikel (rot) im direkten Vergleich des XANES-Bereiches als unversetzte Darstellung.

Zu erkennen ist, dass sowohl das Spektrum des Hämatit (Brasilien) als auch das der Magnetit Einkristalle mit sehr geringen Residuen dem Spektrum des jeweiligen Reinstoffes entspricht. Somit können für diese beiden Fälle die bereits im Rahmen der Charakterisierungen gefundenen hohen Reinheiten erneut bestätigt sowie die Eignung der Labor-XAFS-Spektren zur qualitativen Analyse einfacher Realproben bewiesen werden. Im Falle des Pyrrhotins ist eine deutliche Abgrenzung zum FeS_2 und somit zum Pyrit möglich, während allerdings auch die Abweichungen zum Spektrum des Reinstoffes FeS noch verhältnismäßig groß sind (zumindest im Vergleich zu den Fällen Hämatit (Brasilien), Magnetit Einkristalle und vor allem Goethit (Marokko), s. Anhang). In diesem Fall muss aber die Nichtstöchiometrie, Phasenbreite und Strukturvielfalt (Überstrukturen) der Verbindungen des Typs „ FeS “ bzw. Fe_{1-x}S bedacht werden (vgl. Kap. 2.3.4), sodass diese Abweichungen zwischen der gewählten Reinsubstanz und des Pyrrhotins leicht erklärbar sind. Diese Theorie wird auch dadurch gestützt, dass bereits die XRDs der beiden Substanzen zeigen, dass keine vollständige Übereinstimmung der Phasen vorliegt (s. Charakterisierungen). Somit bestätigen die Labor-XAFS-Messungen sogar zusätzlich diese XRD-Ergebnisse. Zum Olivinsand kann gesagt werden, dass eine Messung nach Präparation als *Wachs-Pellet* zwar bereits möglich war, allerdings das erhaltene Spektrum in der Auflösung (s. S/N-Verhältnis) noch stark limitiert ist. Im Labor-Spektrum ist z.B. keine Vorkante zu beobachten, auch wenn anhand der Struktur und theoretischen Hintergründen (oktaedrische Koordination des Fe(II)), vgl. Kap. 2.3.5) sowie im Vergleich zur Literatur (z.B. WILKE et al. 2001 [207]) nur eine schwach herausgebildete Vorkante geringer Absorption zu erwarten wäre. Dies kann aber vor allem auf den sehr niedrigen Eisengehalt des gewählten Olivins und ggf. noch nicht optimale Probenpräparation (Verhältnis Olivin zu Wachs) zurückgeführt werden. Allerdings ist anhand eines Vergleichs der Kantenlagen zwischen dem Olivin und den Reinstoffen FeS_2 , Fe_3O_4 Mikropartikel und Fe_2O_3 Mikropartikel bereits gut die Oxidationsstufe +II des silicatischen Eisenminerals erkennbar. So ist die Absorptionskante des Olivinsands im Vergleich zur reinen Fe(III) -Spezies Fe_2O_3 aber auch zum gemischtvalenten Fe_3O_4 deutlich zu geringeren Energien verschoben und ähnelt stärker der Kantenlage der Fe(II) -Verbindung FeS_2 .

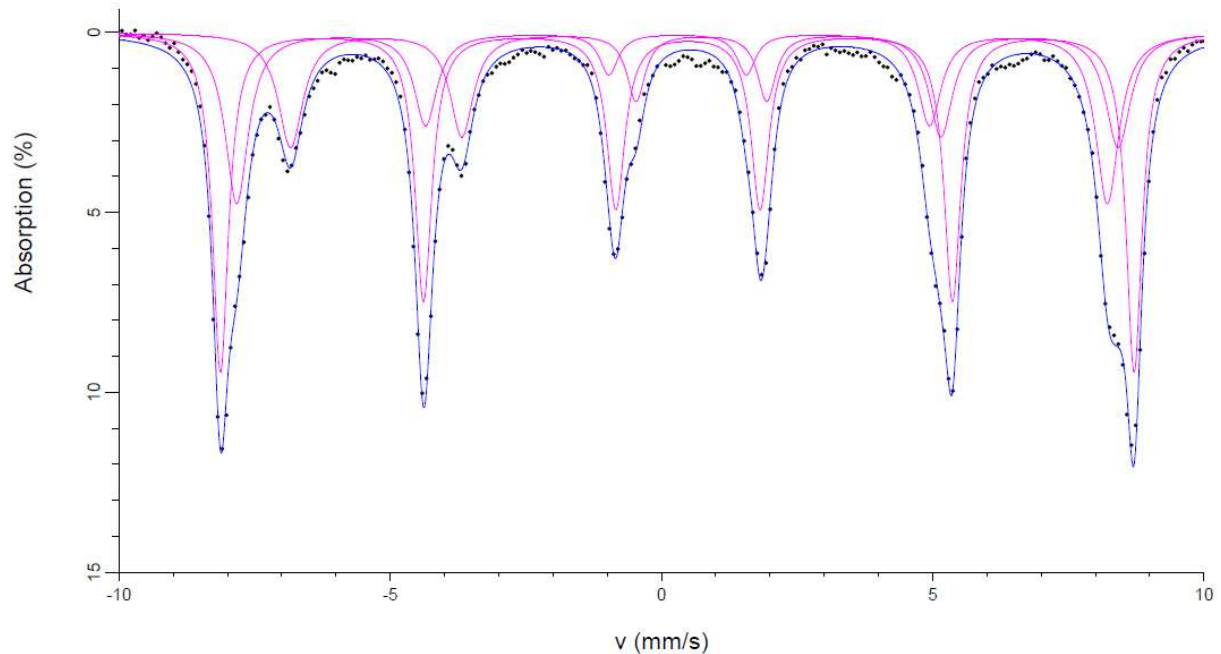
Wie die umfassenden Charakterisierungen bereits deutlich zeigten, handelt es sich bei dem mexikanischen Magnetit um eine bereits komplexere Realprobe in Form einer Mischung aus Magnetit und Hämatit. Demnach wurde diese Probe nicht nur für eine qualitative Analyse an der Labor-XAFS hinzugezogen, sondern bot sich auch gleichzeitig als Test einer Verhältnisquantifizierung auf Basis der Ergebnisse des Modellmischungssystems (Kap. 4.1.9) an. Graph. 20 zeigt das normierte Spektrum des mexikanischen Magnetit im Vergleich zu den Spektren der reinen Fe_3O_4 und Fe_2O_3 Mikropartikel sowie zur Modellmischung mit 70 Gew.% Fe_2O_3 / 30 Gew.% Fe_3O_4 (aus Kap. 4.1.9). Bereits der rein qualitative und graphische Vergleich sowie die Betrachtung der Residuen zeigen, dass das Probenspektrum vollständig weder

durch das reine Fe_2O_3 noch Fe_3O_4 ausreichend beschrieben werden kann, allerdings sind die Abweichungen zum Spektrum des Fe_2O_3 geringer als zu dem des Fe_3O_4 . Somit ist hieran bereits die aus der Charakterisierung bekannte Tatsache ersichtlich, dass es sich um ein Magnetit-Hämatit-Gemisch handelt. Außerdem kann anhand der Residuen bereits abgeschätzt werden, dass der Hämatitanteil sogar höher als der des Magnetits ist und sich somit das Probenspektrum am besten durch die Modellmischung im Verhältnis $\text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{Fe}_3\text{O}_4 = 70 : 30$ beschreiben lässt.



Graph. 20: Labor-XAFS-Spektrum des Magnetit (Mexiko) (Klebefilmmethode), normiert ($A_{\text{nor.}}$) und versetzt – Dargestellt sind a) die Spektren der Fe_3O_4 Mikropartikel (schwarz), Fe_2O_3 Mikropartikel (rot), der Modellmischung 70% Fe_2O_3 / 30% Fe_3O_4 (violett) und des mexikanischen Magnetits (grau-rot) (XANES-/ EXAFS-Bereiche, in denen die Unterschiede auch graphisch gut zu erkennen sind, sind mit einem blauen Kasten hervorgehoben), b) die Residuen zwischen Realprobe und Fe_3O_4 Mikropartikeln (schwarz) sowie Realprobe und Fe_2O_3 Mikropartikeln (rot) (jeweils als Differenz Magnetit zu Reinstoff).

An dieser Stelle bietet sich erneut ein Vergleich mit der ebenfalls an dem mexikanischen Magnetit durchgeführten MÖßBAUER-Spektroskopie an. Das hierbei erhaltene Spektrum ist in Graph. 21 dargestellt.



Graph. 21: MÖßBAUER-Spektrum des Magnetit (Mexiko) (LORENTZ-Fits der einzelnen Sextetts in rosa, gesamt in blau).

Das Spektrum lässt sich weitgehend vollständig durch drei Sextetts beschreiben, welche die Hyperfeinparameter $\delta = 0,2463$ mm/s, $\Delta Q = -0,0511$ mm/s und $H = 49,761$ T für Sextett 1, $\delta = 0,7629$ mm/s, $\Delta Q = 0,0274$ mm/s und $H = 47,3014$ T für Sextett 2 sowie $\delta = 0,3903$ mm/s, $\Delta Q = -0,0986$ mm/s und $H = 52,225$ T für Sextett 3 aufweisen. So kann anhand der in Kap. 4.1.3 bereits für die jeweiligen Reinstoffe (Fe_2O_3 und Fe_3O_4 Mikropartikel) gefundenen und diskutierten Werte eine Zuordnung von Sextett 1 und 2 zum Magnetit und Sextett 3 zum Hämatit erfolgen, was demnach ebenfalls das Vorliegen einer Mischung der beiden Mineralien bestätigt bzw. das Vorliegen einer oxidierten Magnetit-Phase des Typs $\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ (s. YOSHIDA & LANGOUCHE 2013 [208]) anzeigt.

Tab. 26 zeigt nun die Ergebnisse der quantitativen Betrachtung der Labor-XAFS-Spektren des mexikanischen Magnetits, die durch Linearkombination der Reinstoffspektren (Fe_2O_3 und Fe_3O_4 Mikropartikel) erhalten wurden und auch in PRAETZ 2018 [30] bereits dargestellt sind, anhand des Beispiels zweier Messungen.

Tab. 26: Quantitative Analyse des Magnetit (Mexiko) mittels Labor-XAFS-Spektroskopie anhand zweier Messungen – Dargestellt sind die mittels Linearkombination der Reinstoffspektren mittels *ATHENA* (Hochrechnung auf 100%) und *Python In-house-Algorithmus* (hier findet keine automatische Hochrechnung auf 100% statt) bestimmten Fe_2O_3 - und Fe_3O_4 -Massenanteilsverhältnisse. Der Fehler der angegebenen Massenanteile beträgt $\pm 1\%$. Es werden außerdem sowohl die Ergebnisse für einzelne für den *Fit* gewählte Energiebereiche als auch die insgesamt resultierenden Durchschnittswerte angegeben. Die Werte entstammen alle PRAETZ 2018 [30].

Energiebereich	Labor-XAFS (Linearkombination mit <i>ATHENA</i>) $\omega_{\text{rel}}(\text{Fe}_2\text{O}_3)/\omega_{\text{rel}}(\text{Fe}_3\text{O}_4)$	Labor-XAFS (Linearkombination mit <i>Python In-house-Algorithmus</i>) $\omega_{\text{rel}}(\text{Fe}_2\text{O}_3)/\omega_{\text{rel}}(\text{Fe}_3\text{O}_4)$
7090 – 7200 eV	62 / 38	73 / 26
7090 – 7300 eV	64 / 36	69 / 31
7050 – 7400 eV	64 / 36	67 / 33
7150 – 7300 eV	67 / 33	69 / 31
Durchschnitt	64 / 36	69 / 30
7090 – 7200 eV	69 / 32	74 / 25
7090 – 7300 eV	70 / 30	68 / 32
7050 – 7400 eV	73 / 27	69 / 31
7150 – 7300 eV	69 / 31	71 / 29
Durchschnitt	70 / 30	70 / 30

Erkennbar ist also, dass wie bereits aus der qualitativen Betrachtung der Spektren abgeschätzt, der mexikanische Magnetit aus Hämatit mit einem Massenanteil von $\omega_{\text{rel}}(\text{Fe}_2\text{O}_3) \approx 70\%$ und Magnetit mit einem Anteil $\omega_{\text{rel}}(\text{Fe}_3\text{O}_4) \approx 30\%$ besteht. Mineralogisch kann hier also eher von einem magnetithaltigen Hämatit gesprochen werden, der z.B. aus Verwitterungen eines Magnetits hervorgegangen sein kann. Betont werden muss allerdings erneut, dass es sich um eine reine Verhältnisquantifizierung handelt, in welcher weder mögliche weitere Eisenspezies (z.B. wasserhaltige Eisen(III)-oxide wie $\text{FeO}(\text{OH})$) noch andere Begleitstoffe wie die bereits im Rahmen der Charakterisierung gefundenen Silicat-Anteile berücksichtigt werden. Demnach werden die tatsächlichen Massenanteile des Hämatits und Magnetits noch einmal um einige Prozentpunkte von diesen Verhältnissen abweichen. Ebenso ist, wie bereits bei den Modellmischungen angesprochen, ersichtlich, dass die bestimmten Verhältnisse auch vom gewählten Algorithmus sowie dem zum Fitten genutzten Energiebereich abhängig sind (vgl. PRAETZ 2018 [30]). Dennoch stellen die erhaltenen Ergebnisse eine gute Abschätzung dar, zumal auch erste Ergebnisse einer quantitativen XRD (die in dieser Arbeit noch nicht dargestellt werden sollen) ähnliche Verhältnisse unter Berücksichtigung des Silicat- und sogar eines Goethit-Anteils lieferten. Vergleichende quantitative Aussagen (ebenfalls auf Basis von Verhältnissen der Spezies bzw. der Eisen(III)- und Eisen(II)-Kationen in unterschiedlicher Koordination) sind auch mit der MÖßBAUER-Spektroskopie möglich, konnten aber im Rahmen der Arbeit noch nicht vollständig erfolgen. Allerdings deuten die prozentualen Anteile (*site*

populations) der erhaltenen drei Sextetts (Sextett 1 und 2: 25,8% + 24,60 %, Sextett 3: 49,5%) ebenfalls auf einen höheren Hämatit- als Magnetitanteil hin.

4.1.11 Fazit zu den anorganischen Eisenverbindungen

Als an dieser Stelle zunächst im Überblick dargestelltes Fazit zu den anorganischen Eisenverbindungen in der Labor-XAFS-Spektroskopie können folgende Punkte genannt werden.

Die ausgewählten anorganischen Reinstoffe konnten erfolgreich und umfassend charakterisiert und so die nötigen Hintergrundinformationen (realer Eisengehalt und Speziesgehalt / Reinheit, Partikelgrößen) für die XAFS-Präparationen sowie -Messungen erhalten werden. Durch eine Präparation nach der Klebefilm- oder bei den meisten der nanopartikulären Stoffe der *Pellet*-Methode (mit Bindemittel) konnten Labor-XAFS-Spektren erhalten werden, die in allen Fällen ausreichende Unterscheidungen zwischen den Spezies (hier sowohl zwischen den Spezies allgemein, also z.B. FeS_2 von Fe_2O_3 oder Fe_2O_3 von Fe_3O_4 , als auch hinsichtlich der vorliegenden Oxidationsstufe des Eisens, also z.B. Fe(II) in den Sulfiden und Fe(III) im Fe_2O_3) im XANES- und EXAFS-Bereich zulassen. Die Spektren zeigen vor allem im Falle der Eisenoxide auch detailliertere Vorkantenstrukturen und ermöglichen somit genauere Unterscheidungen (Oxidationsstufe, Koordinationspolyeder). Auch nach der Polymer-Methode konnten bereits für die Fe_2O_3 und eingeschränkt Fe_3O_4 Mikropartikel messbare Systeme präpariert werden, die ähnlich den *Pellets* potentiell hohe Homogenitäten ermöglichen, allerdings gleichzeitig im Gegensatz zu den *Pellets* in der erreichbaren Massenbelegung stärker limitiert sind. Zwar kann hier wie bei der Klebefilm-Methode eine nachträgliche Stapelung erfolgen um vergleichbare Spektrenqualitäten zu erhalten, allerdings konnten nur vier der gewählten Reinstoffe bis jetzt in den Lack eingebracht werden, sodass noch keine breite Verwendung gegeben ist und diese aufgrund theoretisch für jede Spezies nötigen spezifischen Lackformulierungen und Applikationsvorschriften ohnehin als problematisch gesehen werden kann. Außerdem ist bei drei der vier präparierten Systeme eine Überarbeitung und Optimierung der Lackformulierungen zwingend notwendig, um höhere Massenbelegungen sowie verbesserte Homogenitäten zu erhalten. Dies betrifft aber im Falle der Sulfide auch die Klebefilm-Methode, wenn auch hier die Homogenitäten bereits etwas besser waren. An dem Polymersystem der Fe_2O_3 Mikropartikel, welches sich bereits als gut für die Labor-XAFS geeignet zeigte, konnte erfolgreich die Abhängigkeit der Absorption von der Schichtdicke d bzw. dem schichtdickenabhängigen Anteil der Massenbelegung Q untersucht werden und somit ein erster Schritt in Richtung einer Quantifizierung von Eisen(III)-oxid (oder ggf. auch anderer Eisenspezies) in einer (leichten) Matrix auf Basis einer externen Kalibration gegangen werden. Die dazugehörige Konzentrationsabhängigkeit konnte aufgrund systematischer Probleme der Probenpräparation noch

nicht untersucht werden. Im Rahmen eines Mischungs-Modellsystems aus Fe_2O_3 - und Fe_3O_4 -Mikropartikel konnte die Verhältnisquantifizierung mittels Linearkombination der Reinstanzspektren als gute Methode zur Abschätzung der Eisenspezies-Massenanteile bestätigt werden.

Die als Realproben ausgewählten Mineralien konnten analog zu den Reinstoffen erfolgreich und umfassend charakterisiert werden, wobei sich diese in fast allen Fällen wie angestrebt als weitgehend rein erwiesen. Diese reinen Proben konnten nach Präparation auf Klebefilm gut qualitativ mittels Labor-XAFS-Spektroskopie im Rahmen eines Vergleiches mit den Reinstoffspektren analysiert und zugeordnet werden. Der mexikanische Magnetit hingegen zeigte sich in der Charakterisierung als komplexere Realprobe, da ein Gemisch aus Hämatit und Magnetit vorlag. Dieses Ergebnis konnte durch die Labor-XAFS-Spektroskopie qualitativ bestätigt und auch durch Linearkombination der Reinstoffspektren sowie durch den Vergleich mit den Modellmischungen im Verhältnis genähert quantifiziert werden.

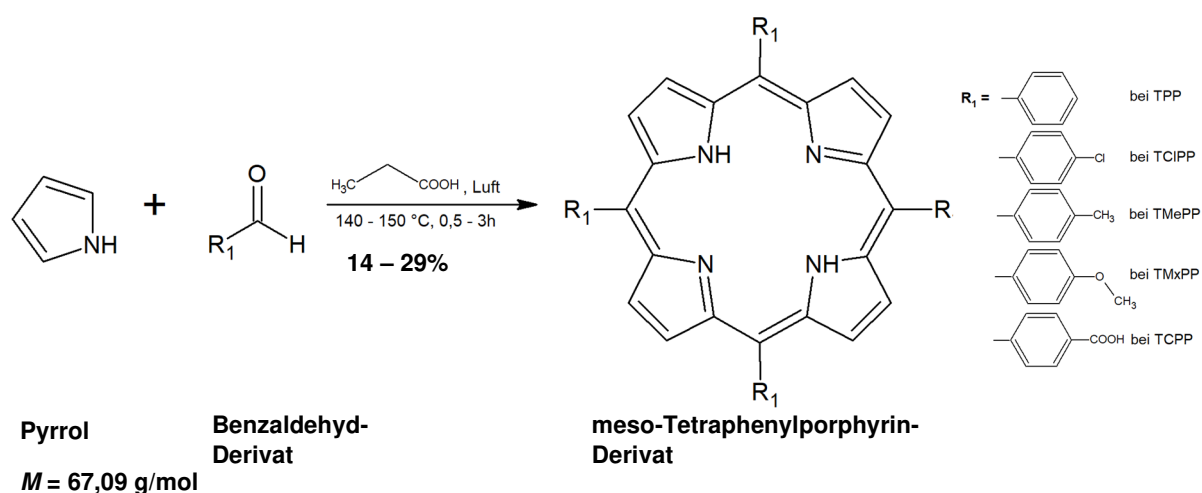
4.2 Eisenkomplexe mit organischen Liganden

4.2.1 Synthese und Charakterisierung der Eisen(III)-Porphyrin-Systeme

Die Darstellungen der Eisen(III)-Porphyrine erfolgten wie im Methodenteil beschrieben in zwei bzw. bei Berücksichtigung der primär für das TPP zusätzlich genutzten chemischen Aufreinigung drei Stufen.

Darstellung der Porphyrine:

Synthese des TPP (TCIPP, TMePP und TMxPP):



16 mL Benzaldehyd (158 mmol) wurden in einem 1 L Dreihalsrundkolben in ca. 600 mL Propionsäure unter Rühren und Rückfluss auf etwa 140 – 150 °C erhitzt. Dem siedenden Gemisch wurden dann mittels Spritze 11,2 mL Pyrrol (162 mmol) hinzugegeben, was zu einer sofortigen braun-roten bis violetten Verfärbung der Lösung führte. Das Reaktionsgemisch wurde folgend für 30 min weiterhin bei gegebener Temperatur gerührt, wodurch die Farbe der Lösung weiter an Intensität zunahm und schließlich als dunkelbraun-violett bis dunkelgrün (s. Abb. 51a) erschien. Nachdem die Reaktionslösung auf Raumtemperatur heruntergekühlt war, erfolgte eine stärkere Kühlung durch ein Eisbad (für etwa 15 min auf Eis), was zu einem deutlichen Feststoffausfall führte. Dieser wurde mittels Nutsche abfiltriert, mit viel heißem (siedendem) Wasser (200 – 300 mL oder mehr) sowie abschließend mit einigen Tropfen (kaltem) Methanol gewaschen und schließlich im Exsikkator unter Vakuum über Nacht getrocknet. Das Produkt wurde so als (dunkel)violetter Feststoff (vgl. Abb. 51b) mit Ausbeuten von 14% - 21% (ca. 3,4 g – 5,1 g) erhalten, was beides gut im Einklang mit den Literaturangaben steht.

Die meso-Porphyrine TCIPP, TMePP, TMxPP und TCPP wurden weitgehend analog zum TPP dargestellt. Tab. 27 gibt einen Überblick zu diesen Synthesen, deren Ausbeuten (decken sich ähnlich dem TPP gut mit der Literatur, insbesondere die tendenziell höhere Ausbeute beim TCPP) sowie ggf. vom TPP abweichenden Aspekten in der Synthesevorschrift. Es sei angemerkt, dass alle dargestellten meso-Porphyrine dunkel und kühl aufbewahrt wurden.

Tab. 27: Darstellungen der meso-Tetraphenylporphyrine auf Basis der für TPP entwickelten Methode im Überblick. Angegeben sind die jeweiligen stöchiometrischen Umsätze, die angepassten Reaktionszeiten, von der TPP-Vorschrift abweichende Aspekte der allgemeinen Durchführung sowie die erhaltenen Ausbeuten (und Produkteigenschaften).

Porphyrin	Umsatz	Reaktionszeit	abweichende Durchführung	Produkt, Ausbeute
TPP <i>M</i> = 614,74 g/mol	16 mL Benzaldehyd (158 mmol) (<i>M</i> = 106,12 g/mol) 11,2 mL Pyrrol (162 mmol) in 600 mL Propionsäure	30 min	-	violetter Feststoff, 14 – 21% Ausbeute (ca. 3,4 – 5,1 g)
TCIPP <i>M</i> = 752,52 g/mol	18,6 mL p-Chlorbenzaldehyd (158 mmol) (<i>M</i> = 140,57 g/mol) 11,2 mL Pyrrol (162 mmol) in 600 mL Propionsäure	2,5 h	p-Chlorbenzaldehyd musste im warmen Wasserbad zunächst geschmolzen werden Abschließende Kühlung für 30 min auf Eis-Ethanol-Kältemischung Filter verstopfte leicht bei Kontakt des Produkts mit Wasser	dunkelvioletter Feststoff (Abb. 51c), 17 – 20% Ausbeute (ca. 5 – 6 g)

Tab. 27: Fortsetzung.

Porphyrin	Umsatz	Reaktionszeit	abweichende Durchführung	Produkt, Ausbeute
TMePP <i>M</i> = 670,84 g/mol	18,7 mL p-Methylbenzaldehyd (158 mmol) (<i>M</i> = 120,15 g/mol) 11,2 mL Pyrrol (162 mmol) in 600 mL Propionsäure	3 h	Abschließende Kühlung für 30 min auf Eis-Ethanol-Kältemischung Filtrationsproblematik ähnlich wie bei TCIPP	violetter Feststoff (Abb. 51d), 18 – 20% Ausbeute (ca. 4,8 – 5,3 g)
TMxPP <i>M</i> = 734,84 g/mol	19,3 mL p-Methoxybenzaldehyd (158 mmol) (<i>M</i> = 136,15 g/mol) 11,2 mL Pyrrol (162 mmol) in 600 mL Propionsäure	3 h	Abschließende Kühlung über 2 Tage im Kühlschrank, dann 30 min Eis-Ethanol-Kältemischung	violetter Feststoff (Abb. 51e), 0,5 (ohne Kühlschrank) - 15% Ausbeute (ca. 0,14 g und 4,5 g)
TCPP <i>M</i> = 790,77 g/mol	6,13 g p-Carboxybenzaldehyd (41 mmol) (<i>M</i> = 150,13 g/mol) 2,86 mL Pyrrol (41 mmol) in 204 mL Propionsäure	2 h	Abschließende Kühlung für 30 min auf Eis-Ethanol-Kältemischung	dunkelblauer Feststoff (Abb. 51f), 28 – 29% Ausbeute (ca. 2,3 g)

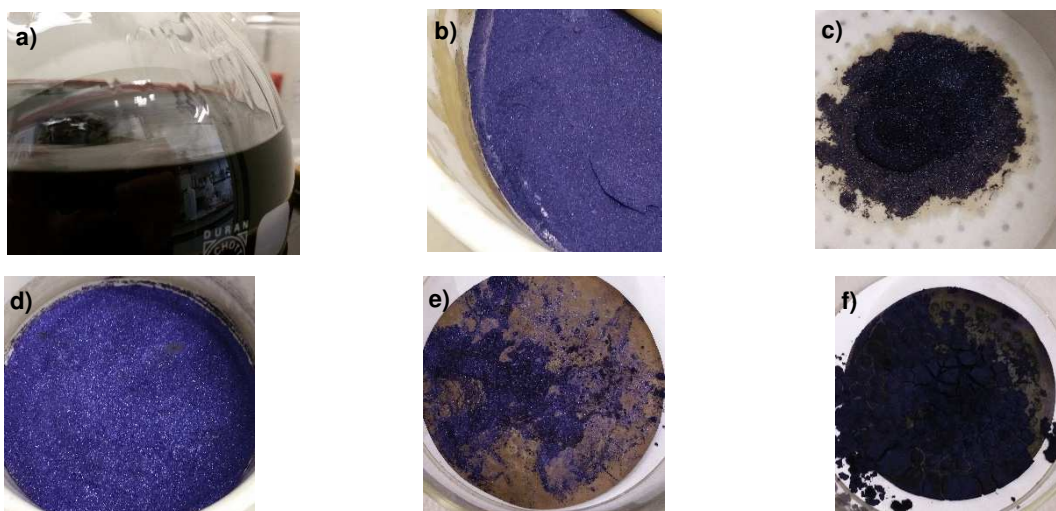
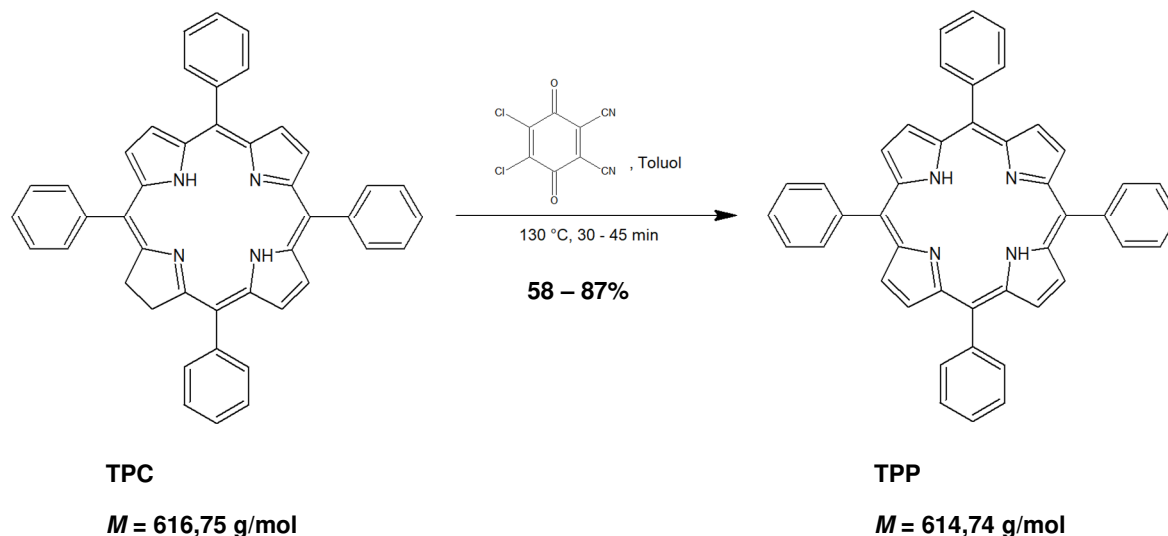


Abb. 51: Darstellung der meso-Tetraphenylporphyrine – a) TPP-Synthese, Reaktionslösung nach 30 min bei 140 - 150 °C, b) TPP, c) TCIPP, d) TMePP, e) TMxPP, f) TCPP.

Das dargestellte Roh-TPP wurde der chemischen Aufreinigung durch Oxidation des enthaltenen TPC mittels DDQ unterzogen.



Hierzu wurden 3,3 g des Rohproduktes (in ersten Durchgängen nur 1 g, s.u.) in einem 1 L Dreihalsrundkolben in etwa 500 mL Toluol gelöst, mit 0,825 g DDQ (in ersten Durchläufen nur 0,25 g, s.u.) versetzt und unter Rühren und Rückfluss für 30 – 45 min auf etwa 130 °C erhitzt. Nachdem die rote Lösung auf Raumtemperatur abgekühlt worden war, wurde diese in einem Schütteltrichter mit 500 mL einer alkalischen Natriumdithionit-Lösung (500 mL einer Natriumhydroxid-Lösung mit $\omega_{\text{rel}}(\text{NaOH}) = 1\%$ mit 0,5 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ versetzt) behandelt. Dabei wurden eine tiefrote organische sowie eine gelb-grüne, feststoffhaltige wässrige Phase erhalten, deren Grenzen aufgrund der intensiven und dunklen Farben nur schwer zu erkennen waren (vgl. Abb. 52a). Die organische Phase wurde anschließend dreimal mit jeweils ca. 100 mL Wasser gewaschen, dann mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und schließlich am Rotationsverdampfer bis zur Trockne eingeeengt. Der Feststoff konnte dann in wenigen Millilitern (maximal etwa 40 mL) eines gekühlten DCM-Methanol-Gemisches (Verhältnis 1:1) aufgenommen werden. Die resultierende Lösung/ Suspension wurde 30 – 45 min auf eine Eis-Ethanol-Kältemischung gestellt, der ausfallende Feststoff abfiltriert und mit heißem Wasser sowie abschließend mit wenigen Tropfen gekühltem Methanol gewaschen. Nach einer Trocknung im Exsikkator unter Vakuum über Nacht wurde das aufgereinigte TPP als violetter und teilweise grobkristalliner Feststoff (vgl. Abb. 52b) mit einer Ausbeute von 58% - 87% erhalten. Die großen Schwankungen der Ausbeuten können hier mit der beschriebenen Schwierigkeit des Erkennens klarer Phasengrenzen beim Ausschütteln der Reaktionslösung mit Dithionit-Lösung und Wasser erklärt werden.

Angemerkt sei, dass in den ersten Durchgängen zunächst nur 1 g Roh-TPP und 0,25 g DDQ verwendet worden sind. Diese Massen entsprachen den Mengen, die ROUSSEAU & DOLPHIN

1974 [140] für die Aufreinigung des Roh-Produktes nutzten. Bei einer Annahme von einem maximalen TPC-Gehalt im Rohprodukt von $\omega_{\text{rel}}(\text{TPC}) = 10\%$, ergäbe sich eine TPC-Stoffmenge bei 1 g Rohprodukt von $n(\text{TPC}) = 0,16 \text{ mmol}$. Die verwendeten 250 mg DDQ entsprechen hingegen einer Stoffmenge von $n(\text{DDQ}) = 1,1 \text{ mmol}$, was bedeutet, dass das Oxidationsmittel im deutlichen Überschuss vorliegt. Für einen *Scale-Up* wurden später 3,3 g Rohprodukt eingesetzt, was bei identischer Annahme einer TPC-Stoffmenge von $n(\text{TPC}) = 0,53 \text{ mmol}$ entspräche; die 250 mg DDQ wurden zunächst beibehalten. Bei einer solchen unveränderten DDQ-Menge bleibt ein Überschuss des Chinons bestehen (allerdings geringer), sodass auch hier von einer weitgehend erfolgreichen Aufreinigung durch Oxidation des TPC-Anteils ausgegangen werden kann. Dennoch wurde in späteren Durchgängen zur Sicherheit auch die eingewogene DDQ-Menge angepasst und somit auf 825 mg erhöht, sodass das Stoffmengenverhältnis wieder dem nach ROUSSEAU & DOLPHIN 1974 [140] entsprach. Allerdings wurden die anschließenden Extraktions- und Waschschrte in ihren Mengen beibehalten. Hierzu muss kritisch angemerkt werden, dass die verwendeten 0,5 g Natriumdithionit einer Dithionit-Stoffmenge von $n(\text{S}_2\text{O}_4^{2-}) = 2,87 \text{ mmol}$ entsprechen. Diese Reduktionsmittelmenge ist bei Verwendung von 250 mg DDQ gegenüber dem restlichen, in der TPC-Oxidation nicht verbrauchten DDQ im Überschuss und somit ausreichend, um dieses zu reduzieren. Bei Verwendung von 825 mg DDQ (3,63 mmol) hingegen, ist dieser Dithionit-Überschuss nicht mehr gewährleistet, sodass das auf diesem Weg aufgereinigte TPP unter Umständen noch geringe Reste des Chinons enthalten haben könnte. An dieser Stelle wäre also eine Anpassung der Dithionit-Menge (und ggf. der Volumina der Waschlösungen) von Vorteil gewesen.

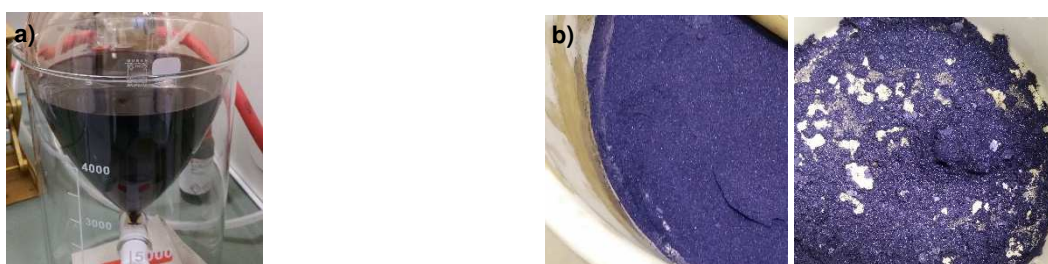
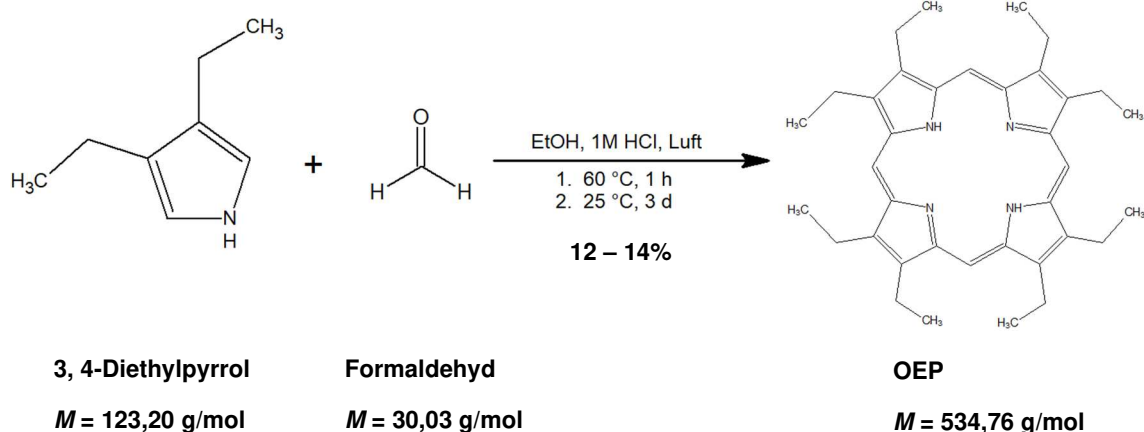


Abb. 52: Aufreinigung des TPP – a) Ausschütteln der Reaktionslösung mit alkalischer Dithionit-Lösung, b) feinkristallines Roh-TPP (links) und aufgereinigtes, grobkristallines TPP (rechts) im Vergleich.

Synthese des OEP:



2,47 g des 3, 4-Diethylpyrrols (20 mmol) wurden in einem Becherglas in 200 mL Ethanol gelöst. Parallel dazu wurden in einem 1 L Dreihalsrundkolben ca. 20 mL Formalin ($\omega_{\text{rel}}(\text{Formaldehyd}) = 37\%$, 20 mL entsprechen etwa 269 mmol Formaldehyd) und 10 mL 1M Salzsäure in 200 mL Ethanol vorgelegt und unter Rühren auf ca. 60 °C unter Rückfluss erwärmt. Die ethanolische Diethylpyrrollösung wurde dann zu dieser erwärmten Lösung gegeben, wodurch es zu einer stetig zunehmenden Rotfärbung der Reaktionslösung kam. Nachdem das Gemisch für 1 h bei 60 °C gerührt worden war, wurde es bei Raumtemperatur (offen, Kolbenöffnungen nur durch ein Stück Filterpapier vor Staubeintrag geschützt) für 3 d stehen gelassen. Hierbei konnte über die Tage eine stetige Zunahme der Farbintensität sowie ein Umschlag von rot nach rotbraun (Abb. 53a) beobachtet werden. Die Lösung wurde direkt bzw. in späteren Durchläufen nach 1 h Kühlung im Kühlschrank mittels Nutsche filtriert und der zurückbleibende Feststoff mit etwas kaltem Methanol gewaschen. Nach einer Trocknung unter Vakuum im Exsikkator über Nacht wurde das Produkt als dunkelvioletter Feststoff (Abb. 53b) mit Ausbeuten von 12% (ohne Kühlung) - 14% (ca. 0,3 g – 0,4 g Produkt) erhalten. Auch das OEP wurde analog zu den meso-Porphyrinen dunkel und kühl aufbewahrt.

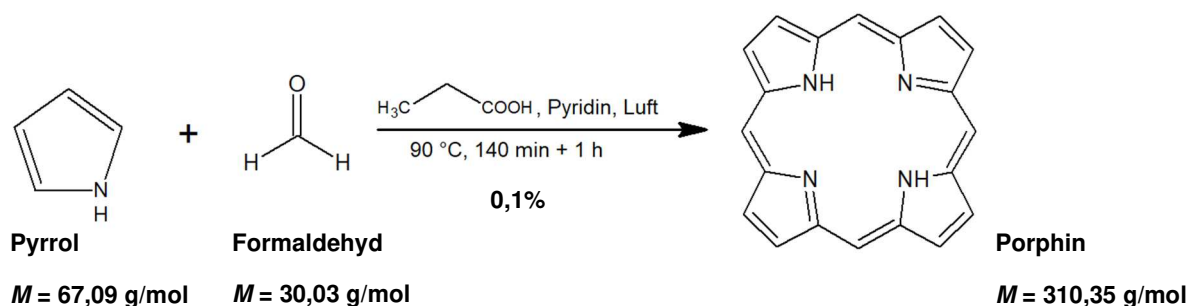
Im ersten Durchgang wurde zur Erhöhung der Ausbeute im Einklang mit der Literatur [144] das Filtrat einer weiteren Aufreinigung/ Extraktion unterzogen. Hierzu wurde dieses mit Wasser auf das doppelte des Volumens (ca. 400 mL Wasser) verdünnt und mit 10 – 11 mL 1M Natronlauge neutralisiert, sodass weiterer Feststoff ausfiel. Die Lösung wurde zweimal mit jeweils 300 mL DCM ausgeschüttelt und die rot-braune DCM-Phase nach einer Trocknung mit wasserfreiem Natriumsulfat am Rotationsverdampfer bis zur Trockne eingengt. Hierbei wurden weitere ca. 995 mg eines violett-braunen Feststoffes erhalten, der sich allerdings in der Charakterisierung als im Vergleich zur 1. Fraktion deutlich verunreinigtes OEP zeigte. Demnach wurden weitere OEP-Chargen ausschließlich als 1. Fraktion, sprich durch direkte

Filtration (nach Kühlschränkkühlung zur Steigerung der Ausbeute dieser 1. Fraktion, s. o.) erhalten, wenn auch die Ausbeuten im Vergleich zur Literatur [144] dadurch deutlich vermindert waren.



Abb. 53: Synthese des OEP – a) Reaktionslösung bei Raumtemperatur für 3 d, b) OEP.

Synthese des Porphin:



In einem 2 L Dreihalsrundkolben wurde 1 L Propionsäure mit 10 mL Pyridin versetzt und unter Rühren und Rückfluss auf etwa 90 °C erhitzt. Zu dieser Lösung wurden simultan in Intervallen von 10 min mittels Spritzen jeweils 1 mL Pyrrol und 1 mL Formalin ($\omega_{\text{rel}}(\text{Formaldehyd}) = 37\%$), bzw. in einem letzten Schritt jeweils nur noch 0,5 mL dazugegeben, sodass insgesamt 13,5 mL Pyrrol und 13,5 mL des Formalins der Reaktionsmischung hinzugefügt wurden. Bei der Zugabe der beiden Edukte wurde eine rote Verfärbung (Abb. 54a) der vorher farblosen Lösung beobachtet, die mit der Zeit und der Zunahme der zugegebenen Eduktmengen intensiver und dunkler wurde. Anschließend wurde das Gemisch zunächst für 1 h weiter bei 90 °C gerührt. Es folgte für 5 min eine Drucklufteinleitung in die erhitzte Reaktionslösung, in deren Anschluss das Gemisch auf Raumtemperatur abgekühlt wurde. Hierbei fielen große Mengen eines schwarz-braunen Feststoffes (Nebenprodukte, vgl. Abb. 54b) aus, welcher abfiltriert und mit etwas Propionsäure zum Herauswaschen des produkthaltigen Filtrats gewaschen wurde. Das rote Filtrat konnte nun mit 400 mL Chloroform versetzt und anschließend in einem Schütteltrichter der Reihenfolge nach mit viermal 400 mL Wasser, zweimal 500 mL 0,1 M Natronlauge und zweimal 500 mL Wasser gewaschen werden. Hierbei sei angemerkt, dass die Phasengrenzen aufgrund der intensiven und dunklen Farbe nur schwer zu erkennen waren. Die rot-braune Chloroformphase wurde nun erneut filtriert, wobei ein brauner Feststoff zurückblieb. Das rote Filtrat wurde mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und anschließend mittels

Rotationsverdampfung bis zur Trockne eingengt. Der zurückbleibende Feststoff wurde mit kaltem Methanol gewaschen und unter Vakuum im Exsikkator über Nacht getrocknet. Es wurden 10,6 mg des rot-braunen Produktes (Abb. 54c) erhalten, was einer Ausbeute von etwa 0,1% entspricht. Die Aufbewahrung erfolgte dunkel und gekühlt. Aufgrund der geringen Ausbeute (im Vergleich zur ohnehin geringen Literatursausbeute [132]) und eines hohen Zeit-/ Materialaufwands einer erneuten Darstellung, konnte das Porphin im Rahmen der Arbeit nicht für die Komplexierung genutzt werden. Somit konnte also kein FeP(Cl) synthetisiert und am XAFS untersucht werden.



Abb. 54: Synthese des Porphins – a) Reaktionslösung nach vollständiger Zugabe des Formalins, b) abfiltrierte schwarz-braune Nebenprodukte, c) Porphin.

Analytik der Porphyrine:

Die dargestellten Porphyrine wurden alle auf ihre Produktidentität geprüft, indem die erhaltenen Analysenergebnisse mit Werten aus der Theorie und Literatur sowie im Falle des TPP zusätzlich auch mit Messwerten eines käuflich erworbenen TPP verglichen wurden. Für Details sei an dieser Stelle auf den Anhang verwiesen (Tab. A3, Graph. A18 – A30), bzw. für die genauere Darstellung/ Auswertung der IR- und UV-Vis-Spektren des TPP, TCIPP, TMePP, TMxPP, TCPP und OEP auf die Charakterisierung der aus diesen Edukten im Fortlauf synthetisierten jeweiligen Eisen(III)-Komplexe. Das IR- und UV-Vis-Spektrum des nicht weiter verwendeten Porphins findet sich im Anhang (Graph. A30 und A26f). Insgesamt kann aber gesagt werden, dass die erhaltenen Messwerte der dargestellten freien Porphyrine bis auf kleinere Abweichungen gut mit den Literaturdaten im Einklang stehen. Anzumerken sind allerdings die teilweise in den (Roh-)Porphyrinen vorliegenden Eduktreste (vor allem Pyrrol und Propionsäure), die mithilfe der NMR identifiziert werden konnten. Außerdem kann die Identität des Porphins nicht vollständig abgesichert bestätigt werden, da hier für eine genauere und vollständigere Analytik nicht genug Produkt zur Verfügung stand.

TPP (Rohprodukt): $^1\text{H-NMR}$ (δ in ppm) in CDCl_3 bei 400 MHz: 8.88 (s, 8 H), 8.25 (d, 8 bzw. 9 H), 7.77 (2x d, 12 H), -2.73 (s, 2 H); ESI-MS (in Methanol): $[\text{M}+\text{H}]^+$ $m/z = 615,2545$ Da (*Single Mass Analysis* ermittelte Summenformel $\text{C}_{44}\text{H}_{31}\text{N}_4$); ATR-IR ($\tilde{\nu}$ in cm^{-1}): 3316, 3055, 1595, 1348, 964, 732; UV-Vis in DCM (λ_{max} in nm): 415, 514, 549, 590, 645; Q_4/Q_3 : $\sim 0,87$.

TPP (rein): ¹H-NMR (δ in ppm) in CDCl₃ bei 400 MHz: 8.87 (s, 8 H), 8.24 (d, 8 bzw. 9 H), 7.77 (2x d, 12 H), -2.74 (s, 2 H); ESI-MS (in Methanol): [M+H]⁺ m/z = 615,2552 Da (*Single Mass Analysis* ermittelte Summenformel C₄₄H₃₁N₄); ATR-IR (ν̃ in cm⁻¹): 3313, 3055, 1593, 1348, 964, 732; UV-Vis in DCM (λ_{max} in nm): 415, 514, 549, 590, 645; Q₄/Q₃: ~ 0,71.

TCIPP: ¹H-NMR (δ in ppm) in CDCl₃ bei 400 MHz: 8.85 (s, 8 H), 8.13 (d, 8 H), 7.75 (d, 8 H), -2.85 (s, 2 H); ESI-MS (in Methanol oder Acetonitril): [M+H]⁺ m/z = 751,0984 Da (*Single Mass Analysis* ermittelte Summenformel C₄₄H₂₇N₄Cl₄); ATR-IR (ν̃ in cm⁻¹): 3323, 3030, 1633, 1346, 964, 784; UV-Vis in DCM (λ_{max} in nm): 416, 515, 549, 590, 647.

TMePP: ¹H-NMR (δ in ppm) in CDCl₃ bei 400 MHz: 8.86 (s, 8 H), 8.10 (d, 8 H), 7.56 (d, 8 H), 2.71 (s, 12 H), -2.76 (s, 2 H); ESI-MS (in Methanol oder Acetonitril): k. A.; ATR-IR (ν̃ in cm⁻¹): 3327, 3028, 1538, 1348, 964, 796; UV-Vis in DCM (λ_{max} in nm): 418, 516, 551, 592, 649.

TMxPP: ¹H-NMR (δ in ppm) in CDCl₃ bei 400 MHz: 8.87 (s, 8 H), 8.13 (d (8 bzw. 9 H), 7.53 (d, 8 H) 4.10 (s, 12 H), -2.75 (s, 2 H); ESI-MS (in Methanol) [M+H]⁺ m/z = 735,2954 Da (*Single Mass Analysis* Summenformel: C₄₈H₃₉N₄O₄); ATR-IR (ν̃ in cm⁻¹): 3315, 2929, 1604, 1348, 964, 800; UV-Vis in DCM (λ_{max} in nm): 420, 519, 555, 594, 651.

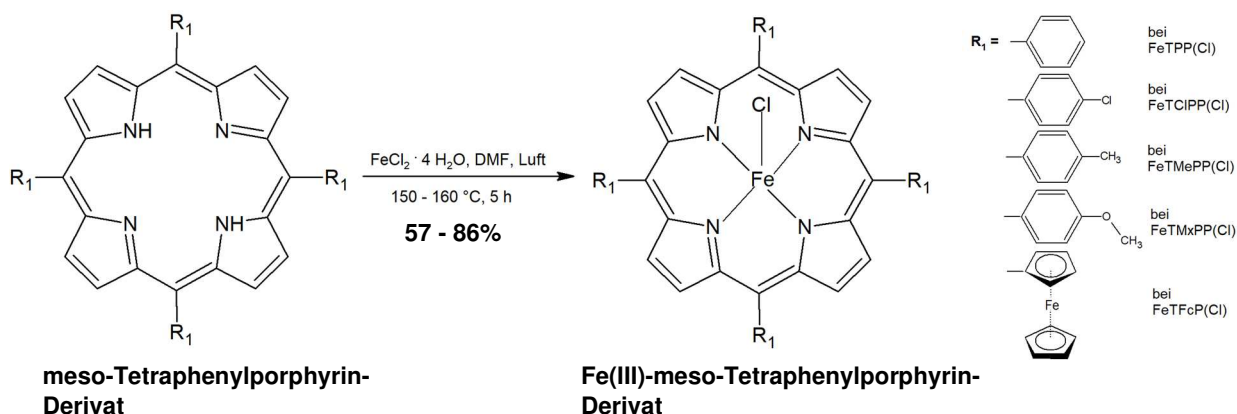
TCPP: ¹H-NMR (δ in ppm) in DMF-D₇ bei 400 MHz: 8.99 (s, 8 H), 8.50 (m, 16 bzw. 17 H), -2.76 (s, 2 H); ESI-MS: [M+H]⁺ m/z = 791,2144 Da (*Single Mass Analysis* ermittelte Summenformel C₄₈H₃₁N₄O₈); ATR-IR (ν̃ in cm⁻¹): 3301, 3043, 1603, 1310, 962, 783, 764; UV-Vis in DCM (λ_{max} in nm): 415, 512, 547, 589, 646.

OEP: ¹H-NMR (δ in ppm) in CDCl₃ bei 400 MHz: 10.14 (s, 4 H), 4.12 (q, 16 H), 1.94 (t, 24 H); ESI-MS: [M+H]⁺ m/z = 535,3803 Da (*Single Mass Analysis* ermittelte Summenformel C₃₆H₄₇N₄); ATR-IR (ν̃ in cm⁻¹): 3307, 2966, 2933, 2864, 972, 715; UV-Vis in DCM (λ_{max} in nm):

P: ¹H-NMR: k. A.; ESI-MS: [M+H]⁺ m/z = 311,1296 Da (*Single Mass Analysis* ermittelte Summenformel C₂₀H₁₅N₄); ATR-IR (ν̃ in cm⁻¹): 3358-3325, 2924-2891, 1630-1609, 1488, 1417, 1036, 766; UV-Vis in DCM (mit Pyridin-Zusatz) (λ_{max} in nm): 393.

Darstellung der Eisen(III)-Porphyrine:

Synthese des FeTPP(Cl) (FeTCIPP(Cl), FeTMePP(Cl), FeTMxPP(Cl) und FeTFcP(Cl)):



Etwa 1 g Roh-TPP bzw. aufgereinigtes TPP (1,63 mmol) und 1,94 g Eisen(II)-chlorid-tetrahydrat (9,76 mmol) wurden in einem 250 mL Zweihalsrundkolben in 100 mL DMF vorgelegt und unter Rühren und Rückfluss für 5 h auf 150 – 160 °C erhitzt, wobei eine orange-rote bis braune Lösung sowie ein metallischer Glanz auf der Kolbeninnenseite (s. Abb. 55a) entstanden. Nachdem diese auf etwa 60 °C abgekühlt worden war, wurde mittels Rotationsverdampfer das Lösungsmittelvolumen auf ca. die Hälfte (also 50 mL) vermindert. Das Reaktionsgemisch konnte nun auf Eis gestellt und unter vorsichtigem Umschwenken mit 40 mL 6 M Salzsäure (zur Erhöhung der Chlorid-Konzentration sowie zum Beseitigen möglicher Hydroxo- / Oxo-Dimere des Typs FeTPP-O-FeTPP) versetzt werden, wobei eine deutliche Hitze- und Dampfentwicklung (HCl-Nebel) zu beobachten war. Die grün-braune, dunkle und trübe Lösung (vgl. Abb. 55b) wurde für weitere 5 min auf Eis stehen gelassen und dann filtriert. Der Filtrückstand wurde dreimal mit etwa 40 mL 3 M Salzsäure gewaschen bzw. solange, bis das Filtrat von gelb (überschüssiges Eisen(III)) nach farblos umgeschlagen war. Das FeTPP(Cl) wurde nach Trocknung im Exsikkator unter Vakuum über Nacht als Rohprodukt (erreichte Rohproduktausbeuten von deutlich über 100% zeigten bereits einen großen Anteil an Nebenprodukten an) in Form eines blau-violetten, allerdings teilweise auch rot-braunen (Eisen(III)-oxid als Nebenprodukt, XRD s. Graph. A31) Feststoffes (Abb. 55c) erhalten. Es folgte eine Umkristallisation in Xylol (wichtig: heiße Filtration der Umkristallisationslösung um Eisen(III)-oxid zu entfernen) und nach dem Entfernen dieses Lösungsmittels eine Aufnahme des Feststoffes in maximal 45 mL, optimal aber nur 10 – 15 mL eines DCM-Methanol-Gemisches (Verhältnis 1:2). Die Lösung/ Suspension wurde für ca. 15 min auf eine Eis-Ethanol-Kältemischung gestellt. Der ausfallende Feststoff wurde abfiltriert und im Exsikkator unter Vakuum über Nacht getrocknet. Das Produkt wurde als blau-violetter, kristalliner Feststoff (Abb. 55d) mit Ausbeuten von 62% - 86% (ca. 0,7 g bis 1,1 g) erhalten. Aufgrund der hauptsächlichlichen Verwendung des FeTPP(Cl) in der Arbeit für die XAFS-Spektroskopie wurde diese Synthese einem *Scale-up* bis hin zu einem Dreifachansatz mit gleichbleibenden Ausbeuten (ca. 1,9 – 2,9 g pro Durchlauf) unterzogen.

In weitgehend analoger Art und Weise konnten die Produkte FeTCIPP(Cl), FeTMePP(Cl) und FeTMxPP(Cl) dargestellt werden. Tab. 28 gibt einen Überblick über diese Darstellungen sowie ggf. nötige Abweichungen von der FeTPP(Cl)-Darstellung. Sämtliche dargestellten Eisen(III)-Porphyrine wurden dunkel und kühl gelagert. Angemerkt sei, dass die erhaltenen Ausbeuten, mit Ausnahme des FeTPP(Cl), vor allem im Falle des FeTMePP(Cl) und des FeTMxPP(Cl) deutlich unter den Angaben der ähnlichen Literaturvorschriften [43], [125], [143] lagen, aber mit 57% und 75% immer noch für die Zwecke dieser Arbeit ausreichend waren.

Tab. 28: Darstellungen des FeTPP(Cl), FeTCIPP(Cl), FeTMePP(Cl) und FeTMxPP(Cl) auf Basis der für FeTPP(Cl) entwickelten Methode im Überblick. Angegeben sind die jeweiligen stöchiometrischen Umsätze, die angepassten Reaktionszeiten, von der FeTPP(Cl)-Vorschrift abweichende Aspekte der allgemeinen Durchführung sowie die erhaltenen Ausbeuten (und Produkteigenschaften).

Eisenporphyrin	Umsatz	abweichende Durchführung	Produkt, Ausbeute
FeTPP(Cl) <i>M</i> = 704,02 g/mol	1 g TPP (1,63 mmol) (<i>M</i> = 614,74 g/mol) 1,94 g FeCl ₂ · 4 H ₂ O (9,76 mmol) in 100 mL DMF	-	blau-violetter Feststoff, 62 – 86% Ausbeute (ca. 0,8 – 1,1 g)
FeTCIPP(Cl) <i>M</i> = 841,76 g/mol	1,22 g TCIPP (1,63 mmol) (<i>M</i> = 752,52 g/mol) 1,94 g FeCl ₂ · 4 H ₂ O (9,76 mmol) in 100 mL DMF	Umkristallisation direkt in DCM, dann bis auf etwa 5 - 10 mL DCM eingeengt und 10 – 20 mL Methanol dazu zum Aufnehmen des Feststoffes	dunkelvioletter Feststoff, 84% Ausbeute (ca. 1,2 g)
FeTMePP(Cl) <i>M</i> = 760,12 g/mol	1,09 g TMePP (1,63 mmol) (<i>M</i> = 670,84 g/mol) 1,94 g FeCl ₂ · 4 H ₂ O (9,76 mmol) in 100 mL DMF	analog zum FeTCIPP(Cl)	dunkelvioletter Feststoff, 57% Ausbeute (ca. 0,8 g)
FeTMxPP(Cl) <i>M</i> = 824,12 g/mol	1,20 g TMxPP (1,63 mmol) (<i>M</i> = 734,84 g/mol) 1,94 g FeCl ₂ · 4 H ₂ O (9,76 mmol) in 100 mL DMF	analog zum FeTCIPP(Cl)	dunkelvioletter, grobkristalliner Feststoff (Abb. 55e), 75% Ausbeute (ca. 1 g)

Eine analoge Synthese des FeTFcP(Cl) durch Umsatz des meso-Tetraferrocenylporphyrins (TFcP, Darstellung s. Kap. 4.2.4) mit Eisen(II)-chlorid-tetrahydrat blieb ohne Erfolg, da ausschließlich ein undefinierter schwarzer Feststoff als Rohprodukt erhalten wurde, welcher weder in Xylol noch DCM oder anderen Lösungsmitteln gelöst und umkristallisiert werden konnte. An dieser Stelle kann vermutet werden, dass die Darstellung eines FeTFcP(Cl) auf diesem Wege durch Bildung von Ferrocenium-Ion-Spezies (z.B. TFcP⁺ mit positiver Ladung am Ferrocenyl-Substituenten), also durch Oxidation des Fe(II) der Ferrocenyl-Gruppen durch das *in-situ* gebildete Fe(III) gestört wird. Dies steht im Einklang mit den Literaturangaben, dass sich

ein Ferrocenium-Ion leicht durch Oxidation [163], speziell auch durch die Wirkung von Fe(III) als Oxidationsmittel [215] bildet. In diesem Falle würde das für die Komplexbildung notwendige, durch Luftsauerstoff gebildete Eisen(III) durch die Oxidation des Ferrocen-Eisens wieder reduziert werden.

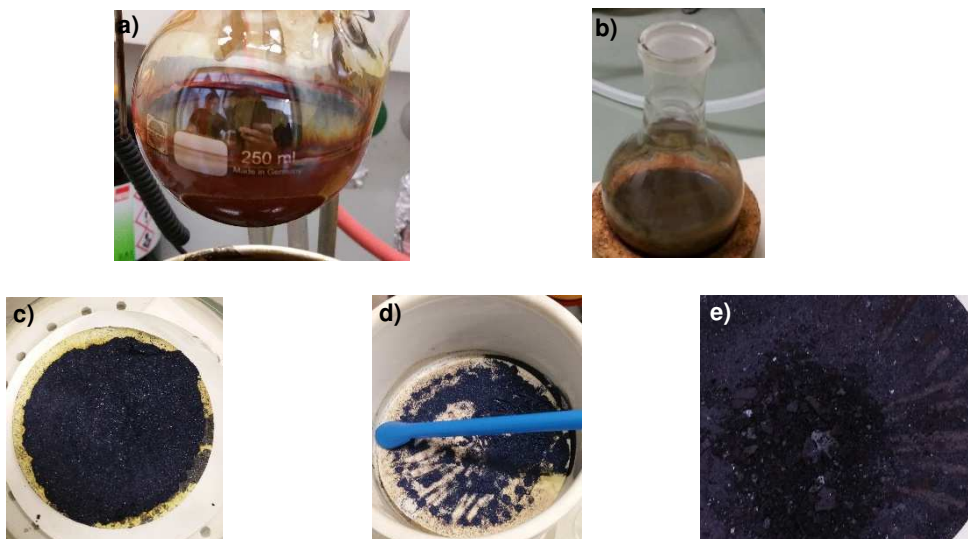
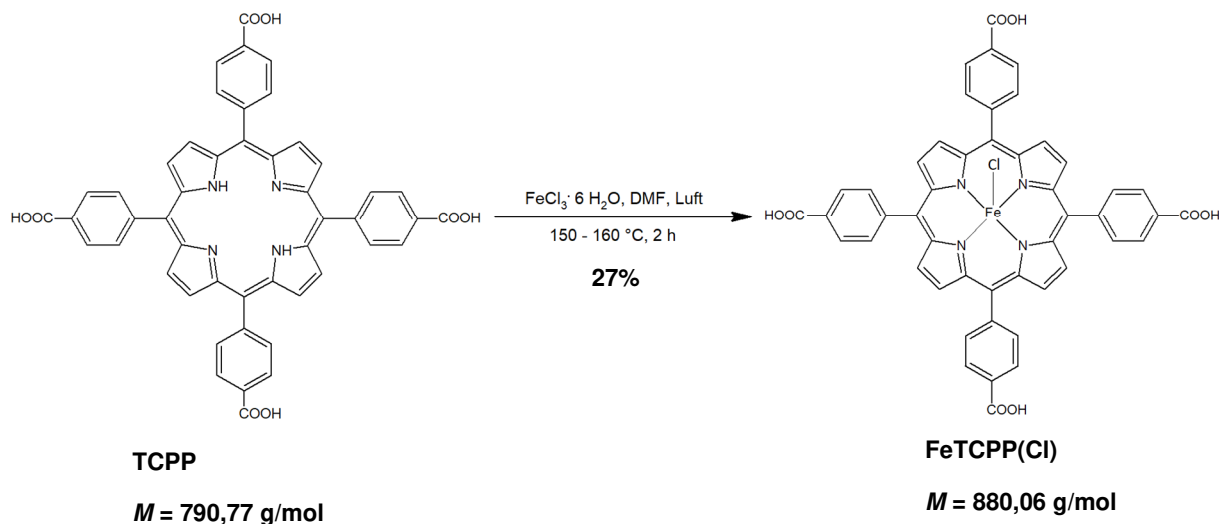


Abb. 55: Synthese der Eisen(III)-meso-Porphyrine – a) Reaktionslösung nach 5 h bei 150 – 160 °C (die rote Farbe des Nebenproduktes Fe_2O_3 sowie der metallische Glanz der Kolbeninnenwand sind gut zu erkennen), b) Lösung nach Zugabe von 6 M HCl, c) FeTTPP(Cl) als Rohprodukt, d) FeTTPP(Cl) nach Umkristallisation, e) FeTMxPP(Cl) nach Umkristallisation.

Synthese des FeTCPP(Cl):



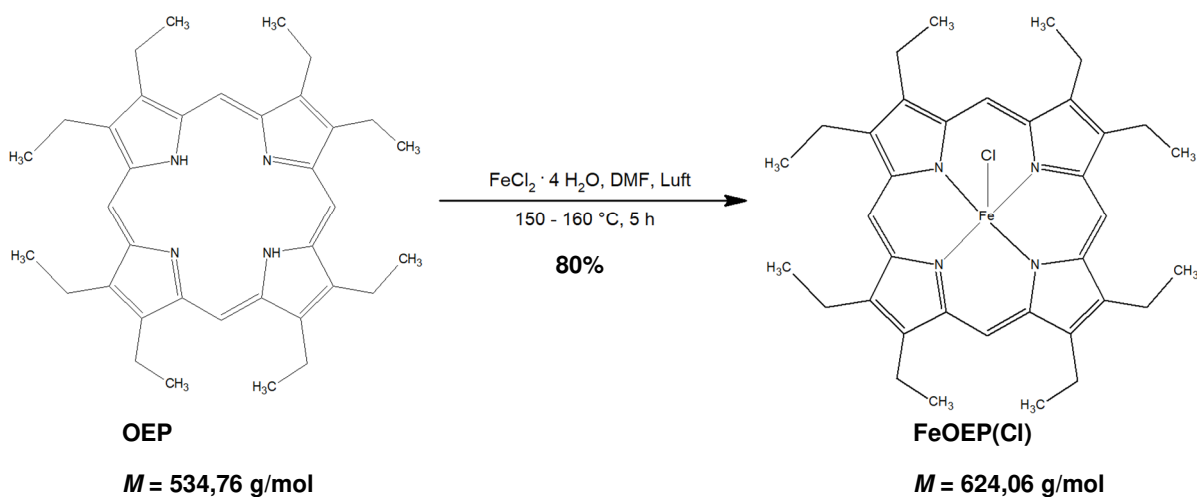
In einem 1 L Dreihalsrundkolben wurden 1 g TCPP (1,26 mmol) und 1,89 g Eisen(III)-chlorid-hexahydrat (6,99 mmol) in 280 mL DMF unter Rühren und Rückfluss für 2 h auf 150 – 160 °C erhitzt. Nach Abkühlen der Lösung auf ca. 60 °C wurde das Lösungsmittel mittels Rotationsverdampfer komplett verdampft und der zurückbleibende dunkelblau-braune Feststoff in 300 mL 0,1 M Natronlauge aufgenommen. Die hierbei entstandene tiefgrüne Lösung (Abb.

56a) wurde filtriert, wobei größere Mengen eines roten Feststoffes (Eisen(III)-oxid), allerdings auch gewisse Anteile einer dunkelblauen Substanz (Produktanteile) im Rückstand vorlagen. Das Filtrat wurde solange mit 1 M Salzsäure versetzt, bis ein pH-Wert von $\text{pH} = 1 - 2$ erreicht wurde und eine braun-rote, feststoffhaltige Lösung entstanden war. Das Gemisch wurde nun für etwa 15 min mittels Eis-Ethanol-Kältemischung gekühlt, filtriert und der resultierende Feststoff dreimal mit jeweils ca. 20 mL 1 M Salzsäure gewaschen. Nach einer Trocknung im Exsikkator unter Vakuum für 2 d wurde das Produkt als dunkelblauer, grobkörniger Feststoff (Abb. 56b) mit einer Ausbeute von 27% (ca. 317 mg) erhalten und dunkel (sowie kühl) gelagert. Zu dieser im Vergleich zu den anderen Eisen-Porphyrin-Synthesen relativ geringen Ausbeute sei angemerkt, dass diese durch die Verwendung eines größeren Volumens an Natronlauge zur Umkristallisation deutlich hätte gesteigert werden können. So wurden wie beschrieben im Rahmen der Entfernung des Nebenproduktes auch gewisse Produktanteile, die in den 300 mL NaOH-Lösung noch nicht gelöst worden waren, mit entfernt. Aufgrund der Grobkörnigkeit konnte dieser Anteil zumindest mittels Pinzette und Spatel weitgehend vom Eisenoxid getrennt werden, um die theoretische Ausbeute zu bestimmen (dieses mechanisch separierte Produkt wurde allerdings nicht mit dem reinen Produkt vereinigt). Diese theoretische Gesamtausbeute betrug dann ca. 54%.



Abb. 56: Synthese der FeTCPP(Cl) – a) FeTCPP(Cl)-Rohprodukt nach Aufnahme in 0,1 NaOH-Lösung, b) FeTCPP(Cl).

Synthese des FeOEP(Cl):

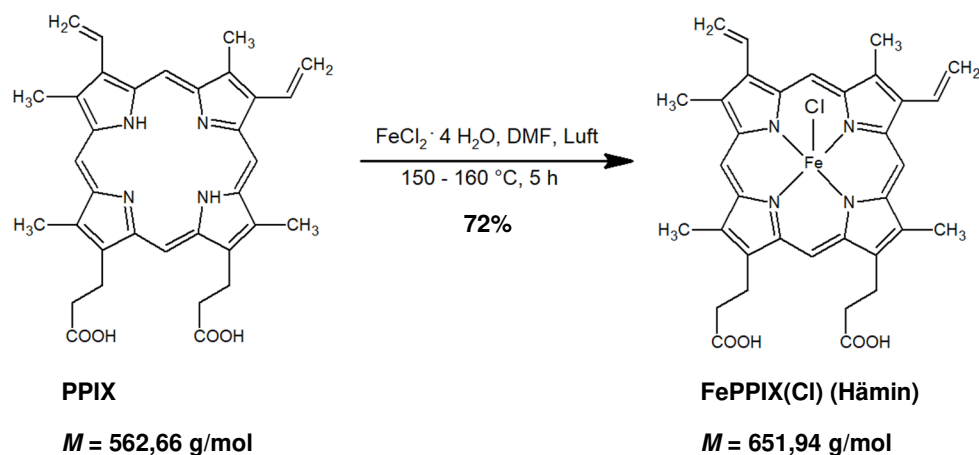


In einem 250 mL Zweihalsrundkolben wurden 0,58 g OEP (1,08 mmol) und 1,29 g Eisen(II)-chlorid-tetrahydrat (6,51 mmol) in ca. 67 mL DMF vorgelegt und unter Rühren und Rückfluss für 5 h auf 150 – 160 °C erhitzt. Nach Abkühlen der braunen Lösung auf etwa 60 °C wurde das Lösungsmittelvolumen mittels Rotationsverdampfer auf ca. 30 mL vermindert. Darauffolgend wurden unter Eiskühlung und Umschwenken 27 mL 6 M Salzsäure dem Reaktionsgemisch zugesetzt. Die dunkle Lösung wurde für 5 min auf Eis stehen gelassen, anschließend filtriert und der resultierende dunkelviolette-braune Feststoff mit 3 M Salzsäure solange gewaschen, bis das Filtrat farblos war. Nach einer Trocknung über Nacht im Exsikkator unter Vakuum wurde das Rohprodukt in DCM umkristallisiert (auch hier heiße Filtration zur Entfernung des Eisen(III)-oxids) und nach Einengen des DCMs auf etwa 5 mL in 10 mL Methanol aufgenommen. Nach 15 min Kühlung auf Eis-Ethanol-Kältemischung konnte der Feststoff abfiltriert und unter Vakuum über Nacht im Exsikkator getrocknet werden. Das Produkt wurde als dunkelviolett-blauer, feinkristalliner Feststoff (Abb. 57) mit einer Ausbeute von etwa 80% (ca. 0,54 g) erhalten. Das Syntheseprodukt wurde dunkel und kühl aufbewahrt.



Abb. 57: FeOEP(Cl) nach Umkristallisation.

Synthese des Hämins (FePPIX(Cl)):



0,5 g PPIX (0,89 mmol), 1,06 g Eisen(II)-chlorid-tetrahydrat (5,33 mmol) und 54 mL DMF wurden in einem 250 mL Zweihalsrundkolben vorgelegt und unter Rühren und Rückfluss für 5 h auf 150 – 160 °C erhitzt, wodurch eine braune, feststoffhaltige Lösung entstand. Diese wurde auf etwa 60 °C abgekühlt und anschließend auf die Hälfte ihres Volumens mittels Rotationsverdampfer eingengt. Unter Eiskühlung und Umschwenken wurden 25 mL 6 M Salzsäure hinzugegeben, wodurch deutlich sichtbar ein hellbraun-violetter Feststoff ausfiel. Nach 15 min weiterer Eiskühlung konnte dieser Feststoff abfiltriert und mit 3 M Salzsäure solange

gewaschen werden, bis das Filtrat farblos war. Das Rohprodukt wurde über Nacht im evakuierten Exsikkator getrocknet und dann zur Umkristallisation in 250 mL 0,5 M Natronlauge unter Bildung einer intensiv grünen Lösung gelöst, filtriert und schließlich mit 2 M Salzsäure auf einen pH-Wert von pH = 1 – 2 gebracht. Das braune, feststoffhaltige Gemisch wurde für 15 min mittels Eis-Ethanol-Mischung gekühlt, wodurch weiterer dunkler Feststoff ausfiel. Dieser wurde abfiltriert, mit 1 M Salzsäure (bis Filtrat farblos) sowie abschließend mit wenig kaltem Methanol gewaschen und über Nacht unter Vakuum im Exsikkator getrocknet. Das Produkt konnte als dunkler Feststoff (Abb. 58)



Abb. 58: FePPIX(Cl) nach Umkristallisation.

in einer Ausbeute von etwa 72% (ca. 0,42 g) erhalten werden und wurde dunkel sowie gekühlt gelagert.

Charakterisierung der Eisen(III)-Porphyrine:

Im Rahmen der Produktbergungen und Ausbeutebestimmungen konnten im Vorhinein der Speziationsanalysen jeweils direkte Eigenschaftsmerkmale wie Farben oder Löslichkeiten (in verschiedenen Lösungsmitteln) bestimmt und mit den Literaturangaben verglichen werden. Dabei wurden stetig gute Übereinstimmungen gefunden, was bereits erste Hinweise auf die jeweilige Produktidentität lieferte. Hierbei muss aber bedacht werden, dass, wie im Theorieteil dieser Arbeit ausführlich beschrieben, die (makroskopischen) Eigenschaften für ein bestimmtes Porphyrin bzw. Eisen(III)-Porphyrin jeweils nur wenig spezifisch sind, da die einzelnen Verbindungen in Farbe etc. eher Stoffklassen gemeinsame Eigenschaften aufweisen und sich demnach nur wenig voneinander unterscheiden.

Die genauere Speziation erfolgte in allen Fällen außer dem FePPIX(Cl) bzw. Hämin (hier lagen Löslichkeitsproblematiken sowie geringe Produktmengen zum Testen als Einschränkungen vor) zunächst mittels UV-Vis-Spektroskopie. Tab. 29 zeigt die erhaltenen Werte für die Soret- und Q-Banden im Vergleich zu Literaturangaben. Ferner sind die Messergebnisse der jeweiligen freien Porphyrine im Vergleich mit angegeben, da auch der direkte Vergleich der Spektren des Liganden sowie des dazugehörigen Komplexes aufgrund der in der Theorie (Kap. 2.6.1 und 2.6.2) beschriebenen Abnahme der Q-Bandenanzahl sowie Verbreiterung und leichten Verschiebung der Soret-Bande nach der Metallierung wesentliches Kriterium zur Identifizierung ist. In Ergänzung dazu ist in Graph. 22 das erhaltene Spektrum des FeTPP(Cl) im Vergleich zum TPP dargestellt. Für die übrigen Spektren sei auf den Anhang verwiesen (Graph. A26).

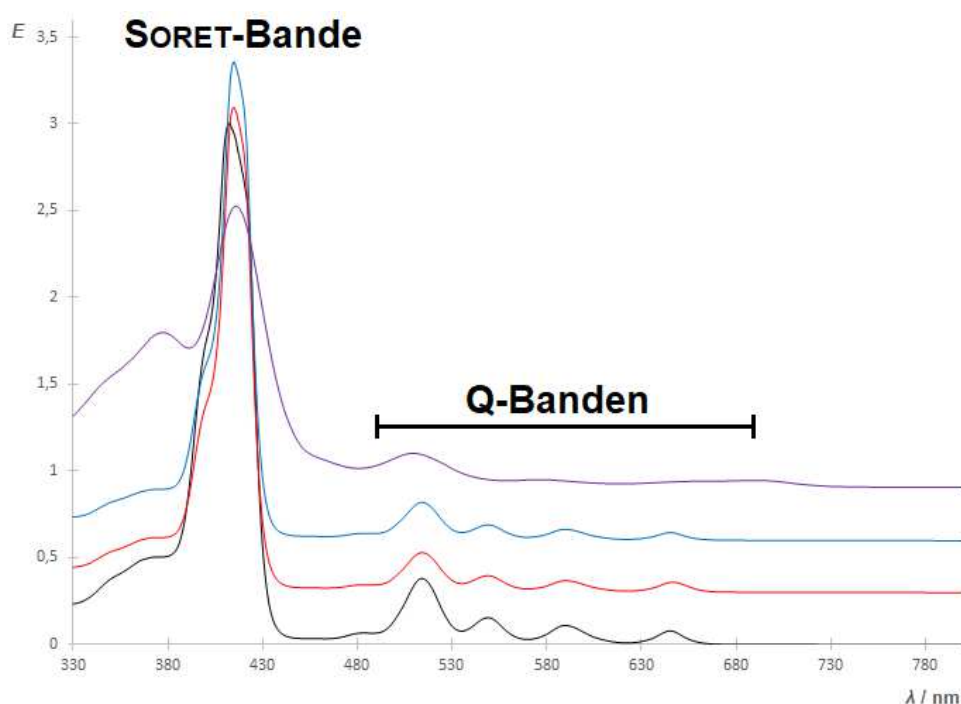
Tab. 29: UV-Vis-Spektroskopie zur Speziation der Porphyrine und Eisen(III)-Porphyrine – Dargestellt sind die erhaltenen Ergebnisse im Vergleich zu Literaturangaben. Für das TPP wird zusätzlich das Verhältnis Q₄ zu Q₃ angegeben, welches wie in Kap. 3.2.6 erläutert, eine Aussage zur Reinheit, sprich zum Chlorin-Gehalt ermöglicht. Anhand der Daten ist erkennbar, dass die Aufreinigungsmethode erfolgreich war. Es galt nach der Aufreinigung stets Q₄/Q₃ ≤ 0,75.

Stoff	UV-Vis, λ_{max} / nm	UV-Vis, λ_{max} / nm, Lit.
TPP (<i>Sigma</i>)	in DCM: 418, 514, 549, 590, 645; Q ₄ /Q ₃ : 0,71	in DCM: 417 (SORET), 514 (Q ₁), 538 (Q ₂), 585 (Q ₃), 620 (Q ₄) bzw. 645 (Q ₄) [140], [143]
TPP (roh)	in DCM: 415, 514, 549, 590, 645; Q ₄ /Q ₃ : 0,87	s. o.
TPP (rein)	in DCM: 415, 514, 549, 590, 645; Q ₄ /Q ₃ : 0,71	s. o.
FeTPP(Cl)	in DCM: 416, 510, 577 (, 691)	in DCM: 418 (SORET), 507 (Q), 572 (Q) [143]
TCIPP	in DCM: 416, 515, 549, 590, 647	in DCM: 418 (SORET), 514 (Q ₁), 549 (Q ₂), 589 (Q ₃), 645 (Q ₄) [143]
FeTCIPP(Cl)	in DCM: 417, 510, 573 (,585, 695)	in DCM: 417 (SORET), 509 (Q), 573 (Q) [143]
TMePP	in DCM: 418, 516, 551, 592, 649	in DCM: 419 (SORET), 516 (Q ₁), 551 (Q ₂), 592 (Q ₃), 647 (Q ₄) [143]
FeTMePP(Cl)	in DCM: 418, 511 (,574, 695)	in DCM: 418 (SORET), 452 (Q), 511 (Q) [143]
TMxPP	in DCM: 420, 519, 555, 594, 651	in DCM: 421 (SORET), 518 (Q ₁), 555 (Q ₂), 593 (Q ₃), 650 (Q ₄) [143]
FeTMxPP(Cl)	in DCM: 422, 513 (572, 699)	in DCM: 420 (SORET), 509 (Q), 572 (Q) [143]
TCPP	in MeOH: 415, 512, 547, 589, 646	in H ₂ O (pH = 8,5): 414 (SORET), 517 (Q ₁), 554 (Q ₂), 588 (Q ₃), 635 (Q ₄) [216]; in MeOH: 415 (SORET) [217]
FeTCPP(Cl)	in MeOH: 395, 540 (, ~670)	in H ₂ O (pH = 8,5): 412 (SORET), 567 (Q), 612 (Q) [218]

Tab. 29: Fortsetzung.

Stoff	UV-Vis, λ_{\max} / nm	UV-Vis, λ_{\max} / nm, Lit.
OEP	in DCM: 396, 497, 531, 565, 618	in DCM: 398 (Soret), 496 (Q ₁), 531 (Q ₂), 568 (Q ₃), 594 (schwach), 621 (Q ₄) [144]
FeOEP(Cl)	in DCM: 377, 536, 637	in DCM: 378 (Soret), 535 (Q), 638 (Q) [219]

Wie in Tab. 29 für alle Produkte und exemplarisch in Graph. 22 für das TPP und FeTPP(Cl) ersichtlich ist, zeigen die freien Porphyrine die typischen Spektrenmerkmale einer intensiven Soret-Bande bei $\lambda \approx 400$ nm sowie bei höheren Wellenlängen die in Intensität oftmals abnehmenden vier Q-Banden. Auch kann stets die Soret-Banden-Verbreiterung und -Verschiebung und die Abnahme der Q-Banden bei den dazugehörigen Eisen(III)-Porphyrinen beobachtet werden. Ein Abgleich der expliziten Intensitätsmaxima mit der Literatur zeigt, dass in allen Fällen sehr gute Übereinstimmungen vorliegen und somit die Identitäten aller mittels UV-Vis-Spektroskopie untersuchten Eisen(III)-Porphyrine soweit bestätigt werden können.



Graph. 22: UV-Vis- Spektroskopie der Eisen(III)-Porphyrine – Beispiel: UV-Vis-Spektren in DCM bei $c = 10^{-5}$ mol/L des TPP (*Sigma*) (schwarz), Roh-TPP (rot), aufgereinigten TPP (blau) und des FeTPP(Cl) (violett) im Vergleich als versetzte Darstellung. Gut zu erkennen ist die beim FeTPP(Cl) im Vergleich zum TPP vorliegende breitere Soret-Bande sowie die geringere Zahl an Q-Banden.

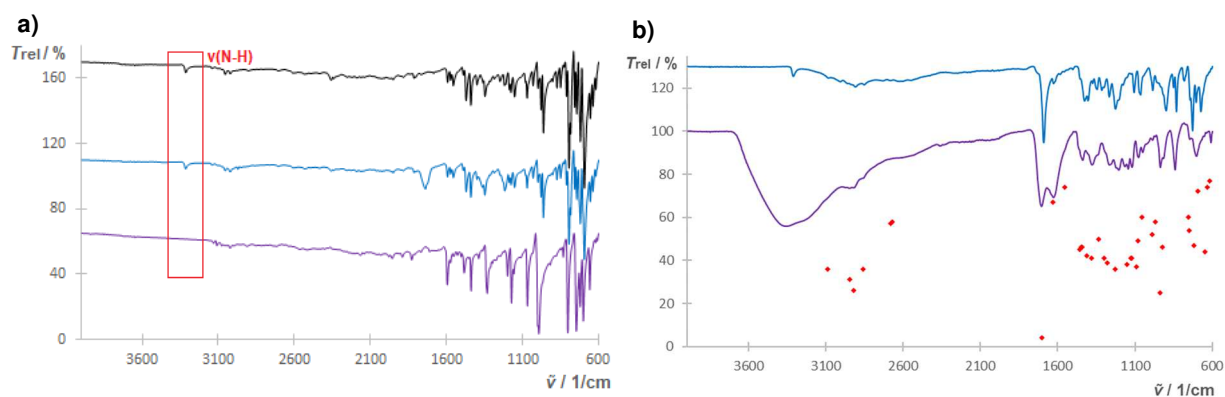
Tab. 30 zeigt die Ergebnisse ausgewählter Banden (für die Gesamtspektren selber ist auf den Anhang zu verweisen, Graph. A27 – A29) der Infrarotspektren der dargestellten Produkte im

Vergleich zur Literatur auf. Auch hier bietet sich erneut die parallele Präsentation der Ergebnisse der jeweils dazugehörigen freien Porphyrine an. So sollen die Streck- und Deformationsschwingungen der beiden Pyrrol-Wasserstoffatome der freien Porphyrine bei $\tilde{\nu}(\nu(\text{N-H})) \approx 3310 - 3320 \text{ cm}^{-1}$ und $\tilde{\nu}(\delta(\text{N-H})) \approx 960 - 970 \text{ cm}^{-1}$ im Spektrum auftauchen. Im Rahmen der Komplexbildung kommt es aber, da die Bindung des Eisens wie in Kap. 2.6.2 dargestellt durch die Stickstoffatome der vier Pyrrol-Einheiten ausgebildet wird, zu einer Deprotonierung, sodass diese Schwingungen auch im Spektrum nicht mehr auftreten können. Dafür können aber Streckschwingungen der nun vorliegenden Fe-N-Bindungen bei $\tilde{\nu}(\nu(\text{Fe-N})) \approx 1000 \text{ cm}^{-1}$ sowie Schwingungen der Fe-Cl-Bindung bei $\tilde{\nu}(\nu(\text{Fe-Cl})) \approx 360 - 380 \text{ cm}^{-1}$ beobachtet werden. In Ergänzung zur Tabelle ist in Graph. 23a das erhaltene ATR-IR-Spektrum des FeTPP(Cl) im Vergleich zum Zwischenprodukt TPP sowie dem erworbenen Referenz-TPP (*Sigma*) dargestellt.

Tab. 30: ATR-IR-Spektroskopie zur Speziation der Porphyrine und Eisen(III)-Porphyrine – Dargestellt sind die erhaltenen Ergebnisse im Vergleich zu Literaturangaben.

Stoff	ATR-IR, $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$	IR, $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$, Lit.
TPP (<i>Sigma</i>)	<u>3313</u> , 3055, 1593, 1348, <u>962</u> , 732	KBr: <u>3309</u> ($\nu(\text{N-H})$), 3051, 1594, 1352, <u>966</u> ($\delta(\text{N-H})$), 732 [143]
TPP (roh)	<u>3316</u> , 3055, 1595, 1348, <u>964</u> , 732	s. o.
TPP (rein)	<u>3313</u> , 3055, 1593, 1348, <u>964</u> , 732	s. o.
FeTPP(Cl)	2923, 1595, 1332, <u>993</u> , 748	KBr: 2923, 1597, 1340, <u>991</u> ($\nu(\text{Fe-N})$), 750, <u>379</u> ($\nu(\text{Fe-Cl})$) [143]
TCIPP	<u>3323</u> , 3030, 1633, 1346, <u>964</u> , 784	KBr: <u>3315</u> ($\nu(\text{N-H})$), 3024, 1627, 1349, <u>965</u> ($\delta(\text{N-H})$), 796 [143]
FeTCIPP(Cl)	3097, 1593, 1333, <u>995</u> , 800	KBr: 3133, 1682, 1338, <u>999</u> ($\nu(\text{Fe-N})$), 805, <u>359</u> ($\nu(\text{Fe-Cl})$) [143]
TMePP	<u>3327</u> , 3028, 1558, 1348, <u>964</u> , 796	KBr: <u>3317</u> ($\nu(\text{N-H})$), 3024, 1561, 1349, <u>967</u> ($\delta(\text{N-H})$), 798 [143]
FeTMePP(Cl)	3022, 1489, 1333, <u>997</u> , 798	KBr: 3022, 1494, 1338, <u>999</u> ($\nu(\text{Fe-N})$), 799, <u>360</u> ($\nu(\text{Fe-Cl})$) [143]
TMxPP	<u>3315</u> , 2929, 1604, 1348, 964, 800	KBr: <u>3320</u> ($\nu(\text{N-H})$), 2925, 1594, 1396, <u>967</u> ($\delta(\text{N-H})$), 805 [143]
FeTMxPP(Cl)	2993 – 2933, 1605, 1337, <u>997</u> , 806	KBr: 2923, 1605, 1334, <u>998</u> ($\nu(\text{Fe-N})$), 810, <u>359</u> ($\nu(\text{Fe-Cl})$) [143]
TCPP	3600 – 2400, <u>3301</u> , 3043, 1682, 1603, 1310, <u>962</u> , 783, 764	KBr: 3700 – 2400, 1700, 1600, 1240 [220]
FeTCPP(Cl)	2968, 1688, 1605, 1406, <u>997</u> , 766	k. A.
OEP	3307, 2966, 2933, 2864, 972, 715	KBr: <u>3310</u> ($\nu(\text{N-H})$), 2967, 2931, 2969, <u>974</u> ($\delta(\text{N-H})$), 714 [221], [222]
FeOEP(Cl)	2960, 2958, 2862, <u>991</u>	KBr: <u>1001</u> ($\nu(\text{Fe-N})$) + weitere [223]

Für alle in Tab. 30 aufgeführten Eisen(III)-Porphyrine sowie exemplarisch für das FeTPP(Cl) ergänzt durch Graph. 23a ist ersichtlich, dass der erwartete Verlust der N-H- sowie das Hin-zukommen der Fe-N-Schwingungen zu beobachten war. Eine zusätzliche Berücksichtigung der Fe-Cl-Schwingung war nicht möglich, da die verwendete ATR-Methode nur bis zu einer minimalen Wellenzahl von $\tilde{\nu} = 600 \text{ cm}^{-1}$ misst. Ferner zeigt der Abgleich mit Literaturwerten eine gute Übereinstimmung, sodass die IR-Spektroskopie die Aussagen der UV-Vis-Spektroskopie zur Identität der Produkte bestätigt. Als einzige gewisse Einschränkung kann die Nichtangabe von Literaturwerten zum FeTCPP(Cl) genannt werden. Hierzu ist anzumerken, dass im Rahmen der Arbeit nur Angaben zum μ -Oxo-Dimer, also $\text{O}-(\text{FeTCPP})_2$ [224], oder aber zu einem Koordinationspolymer bzw. MOF des Typs [FeTCPP] [225] gefunden wurden. Dennoch kann das Spektrum im Vergleich zu den anderen Charakteristika der dargestellten Metalloporphyrine (Abwesenheit der N-H-Banden, Auftreten der Fe-N-Bande) bewertet werden. Die Auswertung des dargestellten FePPIX(Cl) bzw. Hämins erfolgt aus Gründen der Übersichtlichkeit in Graph. 23b. Dort sind die Spektren des erworbenen Zwischenproduktes Protoporphyrin IX (PPIX, *Sigma*) und des daraus synthetisierten Hämins im Vergleich zu den Bandenlagen und -Absorptionsmaxima eines Literaturspektrums (SDBS [226]) gezeigt.



Graph. 23: ATR-IR-Spektroskopie der Eisen(III)-Porphyrine – a) ATR-IR-Spektren des TPP(*Sigma*) (schwarz), aufgereinigten TPP (blau) und des FeTPP(Cl) (violett) als versetzte Darstellung, die beim freien Porphyrin vorliegende aber im Komplex fehlende Streckschwingungsbande der N-H-Bindung ist hervorgehoben (roter Kasten), b) ATR-IR-Spektren des PPIX (blau) und des FePPIX(Cl) bzw. Hämin (violett) als versetzte Darstellung im Vergleich zu den Literaturdaten nach SDBS (rote Punkte, aus: [226], KBr-IR).

In diesem Falle ist z.B. eine Identifizierung über die Abwesenheit der N-H-Streckschwingung, die im Spektrum des freien PPIX noch gut bei $\tilde{\nu} \approx 3000 \text{ cm}^{-1}$ zu sehen ist, im Produkt aufgrund einer intensiven und breiten Bande bei $\tilde{\nu} \approx 3600 - 3100 \text{ cm}^{-1}$ nicht möglich. Allerdings zeigt das in diesem Falle verhältnismäßig schlecht aufgelöste ATR-Spektrum (Grund, weshalb eine exakte Bestimmung der Bandenlagen problematisch ist) zumindest eine tendenzielle Übereinstimmung mit den Literaturwerten. Exemplarisch kann die C=O-Streckschwingung der Carboxyl-Gruppen bei $\tilde{\nu} \approx 1700 \text{ cm}^{-1}$ genannt werden, die den Hinweis liefert, dass die Struktur des Liganden bei der Komplexbildung erhalten geblieben ist. Auch kann bei $\tilde{\nu} = 985 \text{ cm}^{-1}$ der

Ansatz einer Bande erkannt werden, die auf die Komplex typischen Fe-N-Streckschwingungen hindeutet. Eine vollständig abgesicherte Identifizierung kann also im Falle des Hämins mittels der IR-spektroskopischen Messwerte nicht erfolgen.

Zur Elementanalytik bzw. Quantifizierung des Eisens wurden die Eisen(III)-Porphyrine nach einem Aufschluss der ICP-OES unterzogen. Tab. 31 stellt die erhaltenen Eisenkonzentrationen im Vergleich zu theoretischen (über die molaren Massen bestimmt) oder aber in der Literatur angegebenen Werten dar.

Tab. 31: ICP-OES-Ergebnisse zur Bestimmung des Eisengehalts der dargestellten Eisen(III)-Porphyrine – Aufgeführt sind die in der Arbeit bestimmten Eisenmassenanteile der jeweiligen Eisen-Porphyrine. Für ausgewählte Produkte erfolgte zusätzlich eine Eisenquantifizierung der noch nicht umkristallisierten Rohprodukte zur ergänzenden Bestätigung, dass es sich beim Synthesenebenprodukt um Eisenoxid handelt. Da im Falle des FeTPP(Cl) mehrere Chargen in der Arbeit synthetisiert wurden, sind hier explizit nur die Eisenkonzentrationen der hauptsächlich für die XAFS-Spektroskopie genutzten Chargen (C1, C2 sowie C3 – alle aus aufgereinigtem TPP synthetisiert) dargestellt, während für die Übrigen nur die Spannweiten der Gehalte präsentiert werden. Die angegebenen Fehler wurden aus den nach DIN 38402-51 [181] ermittelten Vertrauensbereichen durch Fehlerfortpflanzung erhalten. Im Vergleich zu den bestimmten Eisenmassenanteilen sind die theoretischen Werte bei Annahme reiner Substanzen angegeben.

Stoff	$\omega_{\text{rel}}(\text{Fe}) / \%$	$\omega_{\text{rel}}(\text{Fe}), \text{theoret.} / \%$
FeTPP(Cl)	C1: $8,01 \pm 0,12$ (Rohprodukt: $9,44 \pm 0,17$) C2: $8,51 \pm 0,14$ (Rohprodukt: $13,87 \pm 0,27$) C3: $7,46 \pm 0,12$ Weitere Chargen (direkt aus Roh-TPP dargestellt): 7,52 – 7,64	7,93 (7,79 experimentell nach FLEISCHER et al. 1971 [125])
FeTCIPP(Cl)	$6,29 \pm 0,16$ (Rohprodukt: $8,69 \pm 0,16$)	6,63
FeTMePP(Cl)	$7,34 \pm 0,15$	7,35
FeTMxPP(Cl)	$6,73 \pm 0,14$ (Rohprodukt: $6,77 \pm 0,13$)	6,78
FeTCPP(Cl)	$4,47 \pm 0,17$	6,35

Tab. 31: Fortsetzung.

Stoff	$\omega_{\text{rel}}(\text{Fe}) / \%$	$\omega_{\text{rel}}(\text{Fe}), \text{theoret.} / \%$
FeOEP(Cl)	$8,12 \pm 0,21$	8,95
FePPIX(Cl) (Hämin)	$4,10 \pm 0,15$	8,57

Für das FeTPP(Cl), FeTCIPP(Cl) und FeOEP(Cl), besonders deutlich aber für das FeT-MePP(Cl) und FeTMxPP(Cl) ist ersichtlich, dass die Eisenmassenanteile unter Berücksichtigung der Fehler den Theoriewerten ähneln. Für die Methyl- und Methoxy-Spezies kann eine praktisch völlige Übereinstimmung verzeichnet werden, während für das FeTPP(Cl) sowie das FeOEP(Cl) leichte Abweichungen zu erkennen sind. Die Eisenkonzentrationen des FeTPP(Cl) liegen in zwei der drei präsentierten Chargen über dem Theoriewert, was auf eine ggf. nicht ganz vollständige Entfernung des Nebenproduktes (Eisenoxid) hindeutet. Charge 3 (sowie die meisten anderen in der Arbeit hergestellten FeTPP(Cl)-Chargen) hingegen weist ähnlich wie das FeTCIPP(Cl) und FeOEP(Cl) einen Eisenanteil auf, der etwas unter dem Sollwert liegt. Dies kann entweder mit einer nicht vollständigen Trocknung der Syntheseprodukte (bzw. ggf. auch Ausfall als Solvate, vgl. O-(FeTPP)₂ · Xylol in FLEISCHER et al. 1971 [125], zumal auch FLEISCHER et al., wie in Tab. 31 zu sehen, in ihren FeTPP(Cl)-Proben Eisengehalte unterhalb des Theoriewertes fanden) oder aber einer unvollständigen Komplexierung der Porphyrine, also geringen Restanteilen der freien Liganden erklärt werden. In Summe bestätigen die ermittelten Eisenmassenanteile also die Identität der Produkte FeTPP(Cl), FeTCIPP(Cl), FeT-MePP(Cl), FeTMxPP(Cl) und FeOEP(Cl) bzw. lieferten die nötigen Informationen für die XAFS-Probenpräparation (Abschätzungen der Massenbelegung *Q*). Im Falle des FeTPP(Cl) konnte anhand der Eisenquantifizierungen auch im Vorfeld der XAFS-Präparation und -Messungen die Auswahl betreffend der hauptsächlichlichen Verwendung von Charge 3 als XAFS-Reinstoff gefällt werden, da hier keine Verunreinigung mit Eisenoxid befürchtet werden musste. Die in den Produkten FeTCIPP(Cl) und Hämin gefundenen Eisengehalte weichen, im Gegensatz zu denen der anderen Verbindungen, stärker von den theoretischen Erwartungswerten ab und liegen beide deutlich zu niedrig. Im Falle des FePPIX(Cl) wurde sogar nur ca. die Hälfte des theoretischen Eisenmassenanteils bestimmt. Dies deutet analog zu den anderen Metalloporphyrinen entweder auf eine unvollständige Trocknung (oder Ausfall als Solvate) oder aber unvollständige Komplexierung und damit Reste an Edukten, beides aber in diesen beiden Fällen in ausgeprägterer Art, hin. Zum FeTCIPP(Cl) könnte noch die Vermutung geäußert werden, dass ggf. real ein μ -O-(FeTCIPP)₂ oder aber auch ein bereits erwähntes Koordinationsnetzwerk [FeTCIPP] statt des erzielten Produktes entstanden sein könnte. Allerdings

geht die Literatur für die Synthese dieser beiden Spezies von stärker basischen Bedingungen [225] (diese lagen in der hier genutzten Durchführung zumindest während der Umkristallisation vor) sowie keiner abschließenden Behandlung mit Salzsäure aus [224 - 225]. Außerdem werden andere Produktfarben (schwarz [224] und dunkelrot [225]) angegeben, weswegen diese Theorie insgesamt eher unwahrscheinlich erscheint (detaillierte Aussagen könnten aber streng genommen nur über weitere Analysen des Produktes, z.B. mittels IR-Spektroskopie bei geringeren Wellenzahlen zur Untersuchung, ob die Fe-Cl-Bande vorliegt, getroffen werden). Außerdem müssten beide der angegebenen Produkte eine im Vergleich zum FeTCPP(Cl) höhere Eisenkonzentration aufweisen, weswegen die erniedrigten Eisengehalte damit ohnehin nicht erklärt würden. Das Häm-in betreffend kann das Ergebnis aber auch im Einklang mit den eingeschränkten Informationen aus dem ATR-IR-Spektrum als weitere Unsicherheit der Substanzidentifizierung gedeutet werden. Für diese Substanz müssten zur abgesicherten Speziation weitere Analysen (UV-Vis-Spektroskopie, KBr-IR- statt ATR-IR-Spektroskopie, MÖßBAUER-Spektroskopie etc.) erfolgen.

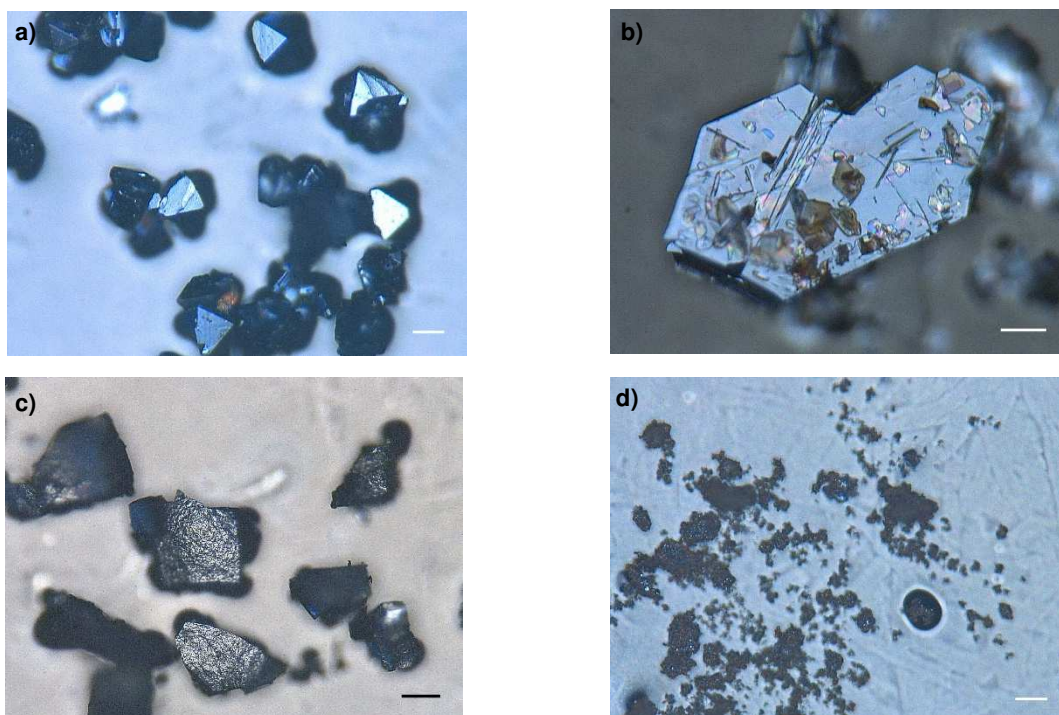


Abb. 59: Lichtmikroskopie der Eisen(III)-Porphyrine – a) FeTPP(Cl) direkt nach der Synthese bei 700-facher Vergrößerung (Skala in weiß $d = 30 \mu\text{m}$), b) FeTCIPP(Cl) direkt nach der Synthese bei 1000-facher Vergrößerung (Skala in weiß $d = 30 \mu\text{m}$), c) FeTCPP(Cl) direkt nach der Synthese bei 500-facher Vergrößerung (Skala in schwarz $d = 50 \mu\text{m}$), d) FeTPP(Cl) gemörsert bei 700-facher Vergrößerung (Skala in weiß bei $d = 30 \mu\text{m}$).

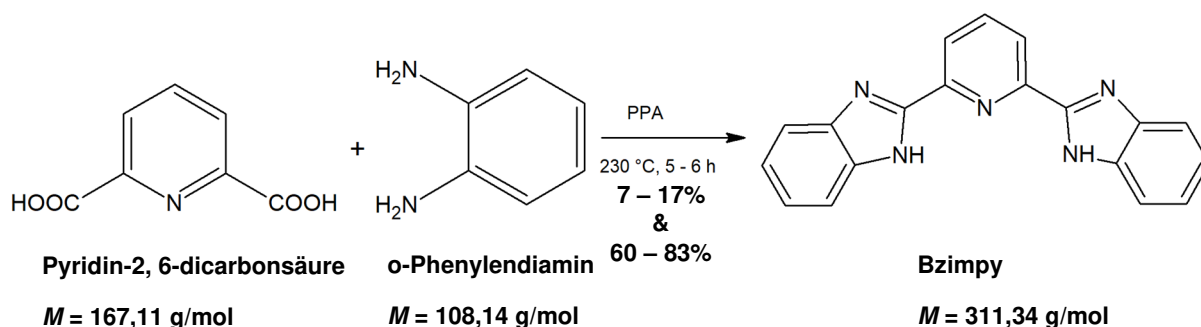
Abschließend wurden die dargestellten Eisen(III)-Porphyrine mittels Lichtmikroskopie hinsichtlich der für XAFS optimalen Partikelgrößen $d < \mu^1$ überprüft. Als Repräsentant für alle Produkte wurde das FeTPP(Cl) gewählt, für welches auf Basis der NIST-Datenbank [65] ein

Partikelgrößengrenzwert von $d \approx 220 \mu\text{m}$ abgeschätzt werden kann (s. Kap. 3.2.7). Die Abb. 59a – c zeigen exemplarisch lichtmikroskopische Aufnahmen des FeTPP(Cl), FeTCIPP(Cl) und FeTCPP(Cl) jeweils direkt nach der Synthese (Aufnahmen der anderen Produkte befinden sich im Anhang, Abb. A7). Mit Ausnahme des Hämins (hier mitunter $d > 1 \text{ mm}$) wurden stets Partikelgrößen unterhalb des Grenzwertes gefunden, die somit die $1/\mu$ -Regel erfüllt haben. Dennoch wurden alle Proben vor den XAFS-Präparationen gemörsert, um eine erfolgreiche und auch hinsichtlich Massenbelegung homogene Präparation zu gewährleisten.

4.2.2 Synthese und Charakterisierung der Eisen(II)-Bis(benzimidazol-2-yl)pyridin-Systeme

Wie im methodischen Experimentalteil bereits beschrieben erfolgte auch die Synthese der beiden Eisen(II)-bzimpy-Systeme in zwei Stufen, die aus der Liganden- also Bzimpy-Darstellung sowie anschließender Metallierung (mit oder ohne *in-situ*-Deprotonierung des Bzimpy) bestehen.

Darstellung des Bzimpy:



Synthese nach hausinterner Praktikumsvorschrift:

2,7082 g Pyridin-2, 6-dicarbonsäure, 3,7985 g o-Phenylendiamin und 46,1484 g Polyphosphorsäure (115%) wurden in einem 250 mL Dreihalsrundkolben vorgelegt und unter Rühren für etwa 5 – 6 h auf ca. 230 °C (real etwas darunter, da mit dem Ölbad nur eine Maximaltemperatur von 220 °C erreicht werden konnte) unter Rückfluss erhitzt. Die resultierende grünblaue Schmelze wurde direkt unter Rühren in 300 mL Eiswasser gegeben, wodurch ein blaugrauer, flockiger Niederschlag ausfiel, welcher abfiltriert, dreimal mit Wasser gewaschen und über Nacht unter Vakuum im Exsikkator getrocknet wurde. Der getrocknete Feststoff wurde dann in etwa 135 mL einer 10%igen Natriumcarbonat-Lösung aufgeschlämmt, sodass ein rosa-violetter Niederschlag zurückblieb, der erneut abgenutscht und mit Wasser gewaschen wurde. Der rosa Feststoff wurde darauffolgend in 40 mL Methanol vorgelegt und mit 100 mL gesättigter Natriumcarbonat-Lösung versetzt. Anschließend erfolgte eine Zugabe von

konzentrierter Salzsäure ($\omega_{\text{rel}}(\text{HCl}) = 32\%$), um einen pH-Wert von $\text{pH} = 1$ zu erreichen. Der resultierende blaue Niederschlag wurde abfiltriert, mit Methanol und Wasser gewaschen und über Nacht unter Vakuum getrocknet. Das so gewonnene Rohprodukt wurde in Methanol und unter Zugabe von Aktivkohle umkristallisiert, wodurch nach Einengen der Lösung und Eisbadkühlung das Produkt als grau-blaue Feststoff (Abb. 60c) erhalten wurde. Es konnten 0,8586 g (im zweiten Durchlauf 0,3697 g mit doppelter Umkristallisation) Bzimpy erhalten werden. Dies entspricht einer Ausbeute von ca. 17% (im zweiten Durchlauf 7%).

Das dargestellte Bzimpy wurde auf Produktidentität kontrolliert, indem die erhaltenen Messwerte mit Theorie- und Literaturwerten sowie mit den Messdaten des käuflich erworbenen Bzimpy verglichen wurden. Für Details sei auf den Anhang verwiesen (Tab. A4 + A5, Graph. A32, A33 + A35).

$^1\text{H-NMR}$ (δ in ppm) in DMSO-D_6 bei 400 MHz: 8.68 (d, 2 H), 8.47 (t, 1 H), 7.88 (m, 4,00 H), 7.55 (m, 4,00 H); ESI-MS (in Methanol): $[\text{M}+\text{H}]^+$ $m/z = 312,1247$ (*Single Mass Analysis* ermittelte Summenformel $\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{N}_5$); ATR-IR ($\tilde{\nu}$ in cm^{-1}): 3600 – 3100, 3100 – 2100, 1600, 1517, 1480, 1450, 1370, 1313, 1230, 870, 820, 746.

An dieser Stelle sei hervorgehoben, dass das auf diesem Wege erhaltene Produkt zwar als Bzimpy identifiziert werden konnte, allerdings auch einige von der Literatur abweichende Eigenschaften wie z.B. die grau-blaue statt weiße Farbe oder auch im $^1\text{H-NMR}$ Abweichungen der chemischen Verschiebungen (im Vergleich zur Literatur und der Referenzmessung) aufwies. Für die folgende Verwendung als Ligand war besonders die deutlich verminderte Löslichkeit des dargestellten Bzimpy in Methanol zu betonen. Selbst unter Einwirkung von Ultraschall konnte das Bzimpy in Methanol hauptsächlich nur suspendiert und nicht gelöst werden. Erst die Zugabe einer Base führte zur vollständigen Lösung. Dies ließ den Schluss zu, dass das gewonnene Produkt aufgrund der genutzten Aufreinigungsprozedur ggf. als Hydrochlorid vorliegt und die abschließenden Umkristallisationsschritte nicht ausreichend waren, um ein neutrales Bzimpy zu erhalten. Auch die Ausbeute mit 17%, bzw. bei effektiverer Aufreinigung zur Verbesserung der Löslichkeit nur 7%, ist im Vergleich zur Literatur [106] (53%) als gering einzustufen. Aus diesen Gründen war die hausinterne Vorschrift für die Zwecke der Arbeit¹³ nicht bzw. nur eingeschränkt geeignet und es musste eine alternative Methode (vor allem hinsichtlich der Aufreinigung) gesucht und entwickelt werden. Demnach wurde das nach der hausinternen Vorschrift dargestellte Bzimpy nicht weiterverwendet.

¹³ Die Metallierung erfolgte in einer Methanol-Lösung und erforderte demnach eine gute Löslichkeit des Bzimpy in diesem Lösungsmittel. Außerdem war es zur gezielten Darstellung des protonierten oder deprotonierten Eisenkomplexes wichtig, einen definierten pH-Wert vorliegen zu haben, sodass eine vorherige Basenzugabe zur Verbesserung der Bzimpy-Löslichkeit nicht in Frage kam.

Synthese des Bzimpy nach entwickelter Vorschrift:

Etwa 3,35 g Pyridin-2, 6-dicarbonsäure, 4,7 g o-Phenylendiamin und 160 g Polyphosphorsäure (115% oder 105%) wurden in einem 250 mL Dreihalskolben vorgelegt und unter Rückfluss für 5 – 6 h bei ca. 230 °C (real auch hier etwas darunter, s. Synthese nach hausinterner Vorschrift) gerührt. Die so erhaltene grüne Schmelze (Abb. 60a) wurde zunächst an der Raumtemperatur auf etwa 150 °C abgekühlt und darauffolgend unter Rühren in 1 L Eiswasser gegeben, wobei ein blauer, flockiger Niederschlag (Abb. 60b) entstand. Unter starkem Rühren wurde dann die Lösung durch Zugabe von konzentrierter Ammoniak-Lösung ($\omega_{\text{rel}}(\text{NH}_3) = 30 - 33\%$) auf einen näherungsweise neutralen pH-Wert von $\text{pH} \approx 7 - 8$ bzw. 9 gebracht, wodurch sich der anfangs blaue Feststoff über grün nach schwach rosa (teilweise auch ockerfarben, Abb. 60b) verfärbte. Dieser Feststoff wurde abgenutscht und drei- bis viermal mit viel Wasser gewaschen. Dabei orientierte sich die exakte Anzahl der Waschschriffe nach dem jeweils im Trichter gemessenen pH-Wert, welcher neutral sein sollte. Nach einer Trocknung (mindestens über Nacht, besser länger) unter Vakuum im Exsikkator wurde das schwache rosa- oder ockerfarbene Rohprodukt zweifach in Methanol (die exakt benötigte Menge zum Lösen des Rohproduktes bzw. bereits einmal umkristallisierten Produktes stand hier im engen Zusammenhang mit dem Grad der vorherigen Trocknung; je trockener das Rohprodukt/ einfach umkristallisierte Produkt war, desto geringere Methanolmengen wurden benötigt), jeweils unter Aktivkohlezusatz in der Hitze umkristallisiert. Das Ausfällen des aufgereinigten Produktes erfolgte stets unter Einengen der filtrierten (heiße Filtration zum Entfernen der Aktivkohle) Lösung am Rotationsverdampfer und darauffolgender Kühlung auf Eis (in späteren Durchgängen wurde hier die intensivere Kühlung durch Eis-NaCl- oder Eis-Ethanol-Kältemischungen verwendet). Der ausfallende Feststoff wurde abfiltriert und mit wenig (gekühltem) Methanol gewaschen und über Nacht im Exsikkator unter Vakuum getrocknet. Das Endprodukt Bzimpy wurde so im Einklang mit der Literatur [106], [107] als weißer (Abb. 60d), je nach Durchgang entweder fein-pulveriger oder voluminöser und in Methanol gut löslicher Feststoff erhalten. Die Ausbeuten betragen anfänglich 34 – 50% (etwa 2 – 3 g Produkt) und nach Optimierungen hinsichtlich Trocknungsdauer des Rohproduktes sowie entfernter Methanolmenge und Kühlung (Intensität und Dauer) im Rahmen der Rekristallisation des umkristallisierten Produktes schließlich 60 – 83% (ca. 4 – 5,2 g Produkt). Somit stehen vor allem diese späteren Ausbeuten gut im Einklang mit der Literaturangabe von 79% [107]. Insgesamt wurden im Rahmen der Arbeit ca. 70 g Bzimpy (im Mittel unter Berücksichtigung aller Durchläufe vor und nach der Optimierung etwa 3,7 g Bzimpy pro Charge) nach dieser beschriebenen Vorschrift synthetisiert.

Das dargestellte Bzimpy wurde stets auf Produktidentität kontrolliert, indem die erhaltenen Messwerte mit Theorie- und Literaturwerten sowie mit den Messdaten des käuflich erworbenen Bzimpy verglichen wurden. Für Details sei auf den Anhang verwiesen (Tab. A4 + A5,

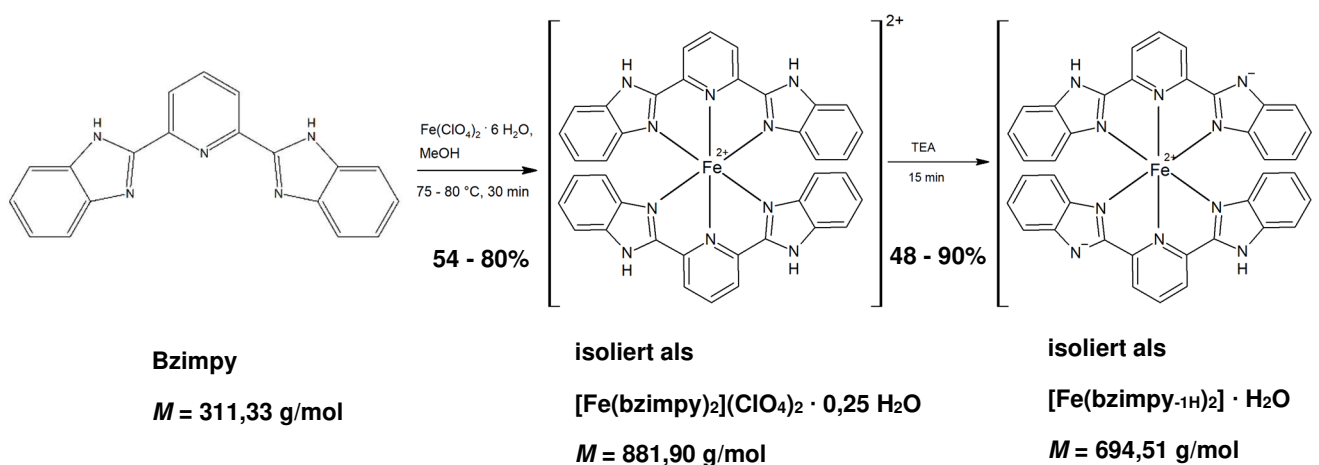
Graph. A32 + A34). Die Darstellung des IR-Spektrums erfolgt zusätzlich im Rahmen der Charakterisierung der aus diesem Edukt hergestellten Eisen(II)-Komplexe.

$^1\text{H-NMR}$ (δ in ppm) in DMSO-D_6 bei 400 MHz: 13.02 (br, 2 H), 8.35 (d, 2 H), 8.18 (t, 1 H), 7.76 (m, 4 H), 7.32 (m, 4 H); ESI-MS (in Methanol): $[\text{M}+\text{H}]^+$ $m/z = 312,1248$ (*Single Mass Analysis* ermittelte Summenformel $\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{N}_5$) und $[\text{M}+\text{Na}]^+$ $m/z = 334,1069$ (*Single Mass Analysis* ermittelte Summenformel $\text{C}_{19}\text{H}_{13}\text{N}_5\text{Na}$); ATR-IR ($\tilde{\nu}$ in cm^{-1}) ausgewählte Banden: $\sim 3500 - 2600$, 1600, 1570, 1456, 1434, 1377, 1317, 1276, 1230, 820, 730.



Abb. 60: Darstellung des Bzimpy – a) Reaktionsschmelze nach 5 – 6 h Reaktionszeit, b) Schmelze in Eiswasser und Rohprodukt in saurem pH-Bereich (links) und Start der Basenzugabe (links, rosafarbene Eintropfstelle der Base) sowie nach Erreichen eines neutralen bis schwach basischen pH-Milieus (rechts), c) Bzimpy aus Darstellung nach der hausinternen Vorschrift, d) Bzimpy aus der Darstellung nach der neu entwickelten Vorschrift.

Synthese des $[\text{Fe}(\text{bzimpy})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 0,25 \text{H}_2\text{O}$ und $[\text{Fe}(\text{bzimpy}_{-1\text{H}})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$:



0,18 g Eisen(II)-perchlorat-hydrat (als Hexahydrat: 0,5 mmol) und eine Spatelspitze Ascorbinsäure wurden unter Argon-Atmosphäre in ca. 6 mL entgastem Methanol-Wasser-Gemisch (1:1-Verhältnis) in einem 250 mL Dreihalsrundkolben vorgelegt und unter Rühren sowie Erhitzen unter Rückfluss bis zum Sieden (etwa 75 °C) gelöst. Parallel dazu wurden 0,31 g Bzimpy (1 mmol) in einem 250 mL Einhalskolben unter Rühren und Erhitzen in 20 – 25 mL eines (ggf. ebenfalls entgastem) Methanol-Wasser-Gemisches (9:1-Verhältnis) gelöst. Die so erhaltene heiße Bzimpy-Lösung wurde dann mittels Spritze in ca. 5 mL-Schritten zur warmen grün-

gelben Eisen(II)-Lösung gegeben, wodurch eine rote bis rot-violette (weinrote) Reaktionslösung (Abb. 61a) entstand. Das Reaktionsgemisch wurde für 30 min bei 75 °C weiter gerührt.

Zur Darstellung des $[\text{Fe}(\text{bzimpy})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 0,25 \text{ H}_2\text{O}$ wurde die Lösung darauf zunächst an der Raumtemperatur und anschließend mittels Eisbad gekühlt (in späteren Durchgängen erfolgte vorher ein Einengen der Lösung mittels Rotationsverdampfer). Der so entstandene Feststoff wurde abfiltriert, vorsichtig mit geringen Mengen eisgekühltem Methanol gewaschen und über Nacht unter Vakuum im Exsikkator getrocknet. Das Produkt wurde so als weinroter-violetter (Abb. 61b), je nach Durchgang fein- oder grobkristalliner Feststoff mit Ausbeuten von 54% – 80% (im Schnitt etwa 73%, bei einfachem Ansatz ca. 0,32 g Produkt) erhalten und unter Argon-Atmosphäre gelagert. Somit kann gesagt werden, dass der erhaltene Ausbeutebereich den in der Literatur genannten Wert von 61% [46] miteinschließt, die tatsächlich jeweils einzeln pro Durchlauf erzielten Ausbeuten aber entweder etwas unter oder auch teilweise deutlich über dem theoretischen Wert lagen. Farbe und Morphologie des Produktes standen mit den Literaturangaben von rot, weinrot und violett [44], [46 - 47] sowie einer Abhängigkeit der Farbe von der Partikelgröße [47] gut im Einklang.

Zur Synthese des $[\text{Fe}(\text{bzimpy}_{-1\text{H}})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ hingegen wurden der Reaktionslösung nach den 30 min Reaktionsdauer zur Deprotonierung des Liganden etwa 10,2 mL methanolische Triethylamin-Lösung (0,21 mL TEA in 10 mL Methanol) mittels Spritze hinzugegeben, was zu einem direkten Farbumschlag von rot-violett nach dunkelviolet bis dunkelblau (Abb. 61c) führte. Dieses Reaktionsgemisch wurde für weitere 15 min bei 75 °C gerührt. Es folgten analog zur protonierten Spezies eine Abkühlung bei Raum- und Eisbadtemperatur (auch hier wurde in späteren Durchgängen die Lösung am Rotationsverdampfer vorher etwas eingeeengt), das Filtrieren und Waschen mit eisgekühltem Methanol sowie das Trocknen unter Vakuum im Exsikkator über Nacht. Das Produkt konnte als dunkelblauer, feinpulveriger Feststoff (Abb. 61d) in Ausbeuten von 48% – 90 % (im Schnitt etwa 79%, bei einfachem Ansatz ca. 0,27 g Produkt) erhalten werden. Die Lagerung erfolgte ebenfalls unter Argon. Die im Durchschnitt erzielte Ausbeute mit 79% deckt sich gut mit der Literaturangabe von etwa 83% [48]; analoges gilt für die dunkelblaue Farbe des Produktes.

Angemerkt sei, dass außerdem für beide Darstellungen im Fortlauf der experimentellen Durchführungen der Arbeit ein *Scale-up* bis hin zu Sechsfach-Ansätzen vorgenommen wurde, um in kürzerer Zeit und mit weniger Aufwand die für XAFS-Spektroskopie, bzw. explizit die Entwicklung der Präparationsmethoden für diese, nötigen großen Mengen der beiden Eisen(II)-bzimpy-Verbindungen gewinnen zu können. Dies war Teil einer im Rahmen dieser Forschungen angefertigten Masterarbeit WANG 2017 [33]. Die relativen Ausbeuten konnten hierbei in

den gleichen Bereichen wie die der beschriebenen Einfach-Ansätze gehalten werden, wodurch für das $[\text{Fe}(\text{bzimpy})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 0,25 \text{ H}_2\text{O}$ ca. 1,9 g und für das $[\text{Fe}(\text{bzimpy}_{-1\text{H}})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ etwa 1,6 g pro Durchgang dargestellt werden konnten.

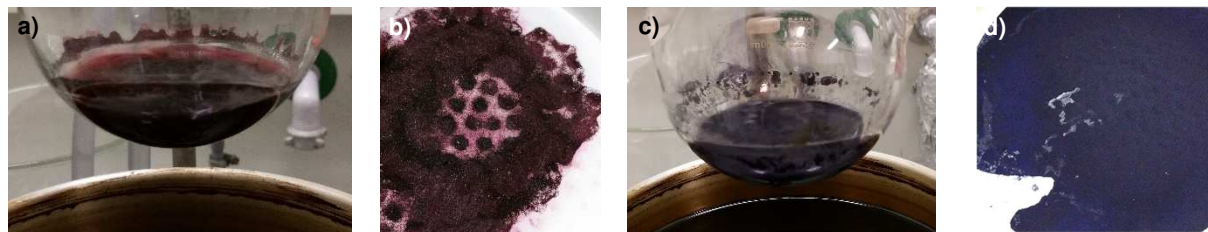


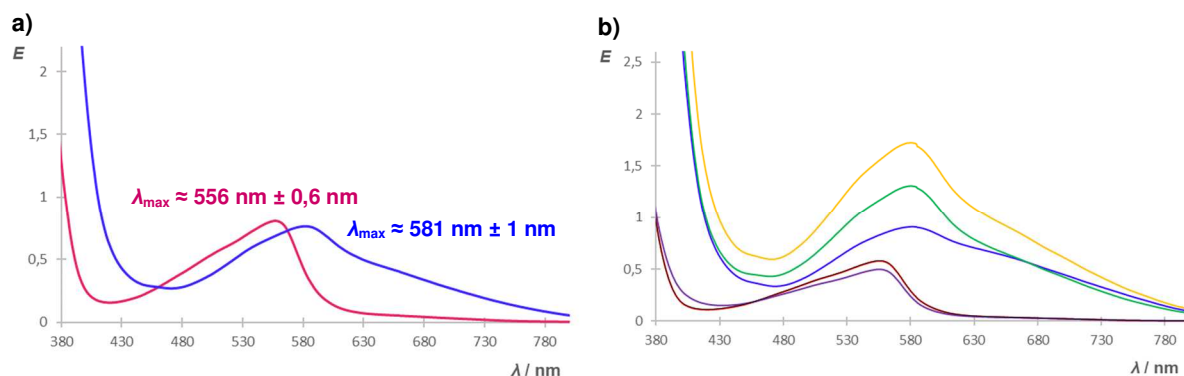
Abb. 61: Darstellung der Eisen(II)-bzimpy-Komplexe – a) Reaktionslösung nach Erhitzen für 30 min, b) isoliertes und getrocknetes $[\text{Fe}(\text{bzimpy})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 0,25 \text{ H}_2\text{O}$, c) Reaktionslösung nach TEA-Zugabe und weiterem Erhitzen für 15 min, d.) isoliertes und getrocknetes $[\text{Fe}(\text{bzimpy}_{-1\text{H}})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Charakterisierung der Eisen(II)-bzimpy-Komplexe:

Die dargestellten Eisen-bzimpy-Komplexe wurden zunächst analog zu den Eisen(III)-Porphyrinen mithilfe der Methoden der UV-Vis-Spektroskopie und IR-Spektroskopie einer detaillierten Produktidentifikation bzw. Speziation unterzogen. Eine erste schnelle Produktüberprüfung konnte, wie im Syntheseteil bereits erwähnt, direkt im Rahmen der Produktbergung sowie Ausbeutebestimmung anhand der makroskopischen Eigenschaften beider Komplexe in Form von charakteristischen Farben in Vergleich mit den Literaturangaben erfolgen. So stimmten diese Eigenschaften (weinrot-violettes $[\text{Fe}(\text{bzimpy})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 0,25 \text{ H}_2\text{O}$ und dunkelblaues $[\text{Fe}(\text{bzimpy}_{-1\text{H}})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$) in allen Chargen, auch nach dem erwähnten *Scale-up*, gut mit den Angaben überein.

Graph. 24a und b stellen exemplarisch die in Methanol erhaltenen UV-Vis-Spektren der beiden Produkte in einem Wellenlängenbereich von $\lambda = 380 \text{ nm} - 800 \text{ nm}$ dar. Anhand des Graph. 24a, welcher die Spektren beider Komplexe (bei ähnlicher Konzentration) im direkten Vergleich zeigt, ist ersichtlich, dass die Produkte jeweils eine breite, intensive Absorptionsbande aufweisen. Im Falle des $[\text{Fe}(\text{bzimpy})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 0,25 \text{ H}_2\text{O}$ konnte ein Absorptionsmaximum von $\lambda_{\text{max}} = 556 \text{ nm} \pm 0,6 \text{ nm}$ (gemittelt über die Chargen mit Standardabweichung als Fehler) ermittelt werden. Dieser Wert steht im Einklang mit den in der Literatur genannten und im Kap. 2.5 beschriebenen Absorptionsmaxima, die bei $\lambda_{\text{max}} \approx 550 \text{ nm}$ [44] anzusiedeln sind. Je nach exakter Konzentration sowie Ligand-zu-Metall-Verhältnis können sich die Eisen-bzimpy-Spezies $[\text{Fe}(\text{bzimpy})_2]^{2+}$ oder auch $[\text{Fe}(\text{bzimpy})_3]^{2+}$ bilden, die sich nur wenig in ihren Absorptionseigenschaften unterscheiden ($[\text{Fe}(\text{bzimpy})]^{2+}$ hingegen unterscheidet sich stärker), allerdings eine Variabilität der Maxima im engen Rahmen zulassen. STRAUß et al. 1993 [45] geben aber

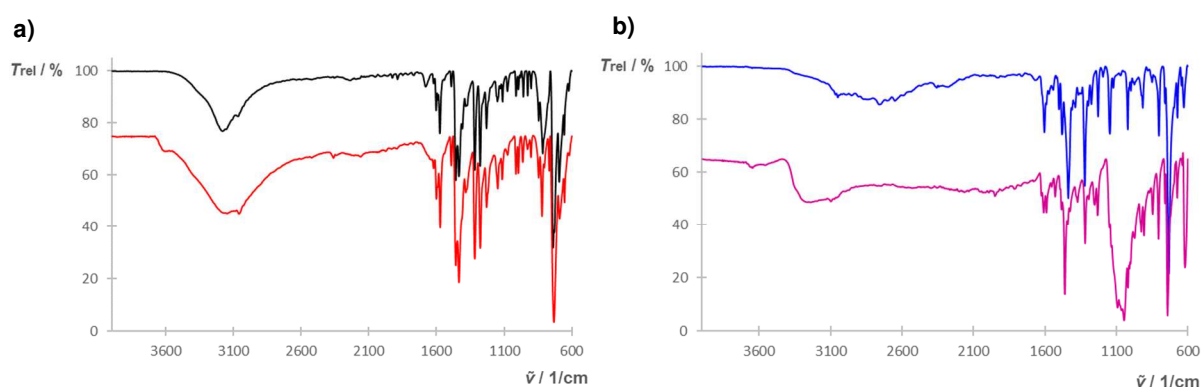
für eine methanolische $[\text{Fe}(\text{bzimpy})_2](\text{ClO}_4)_2$ – Lösung einen Wert von $\lambda_{\text{max}} = 557 \text{ nm}$ [45] an, was dem in dieser Arbeit beobachteten Maximum fast vollständig entspricht. Zusätzlich zum Maximum decken sich auch die erhaltenen hohen Absorptionen bei geringer Konzentration (ca. 10^{-4} M) mit der Theorie, dass die Absorptionseigenschaften, neben der Erklärung auf Basis des d-d-Übergangs (${}^1\text{A} \rightarrow {}^1\text{T}$), maßgeblich durch CT-Effekte beeinflusst werden. Für das $[\text{Fe}(\text{bzimpy-1H})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ wurde eine im Vergleich zur protonierten Spezies verbreiterte Bande sowie ein verschobenes Absorptionsmaximum bei $\lambda_{\text{max}} = 581 \text{ nm} \pm 1 \text{ nm}$ gefunden. Diese Verschiebung zum längerwelligen Bereich sowie auch in diesem Falle die Bandenintensität (CT-Effekt) decken sich auch für dieses Produkt mit den Literaturangaben. In Graph. 24b sind ergänzend jeweils drei verschiedene Chargen der beiden Koordinationsverbindungen dargestellt. Durch die nahezu vollständige Gleichheit zwischen den Spektren der Chargen (Unterschiede resultieren daraus, dass die Einwaagen für die Messungen nicht immer komplett gleich waren sowie die Produkte auch ggf. unterschiedliche Restfeuchtigkeitsmengen enthielten) kann verdeutlicht werden, dass die durchgeführten Synthesen reproduzierbar waren und die Chargen hinsichtlich der Produktidentität (bzw. zumindest hinsichtlich der vorliegenden und durch UV-Vis detektierbaren Komplex-Spezies) untereinander vergleichbar sind.



Graph. 24: UV-Vis-Spektroskopie der Eisen(II)-bzimpy-Verbindungen in Methanol – Extinktion in Abhängigkeit von der Wellenlänge, a) Spektrum eines $[\text{Fe}(\text{bzimpy})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 0,25 \text{ H}_2\text{O}$ (hellviolett) bei $c = 2 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$ und eines, zur besseren Vergleichbarkeit auf $c \approx 10^{-4} \text{ mol/L}$ verdünnten, $[\text{Fe}(\text{bzimpy-1H})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (blau). Die angegebenen Absorptionsmaxima wurden durch Mittelwertbildung der jeweils gemessenen Chargen und die Fehler als Standardabweichung erhalten, b) Spektren des $[\text{Fe}(\text{bzimpy})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 0,25 \text{ H}_2\text{O}$ (C1: rot, C2: schwarz, C3: violett) bei $c = 2 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$ und des $[\text{Fe}(\text{bzimpy-1H})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (C1: blau, C2: grün, C3: orange) bei $c \approx 10^{-3} \text{ mol/L}$.

Die mittels ATR-IR-Spektroskopie erhaltenen Ergebnisse werden in Graph. 25 präsentiert. Dort sind in a) zum Vergleich die Spektren des nach der neuen Vorschrift dargestellten Bzimpy sowie des Referenz-Bzimpy (das zur Kontrolle käuflich erworbene Bzimpy (*Sigma*)) und in b) schließlich die Spektren der beiden Komplexe dargestellt. Grundsätzlich ist erkennbar, dass die Spektren beider Eisenkomplexe weiterhin zu großen Teilen durch die Schwingungseigenschaften des Liganden beeinflusst werden und demnach große Ähnlichkeiten der allgemeinen

Spektrenmuster zum Spektrum des freien Liganden vorliegen, wie z.B. die für Aromaten typischen Valenzschwingungen bei $3100 - 3000 \text{ cm}^{-1}$ ($\nu(\text{Aryl-H})$) oder $1600 - 1500 \text{ cm}^{-1}$ ($\nu(\text{C}=\text{C})$). Von besonders großem Wert für die Identifizierung bzw. Unterscheidung der beiden Eisenbzimpy-Komplexe stellt sich allerdings die Valenzschwingung des Perchlorat-Anions dar, die bei $\tilde{\nu} \approx 1100 \text{ cm}^{-1}$ [227] (bzw. $\tilde{\nu} = 1082 - 1143 \text{ cm}^{-1}$ [228]) zu beobachten ist. Diese taucht bei den dargestellten Verbindungen im Einklang mit der Literatur und der angenommenen Produktzusammensetzung nur beim $[\text{Fe}(\text{bzimpy})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 0,25 \text{ H}_2\text{O}$ auf, während sie bei $[\text{Fe}(\text{bzimpy}_{-1\text{H}})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ fehlt, da es sich um einen Neutralkomplex handelt, der kein zusätzliches Gegenion benötigt.



Graph. 25: ATR-IR-Spektroskopie der Eisen(II)-bzimpy-Verbindungen – Aufgetragen ist die relative Transmission in Abhängigkeit von der Wellenzahl, a) Spektren des Bzimpy (*Sigma*) (schwarz) und des dargestellten Bzimpy (rot) im Vergleich als versetzte Darstellung (die intensivere und breitere Bandenausprägung im dargestellten Bzimpy bei $\tilde{\nu} = 3600 - 3100 \text{ cm}^{-1}$ deutet auf einen geringeren Trocknungsgrad als bei der Referenz hin), b) Spektren des $[\text{Fe}(\text{bzimpy}_{-1\text{H}})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (blau) und des $[\text{Fe}(\text{bzimpy})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 0,25 \text{ H}_2\text{O}$ (violett) im Vergleich als versetzte Darstellung. Als besonders relevantes Kriterium zur Unterscheidung bietet sich die Perchlorat-Bande bei $\tilde{\nu} \approx 1100 \text{ cm}^{-1}$ an.

Ergänzend zur ATR bei Raumtemperatur wurde im Falle des $[\text{Fe}(\text{bzimpy})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 0,25 \text{ H}_2\text{O}$ eine temperaturabhängige IR (Probe als KBr-Pressling) durchgeführt, um die Substanzidentität durch das charakteristische SC-Verhalten der Verbindung zu bestätigen. Erste Hinweise auf die reversible SC-Eigenschaft des Komplexes konnten bereits direkt nach der Synthese erhalten werden, indem geringe Mengen des Produktes auf einem Filterpapier fein verstrichen wurden und dieses auf einer Heizplatte (auf $150 \text{ }^\circ\text{C}$) vorsichtig erhitzt wurde. Dabei konnte ein Aufhellen der vorher intensiv weinrot-violetten Substanz beobachtet werden (Abb. 62), wobei die ursprüngliche Farbintensität mit geringem Zeitabstand (einige Sekunden) zum Entfernen der Wärmequelle zurückkehrte. Dies deutete bereits auf den reversiblen Übergang des gebundenen Eisen(II) vom bei Raumtemperatur vorliegenden LS- ($^1\text{A}_{1g}$) in den HS-Zustand ($^5\text{T}_{2g}$) hin.

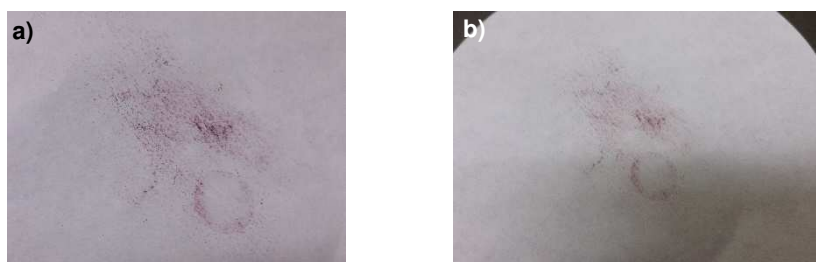
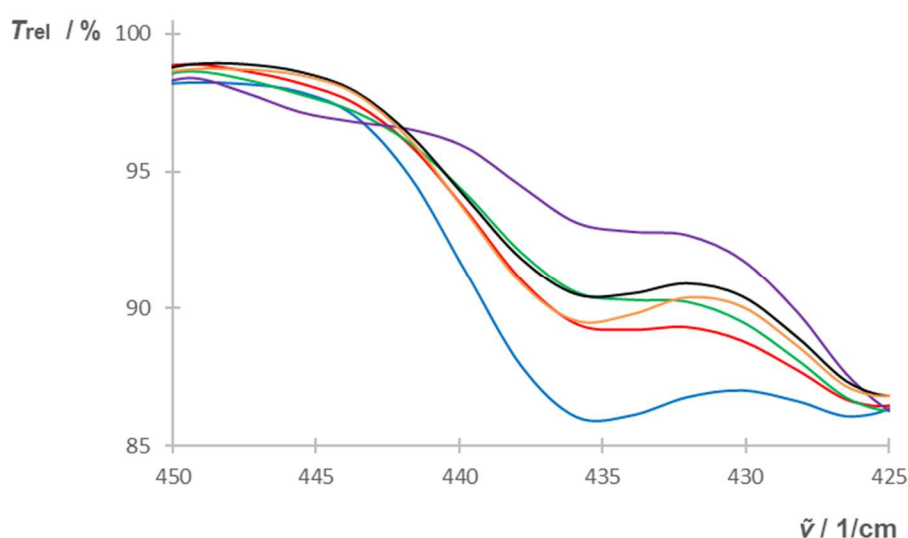


Abb. 62: Phänomenologische Untersuchung des SC-Verhaltens des $[\text{Fe}(\text{bzimpy})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 0,25 \text{H}_2\text{O}$ – a) Probe auf Filterpapier vor dem Erwärmen zeigt dunkle und intensive weinrot-violette Farbe, b) Erhitzen auf einer Heizplatte führt zum erkennbaren und reversiblen Aufhellen der Farbe.

Graph. 26 zeigt die in Abhängigkeit von der Temperatur jeweils zu unterschiedlichen Zeitpunkten erhaltenen IR-Spektren im Bereich des in Kap. 3.2.6 beschriebenen LS-Banden-Bereiches von $\tilde{\nu}_{\text{LS}} = 415 - 445 \text{ cm}^{-1}$ (im Graph. 26 zur besseren Sichtbarkeit auf $\tilde{\nu} = 425 - 450 \text{ cm}^{-1}$ beschränkt, also eher die Darstellung des Bereiches $\tilde{\nu}_{\text{LS2}} = 430 - 445 \text{ cm}^{-1}$). Es ist deutlich zu erkennen, dass die Absorption, im Einklang mit Boča et al. 1997 [46] und Boča et al. 2001 [47] in diesem Bereich mit steigender Temperatur abnimmt, allerdings bei daran anschließender Temperaturniedrigung wieder zunimmt und sich im gemessenen Bereich dem Anfangszustand wieder annähert. Somit konnte der temperaturabhängige und reversible Schaltvorgang erfasst werden, was die Produktidentität bestätigt. Eine detaillierte Ermittlung der Schalttemperatur T_C soll hier nicht dargestellt werden, da hierfür aus den Daten eine Bestimmung der Flächen unter den jeweiligen IR-Spektren und hieraus eine exakte Berechnung der Molfraktionen des LS- (als LS1 und LS2) und des HS-Zustandes bei den einzelnen Temperaturstufen erfolgen müsste [47], was allerdings nicht Schwerpunkt dieser Arbeit war.



Graph. 26: Temperaturabhängige IR-Spektroskopie des $[\text{Fe}(\text{bzimpy})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 0,25 \text{H}_2\text{O}$ – Ein KBr-Proben-Pressling wurde schrittweise erwärmt und bei den jeweiligen Temperaturstufen gemessen. Dargestellt sind die IR-Spektren im Bereich $\tilde{\nu} = 425 - 450 \text{ cm}^{-1}$ bei Raumtemperatur (blau), in der Erwärmungsphase 373,15 K (100 °) (rot), 403,15 K (130 °C) (grün) und 473,15 K (violett) sowie in der anschließenden Abkühlungsphase 343,15 K (70 °C) (schwarz) und 313,15 K (40 °C) (orange).

In Tab. 32 sind die nach Aufschluss mithilfe der ICP-OES bestimmten Eisengehalte der hauptsächlich für die späteren XAFS-Untersuchungen genutzten drei Produktchargen der beiden Komplexverbindungen aufgeführt.

Tab. 32: ICP-OES-Ergebnisse zur Bestimmung des Eisengehalts der synthetisierten Eisen(II)-bzimpy-Verbindungen – Dargestellt sind die in der Arbeit bestimmten Eisengehalte der jeweils drei Chargen (C1, C2 und C3), die schwerpunktmäßig als Vertreter der Eisen-bzimpy-Spezies am Labor-XAFS untersucht wurden. Die angegebenen Fehler wurden aus den nach DIN 38402-51 [181] ermittelten Vertrauensbereichen durch Fehlerfortpflanzung erhalten. Im Vergleich zu den bestimmten Eisenmassenanteilen sind die theoretischen Werte bei Annahme reiner Substanzen angegeben.

Stoff	$\omega_{\text{rel}}(\text{Fe}) / \%$	$\omega_{\text{rel}}(\text{Fe}), \text{theoret.} / \%$
[Fe(bzimpy) ₂](ClO ₄) ₂ · 0,25 H ₂ O	C1: 6,06 ± 0,15	6,33
	C2: 5,94 ± 0,16	
	C3: 5,67 ± 0,17	
[Fe(bzimpy- _{1H}) ₂] · H ₂ O	C1: 9,07 ± 0,17	8,04
	C2: 10,81 ± 0,18	
	C3: 8,00 ± 0,15	

Im Falle des [Fe(bzimpy)₂](ClO₄)₂ · 0,25 H₂O ist im Vergleich zu dem theoretischen Eisenmassenanteil ($\omega_{\text{rel}}(\text{Fe}) = 6,33\%$) anzumerken, dass die in den Produkten enthaltenen realen Eisengehalte zwar alle in einem ähnlichen Bereich wie der Theoriewert liegen, allerdings, auch bei Berücksichtigung der angegebenen Fehler, stets etwas geringer als dieser ausfallen. Diese geringfügig niedrigeren Eisenanteile können entweder damit erklärt werden, dass die Substanzen zum Zeitpunkt des Aufschlusses noch nicht vollständig getrocknet waren oder aber, dass der Kristallwassergehalt nicht genau dem idealen Wert $x = 0,25$ entspricht. Dieser zweite Grund steht mit der Theorie im Einklang, dass besonders bei schneller Fällung variable Werte mit $x < 1$ möglich sind (vgl. Kap. 2.5). Da in der Synthese, wie beschrieben mit einer intensiven Kühlung der Reaktionsgemische (Eisbadkühlung) gearbeitet wurde, kann von einer solchen schnelleren Produktfällung ausgegangen werden. Auch zwischen den einzelnen Chargen unterscheiden sich die Eisengehalte, wenn auch zwischen C2 und C3 nur tendenziell (hier ist der Unterschied nicht signifikant, wie bereits an der Überschneidung der Fehlerbereiche erkennbar ist), was bedeutet, dass im Einklang mit der Literatur variable Kristallwassermengen (die Kühleffektivität und somit Geschwindigkeit der Fällung wird zwischen den einzelnen Chargen nicht immer gleich gewesen sein) erhalten wurden. Die real erhaltenen Eisenkonzentrationen des [Fe(bzimpy-_{1H})₂] · H₂O liegen ebenso in einem der Theorie ähnlichen Bereich ($\omega_{\text{rel}}(\text{Fe}) = 8,04\%$), sind aber hingegen im Trend (Ausnahme C3) etwas zu hoch. Dies kann entweder mit geringeren Kristallwassergehalten als $x = 1$ oder aber mit zusätzlich enthaltenem Eisen in

Form von Nebenprodukten bzw. Eduktresten erklärt werden. Insgesamt kann ausgesagt werden, dass die bestimmten Eisengehalte beider Eisen-bzimpy-Verbindungen den theoretischen Werten im Wesentlichen entsprechen, die Produktidentitäten dadurch erneut bestätigt werden und ferner die nötigen Erkenntnisse für die XAFS-Probenpräparation (Abschätzungen hinsichtlich Massenbelegung Q erfordert Kenntnis des Eisengehalts) erhalten wurden. Gegebenenfalls kann kritisch angemerkt werden, dass sich z.B. beim $[\text{Fe}(\text{bzimpy})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 0,25 \text{ H}_2\text{O}$ die Kristallwassergehalte der einzelnen Chargen leicht unterscheiden und daher streng genommen nicht vollständig die gleichen Stoffe vorliegen. Somit könnte die Vergleichbarkeit der XAFS-Spektren der einzelnen Chargen leicht eingeschränkt sein. Dies wird allerdings dadurch relativiert, dass XAFS, wie beschrieben, vor allem im für diese Arbeit primär relevanten XANES-Bereich eher durch die Nahordnung des Absorberatoms beeinflusst wird. Demnach kann ein signifikanter Einfluss des unterschiedlichen Kristallwassergehalts unter Berücksichtigung, dass das H_2O strukturell nur mit dem nicht koordinierenden ClO_4^- wechselwirkt, wieder in Frage gestellt werden.

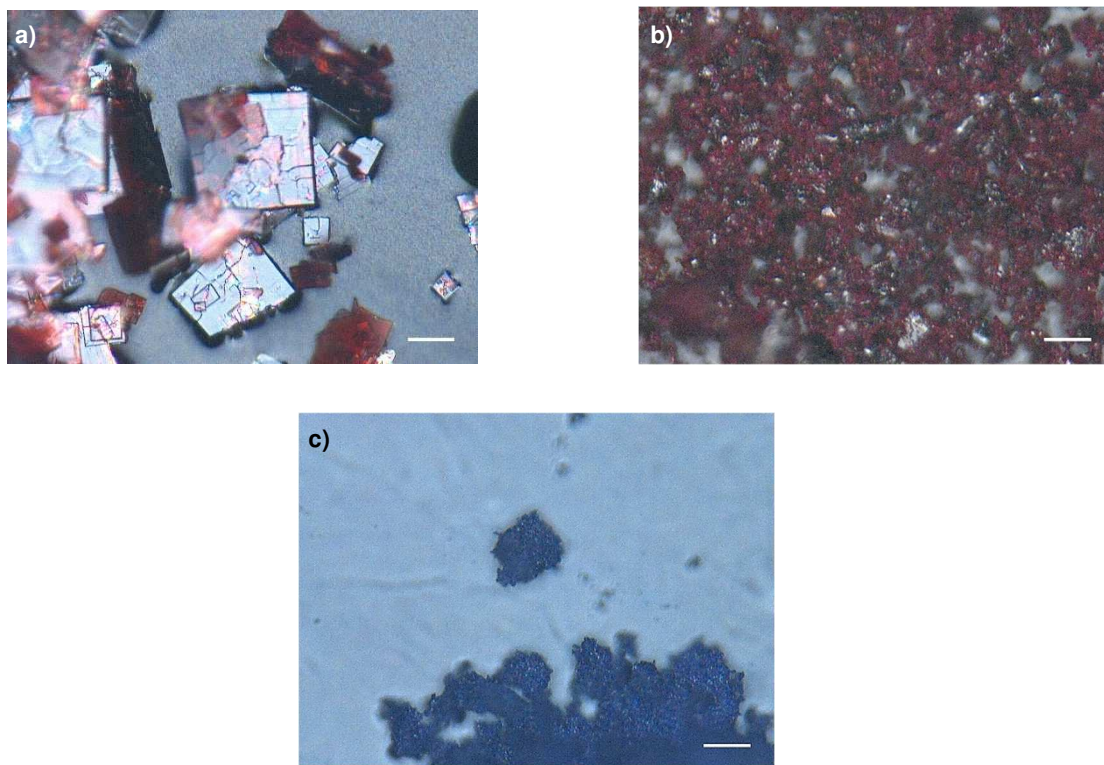


Abb. 63: Lichtmikroskopie der Eisen(II)-bzimpy-Verbindungen – Alle Aufnahmen sind bei 1000-facher Vergrößerung aufgenommen worden; Skala in weiß $d = 30 \mu\text{m}$, a) $[\text{Fe}(\text{bzimpy})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 0,25 \text{ H}_2\text{O}$, frisch dargestelltes Produkt, b) $[\text{Fe}(\text{bzimpy})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 0,25 \text{ H}_2\text{O}$ nach dem Mörsern unter Argon-Dusche, c) $[\text{Fe}(\text{bzimpy}_{-1\text{H}})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Abschließend wurden auch die Eisen-bzimpy-Komplexe mittels Lichtmikroskopie (Abb. 63a - c) auf Einhaltung der $1/\mu$ -Regel und somit Partikelgröße überprüft. So wurden für das $[\text{Fe}(\text{bzimpy})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 0,25 \text{ H}_2\text{O}$ für viele Chargen Kristallite in Größenordnungen von $d \approx 50 -$

100 μm erhalten. Da für die Verbindung keine Dichte der Literatur entnommen werden und demnach kein linearer Absorptionskoeffizient aus der NIST-Datenbank [65] generiert werden konnte, kann die Grenzpartikelgröße nur als mutmaßlich zwischen den in Kap. 3.2.7 angegebenen Größen des Ferrocens (ca. 78 μm) und der Eisen-Porphyrine (ca. 220 μm für das FeTPP(Cl)) liegend angenommen werden. Demnach wären die erhaltenen Partikelgrößen wie vorgegeben kleiner als die Absorptionslänge und die Proben mittels XAFS messbar. Allerdings erfolgte trotzdem ein Mörsern (unter Argon-Dusche) des $[\text{Fe}(\text{bzimpy})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 0,25 \text{ H}_2\text{O}$, um die Probenpräparation (vor allem für die *Pellet*- und die Polymer-Methode wichtig) zu erleichtern bzw. zu ermöglichen. Das $[\text{Fe}(\text{bzimpy}_{-1\text{H}})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ wies hingegen für alle Chargen direkt deutlich kleinere Partikel auf. Diese agglomerierten zwar in vielen Fällen, allerdings reichte hier ein einfaches „Durchrühren“ mit dem Mörser (ebenfalls unter Argon-Dusche) vor der jeweiligen Präparation.

4.2.3 Langzeitstabilitätsuntersuchung der Eisen(II)-Bis(benzimidazol-2-yl)pyridin-Systeme

Wie im Experimententeil I bereits im Rahmen der Darstellungen der angewendeten UV-Vis-Methoden kurz beschrieben worden ist, wurden beide Eisen(II)-bzimpy-Verbindungen in Ergänzung zu den Literaturangaben hinsichtlich ihrer Langzeitstabilität überprüft. Um zum einen die Substanzidentität und -reinheit zum Zeitpunkt der XAFS-Messungen und somit die Vergleichbarkeit mit den zuvor vorgenommenen Speziationsanalysen zu gewährleisten und zum anderen um diese Stoffe auch über längere Zeit als Referenzmaterialien verwenden zu können (Langzeitstabilität ist eines der wesentlichen Kriterien eines RMs, vgl. Kap. 2.2.1), war die Stabilität der beiden Komplexe von großer Bedeutung. Ferner war hierbei auch die Stabilität unter ungünstigeren Lagerungsbedingungen, sprich unter Luftkontakt, von besonderem Interesse, da zwar die Langzeitaufbewahrung unter optimalen Bedingungen erfolgen konnte, allerdings spätestens die XAFS-Präparationen und Messungen bei Luftkontakt stattfanden. Die Untersuchung erfolgte mittels zwei verschiedener Experimente.

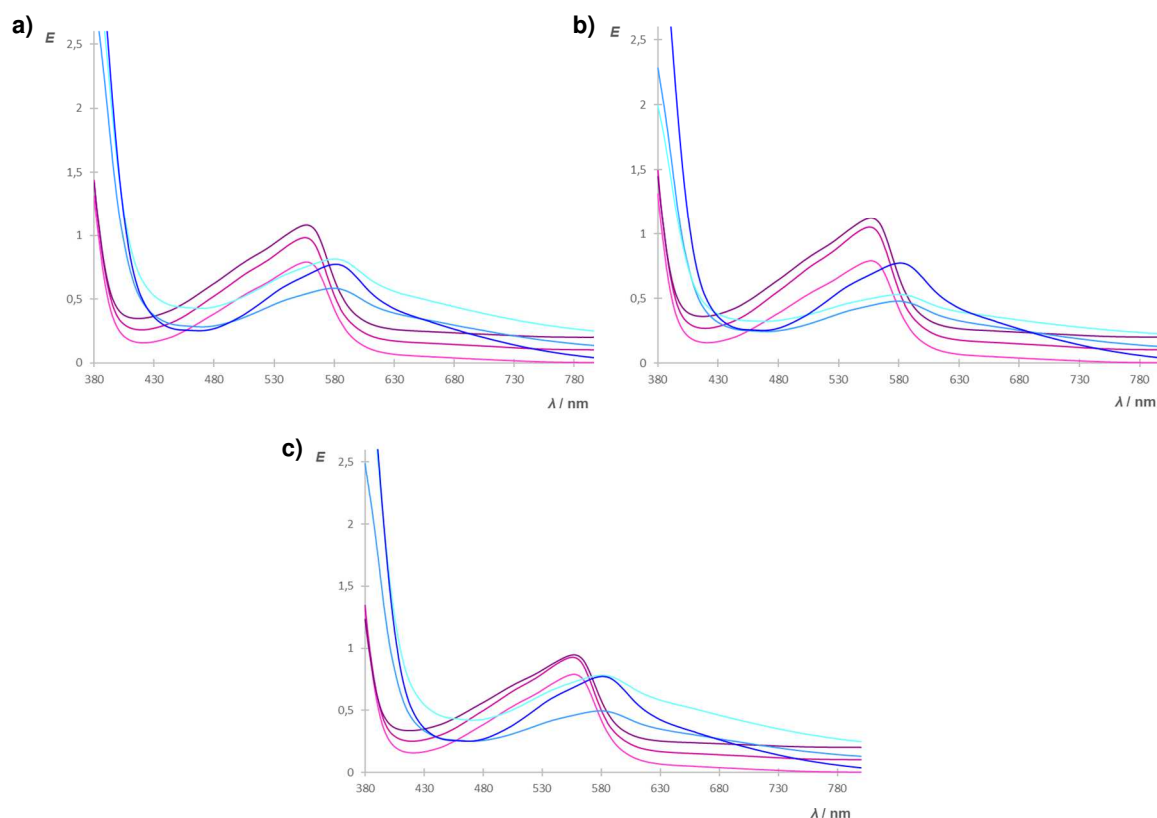
In einem ersten Experiment wurde jeweils eine Charge der beiden Eisen(II)-bzimpy-Komplexe gleichmäßig (gravimetrisch) auf je drei Schnappdeckelgläser verteilt. Somit konnten beide Verbindungen drei verschiedenen Lagerungsbedingungen, bzw. im Folgenden als Lagerungsansätze bezeichnet, ausgesetzt werden. Diese waren:

Ansatz 1: Lagerung im **verschlossenen** Schnappdeckelglas (mit Parafilm umwickelt) **unter** Inertgasatmosphäre. Diese Bedingungen entsprachen der in dieser Arbeit standardmäßig genutzten Lagerung der beiden Komplexe.

Ansatz 2: Lagerung im **verschlossenen** Schnappdeckelglas (mit Parafilm umwickelt) **ohne** Intergasatmosphäre.

Ansatz 3: Lagerung in einem **offenen** Schnappdeckelglas (kein Parafilm und zusätzlich Loch im Deckel).

Die Ansätze wurden jeweils in einem Schrank aufbewahrt. Zur Überprüfung auf mögliche Substanzveränderungen (Veränderung der Koordinationsverbindungen durch Oxidation des Eisens oder des Liganden etc.) wurden die einzelnen Ansätze über den gesamten Zeitraum dieser Arbeit in regelmäßigen Abständen mittels UV-Vis-Spektroskopie (als methanolische Lösung der in Kap. 3.2.6 genannten Konzentrationen) gemessen. Graph. 27 stellt exemplarisch die für den jeweiligen Komplex unter den drei Lagerungsbedingungen nach acht Monaten sowie nach zweieinhalb Jahren erhaltenen UV-Vis-Spektren dar, wobei stets auch das Spektrum der frisch dargestellten Substanzen im Vergleich präsentiert wird.



Graph. 27: UV-Vis-Spektroskopie der Eisen(II)-bzimpy-Verbindungen in Methanol zur Langzeitstabilitätsuntersuchung – Die Konzentrationen betragen für $[\text{Fe}(\text{bzimpy})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 0,25 \text{ H}_2\text{O}$ stets $c = 2 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$ und die des $[\text{Fe}(\text{bzimpy-1H})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ $c \approx 10^{-3} \text{ mol/L}$, a) Ansatz 1: Spektren des $[\text{Fe}(\text{bzimpy})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 0,25 \text{ H}_2\text{O}$ (Start: rosa, nach 8 Monaten: dunkelrosa und versetzt um $\Delta E = 0,1$, nach 2,5 Jahren: violett und versetzt um $\Delta E = 0,2$) und des $[\text{Fe}(\text{bzimpy-1H})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Start: dunkelblau, nach 8 Monaten: hellblau und versetzt um $\Delta E = 0,1$, nach 2,5 Jahren: türkis und versetzt um $\Delta E = 0,2$), b) Ansatz 2 (Zeitabstände, Farbgebung und Versetzungen identisch), c) Ansatz 3 (Zeitabstände, Farbgebung und Versetzungen identisch).

Im Falle des $[\text{Fe}(\text{bzimpy})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 0,25 \text{ H}_2\text{O}$ ist zu erkennen, dass trotz der drei unterschiedlichen Lagerungsbedingungen über den Aufbewahrungszeitraum keine signifikanten Unterschiede (vor allem hinsichtlich des Absorptionsmaximums bei $\lambda \approx 556 \text{ nm}$) im Spektrum zu erkennen sind. Die Unterschiede der absoluten Extinktionen gehen zum einen auf die versetzte Darstellung der Spektren und zum anderen auf leichte Variationen in den realen Konzentrationen der Lösungen zurück. Der einzige erkennbare Trend ist die leichte Abnahme der absoluten Extinktion nach 2,5 Jahren Lagerung nach Ansatz 2 und 3 (im Vergleich zum idealen Ansatz 1). Dies lässt zumindest auf eine leichte Substanzveränderung schließen, die mit der zusätzlich gemachten optischen Beobachtung einer zunehmenden Substanzverklumpung (vor allem unter Ansatz 3, also der offenen Lagerung) auf eine Feuchtigkeitsaufnahme (aus der Luft) zurückgeführt werden könnte. Da gleichzeitig vor allem bei dem Ansatz 3-Aliquot über die Zeit ein Ermatten der zu Anfang eher glänzenden weinroten Farbe zu beobachten war, lässt sich im Einklang mit den Beschreibungen von BOČA et al. 1997 [46] und BOČA et al. 2001 [47] zusätzlich eine Veränderung durch geringfügige Bildung von Eisen(III) vermuten. Dies manifestiert sich allerdings zumindest nicht direkt sichtbar in den UV-Vis-Spektren und scheint auch nicht in einem größeren Umfang stattgefunden zu haben, da ansonsten keine mit der frisch präparierten Probe vergleichbaren Spektren erhalten worden wären. Auch diese Aussage steht im Einklang mit den in der Literatur angegebenen geringen Eisen(III)-Verunreinigungen von $\omega_{\text{rel}} < 10\%$ nach einem Jahr. Detailliertere Aussagen zum Eisen(III)-Gehalt wären UV-Vis-spektroskopisch/ photometrisch über eine ebenfalls in BOČA et al. 1997 [46] beschriebene Methode (Ausfällen des Fe(III) als Phosphat und anschließende Quantifizierung des Fe(II) als Phenanthrolin-Komplex; dann Fe(III) zu Fe(II) reduzieren und neuen Fe(II) Gehalt ermitteln) möglich. Dies wurde aber im Rahmen der Arbeit nicht durchgeführt. Bei dem $[\text{Fe}(\text{bzimpy}_{-1\text{H}})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ kann hingegen, wenn auch hier die Grundstruktur der Spektren stets identisch ist (Absorptionsmaximum bei $\lambda \approx 581 \text{ nm}$), bei allen drei Lagerungsbedingungen der grundsätzliche Trend einer Abnahme der absoluten Extinktionen (unter Berücksichtigung der Versetzungen in Graph. 27) beobachtet werden. Diese ist am geringsten unter den idealen Bedingungen des Ansatzes 1 ausgeprägt, während sich die Ansätze 2 und 3 anhand der Messdaten nicht unterscheiden lassen. Die Ursache, weshalb anhand der Spektren, teilweise wieder eine Extinktionszunahme bei Lagerung über 2,5 Jahre zu vermuten wäre, ist hier in Differenzen in der Einwaage und somit real gemessenen Konzentrationen zu sehen. Somit können auf Basis der einfachen UV-Vis-Messungen auch für das $[\text{Fe}(\text{bzimpy}_{-1\text{H}})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ nur geringe Substanzveränderungen im Einklang mit BOČA et al. 2005 [48] verzeichnet werden.

In einem zweiten Experiment wurde versucht, direkt die jeweils reinen Eisen(III)-bzimpy-Verbindungen darzustellen (um prinzipiell die Begünstigung der Bildung solcher Spezies zu untersuchen und außerdem bei Erfolg UV-Vis-Vergleichsspektren dieser Verbindungen

erstellen zu können), indem in analogen Stoffmengenverhältnissen und Durchführungen wie bei den Fe(II)-bzimpy-Synthesen (s. Kap. 4.2.2), allerdings ohne Schutzgas und Ascorbinsäure der Ligand mit Eisen(III)-perchlorat-hydrat umgesetzt wurde. Hierbei führte der Versuch der Darstellung einer $[\text{Fe}(\text{bzimpy})_2](\text{ClO}_4)_3$ -Spezies nur zur Bildung einer gelb-braunen Lösung (Abb. 64a) und schließlich zum Ausfall eines weißen Feststoffes (Abb. 64b), der sich einfach als nicht komplexiertes Bzimpy herausstellte. Der Test die deprotonierte Eisen(III)-bzimpy-Spezies darzustellen, lieferte zunächst eine tiefblaue Lösung (Abb. 64c), die eine erfolgreiche Reaktion vermuten ließ, allerdings konnten schließlich nur geringe Mengen einer schwarzen, nicht näher untersuchten Substanz isoliert werden (Abb. 64d). In Summe kann also ausgesagt werden, dass die Bildung eines echten bzw. isolierbaren Eisen(III)-bzimpy-Komplexes zumindest unter den gegebenen Bedingungen des neutralen Liganden nicht begünstigt und demnach der Eisen(III)-Komplex von geringer Stabilität (thermodynamisch oder kinetisch kann hier nicht näher gesagt werden) zu sein scheint. Diese Befunde stehen auch im Einklang mit den Angaben von BOČA et al. 2000 [228] und BOČA et al. 2004 [230], wo die Versuche der Darstellung der Eisen(III)-bzimpy-Spezies ausschließlich zum Rückausfall des Bzimpy bzw. genauer zur Bildung des $[\text{Bzimpy}_{+1\text{H}}]\text{ClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ führten, wenn allerdings prinzipiell die Existenz einer $[\text{Fe}(\text{bzimpy})_2]^{3+}$ -Spezies (als Chlorid) in der Literatur bekannt ist [108], [231]. Anhand dieser Ergebnisse ist ersichtlich, dass also die Reaktion des Eisen(III) als Kationensäure und somit Protonierung des Liganden durch das Metallkation zumindest bei Gegenwart des Perchlorat-Anions gegenüber der Komplexbildung bevorzugt ist, was die geringe Stabilität der Koordinationsverbindung bekräftigen würde. Im Falle des deprotonierten Liganden hingegen kann anhand der Blaufärbung eine Reaktion und Komplexbildung vermutet werden, was auch mit der Literaturbekanntheit dieser Spezies als $[\text{Fe}(\text{bzimpy}_{-2\text{H}})_2][\text{NHEt}_3] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ im Einklang steht [108], [231], allerdings scheint die tatsächliche Isolierung schwieriger zu sein. Grundsätzlich stellt sich aber die Bildung dieser Spezies aufgrund der basischen Bedingungen begünstigter dar, allerdings lässt sich aufgrund der blauen Farbe des Komplexes die These aufstellen, dass das UV-Vis-Spektrum dem des $[\text{Fe}(\text{bzimpy}_{-1\text{H}})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ähnlich ist und somit eine Unterscheidung problematisch sein könnte.

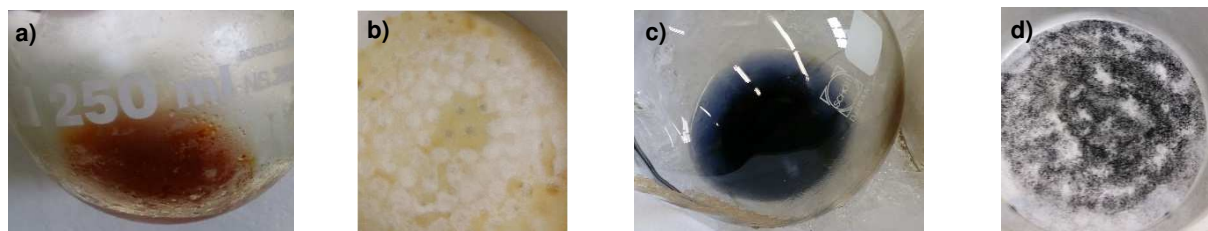


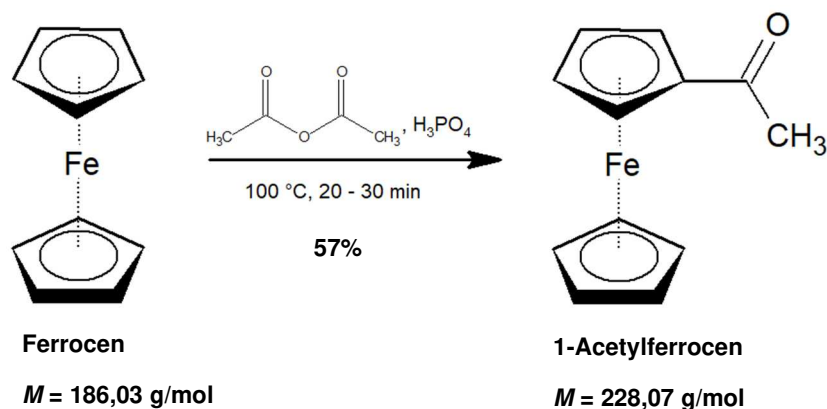
Abb. 64: Versuch der Darstellung einer Eisen(III)-bzimpy-Spezies – a) gelb-braune Reaktionslösung, b) Versuch der Darstellung des Eisen(III)-bzimpy-perchlorates führte nur zum Ausfall des Bzimpy bzw. eines $[\text{Bzimpy}_{+1\text{H}}]\text{ClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, c) Versuch der Darstellung einer deprotonierten Eisen(III)-bzimpy-Spezies lieferte zunächst eine tiefblaue Lösung, d) Als Produkt konnten nur geringe Mengen eines schwarzen Feststoffes isoliert werden.

Zusammengefasst kann also hinsichtlich der Langzeitstabilität (im untersuchten Zeitraum von etwa 2,5 Jahren) unter idealen Bedingungen (verschlossen, Inertgas) gesagt werden, dass praktisch keine Veränderung beider Verbindungen zu beobachten war. Auch die Aufbewahrung bei nicht idealen Gegebenheiten führte nur zu geringen Morphosen der beiden Komplexe, die unter anderem auf Feuchtigkeitsaufnahme sowie geringfügige Eisen(III)-Bildung durch Luftkontakt zurückgeführt werden können. Bekräftigt wird dies im Falle des $[\text{Fe}(\text{bzimpy})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 0,25 \text{ H}_2\text{O}$ durch die Tatsache, dass die äquivalente Eisen(III)-bzimpy-Spezies hinsichtlich Stabilität grundsätzlich weniger begünstigt zu sein scheint und demnach eine ausgeprägte nachträgliche Bildung dieser Spezies aus der Eisen(II)-Verbindung (aus thermodynamischen oder kinetischen Gründen) unwahrscheinlich erscheint. Im Hinblick auf Veränderungen des $[\text{Fe}(\text{bzimpy}_{-1\text{H}})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ muss bei der Bewertung der nahezu gleichbleibenden UV-Vis-Spektren aber ggf. bedacht werden, dass das Vorliegen eines Eisen(III)-Komplexes aufgrund ähnlicher Absorptionseigenschaften unter Umständen kaum zu detektieren ist. Ferner konnte die im späteren Verlauf der experimentellen Arbeiten durchgeführte und hier später präsentierte MÖßBAUER-Spektroskopie (s. Graph. 34 in Kap. 4.2.6) an für ca. zwei Jahre unter Schutzgas (also analog zu Ansatz 1, optimale Bedingungen) gelagerten Proben im Falle des deprotonierten Komplexes das Vorliegen von geringen Anteilen von Fe(III) zeigen (bei der protonierten Spezies nicht nachgewiesen). Demnach muss zumindest bei Lagerung des $[\text{Fe}(\text{bzimpy}_{-1\text{H}})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ im Vergleich zum $[\text{Fe}(\text{bzimpy})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 0,25 \text{ H}_2\text{O}$ von einer größeren Tendenz zur Alterung durch Oxidation des Fe(II) ausgegangen werden (vermutlich aufgrund der größeren Oberfläche des $[\text{Fe}(\text{bzimpy}_{-1\text{H}})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$, da dieses deutlich kleinere Partikelgrößen aufweist, vgl. Abb. 63 in Kap. 4.2.2).

Betreffend den vergangenen Zeitraum bis zu den XAFS-Spektroskopien, den kurzen Zeitraum unter nicht idealen Bedingungen oder aber auch die mehrmalige Verwendung als Referenzmaterial kann aber zusammengefasst ausgesagt werden, dass nur die erwähnten geringfügigen Veränderungen berücksichtigt werden müssen. Im Falle eines sehr kurzen Zeitraums zwischen XAFS-Probenpräparation und -Messung und demnach kurzer Zeit unter nicht idealen Gegebenheiten können beide Stoffe als unverändert angenommen werden. Bei längerer Lagerung müsste u.a. auf jeden Fall die Feuchtigkeitsaufnahme der Stoffe bedacht werden, da sonst ggf. geringere tatsächliche Massenbelegungen (bei gleichbleibender Substanzwaage) erhalten werden.

4.2.4 Synthese und Charakterisierung der Ferrocene

Darstellung des 1-Acetylferrocens:



Etwa 10 g Ferrocen (real: 10,0105 g, 53,8 mmol) wurden in einem 250 mL Dreihalsrundkolben vorgelegt und mit 100 mL Essigsäureanhydrid (1,06 mol) versetzt. Das Gemisch wurde unter Rühren unter Rückfluss zunächst auf ca. 50 °C erhitzt und dann mit 3,67 mL konz. Phosphorsäure ($\omega_{\text{rel}}(\text{H}_3\text{PO}_4) = 85\%$) als Katalysator versetzt. Dabei verfärbte sich die aufgrund des Eduktes Ferrocen anfangs orange-gelbe Lösung direkt nach dunkelbraun. Es erfolgte nun eine weitere Erwärmung der Reaktionslösung auf eine Endtemperatur von 100 °C, bei welcher das Gemisch für etwa 20 bis 30 min gerührt wurde. Die genaue Reaktionsdauer richtete sich dabei nach den Ergebnissen der fortwährend an der Reaktionslösung vorgenommenen Reaktionsfortschrittskontrolle mittels Dünnschichtchromatographie (stationäre Phase: SiO₂, mobile Phase: Diethylether/ Hexan im Verhältnis 25/ 75). So wurden hierbei insgesamt dreimal Proben für die DC entnommen, nämlich direkt nach der H₃PO₄-Zugabe (DC1) sowie nach 10 min (DC2) und 20 min (DC3) bei Reaktionstemperatur (vgl. Abb. 65c). Da DC3 eine nur noch schwache Intensitätszunahme des Produktspots zeigte, wurde die Reaktion explizit nach etwa 25 min Reaktionsdauer beendet, wozu die Reaktionslösung zunächst für 5 min bei Raumtemperatur abgekühlt und anschließend in ca. 230 mL Eiswasser (Reinstwasser mittels Eis-Ethanol-Kältemischung für 30 min gekühlt) unter Rühren gegeben wurde. Die so erhaltene rot-orangene Lösung wurde mit 6 M Natronlauge auf einen pH-Wert von pH = 7 – 8 gebracht, um das Reaktionsprodukt (aufgrund der sauren Bedingungen der Katalyse vorher ggf. protoniert) im Anschluss durch externe Eis-Ethanol-Kühlung ausfällen zu können. Der Feststoff wurde mittels Nutsche abfiltriert und mit viel Wasser gewaschen, wodurch das dunkelrot-braune Rohprodukt erhalten werden konnte, welches dann im Exsikkator für 30 min bei kontinuierlich aufrechterhaltenem Vakuum (vor-)getrocknet wurde. Zur Aufreinigung wurde der Feststoff darauffolgend in einem Diethylether-Hexan-Gemisch (1:1, Diethylether wurde vorher mittels Eisessig-Kaliumiodid-Methode auf Peroxide getestet und von ggf. enthaltenen Peroxiden über vorsichtige

Destillation befreit) umkristallisiert. Hierzu wurde das Rohprodukt bei Raumtemperatur in etwa 600 mL des Lösungsmittelgemisches gelöst (orangene Lösung), der unlösliche Rückstand abfiltriert und abschließend am Rotationsverdampfer das Lösungsmittel komplett bis zur Trockne entfernt. Der so erhaltene rot-braune bis orangene kristalline Feststoff (vgl. Abb. 65a + b) wurde auf einem Filterpapier geborgen und über Nacht im Exsikkator unter Vakuum getrocknet. Es konnten so 7,0205 g 1-Acetylferrocen erhalten werden, was einer Ausbeute von ca. 57% entspricht und somit etwas über der nach Literatur (49%) [167] erwarteten Ausbeute liegt. Zur ersten Produktkontrolle wurde eine weitere DC (DC4) durchgeführt, wobei auch der in der Umkristallisation abfiltrierte Rückstand mit untersucht wurde. Hierbei zeigte sich, wie in Abb. 65c erkennbar, zum einen, dass das 1-Acetylferrocen wie erzielt nur geringe Verunreinigungen des Nebenproduktes 1, 1'-Diacetylferrocens enthielt. Dennoch muss für die Verwendung des Produktes als Rein-/ Referenzsubstanz in der Labor-XAFS stets bedacht werden, dass das Nebenprodukt vorhanden ist. Zum anderen konnte allerdings auch der unlösliche Rückstand (s. Umkristallisation) als gewünschtes Produkt identifiziert werden, was mit einer unvollständigen Lösung des Rohproduktes aufgrund nicht vollständiger vorheriger Trocknung erklärt werden kann und somit die Endproduktausbeute vermindert hat.

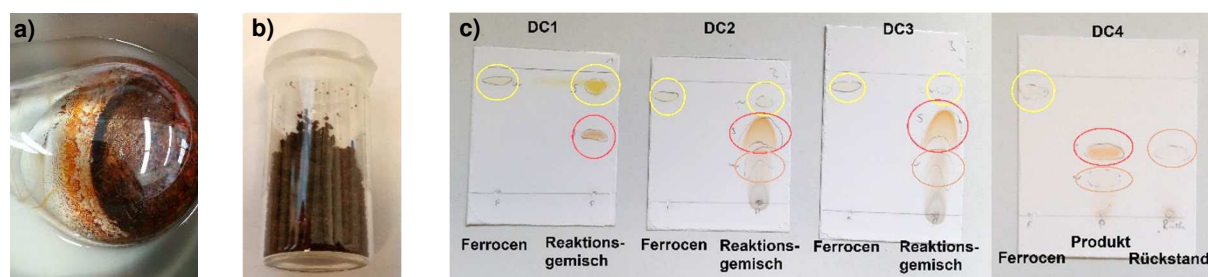
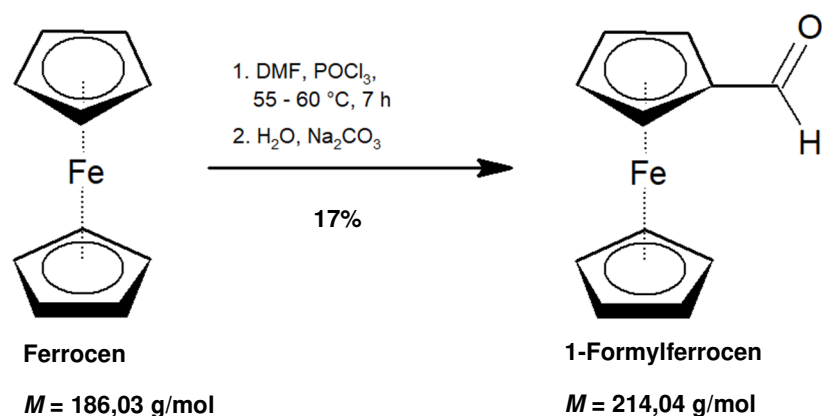


Abb. 65: Darstellung des 1-Acetylferrocens – a) Umkristallisiertes Endprodukt nach Abrotieren des Lösungsmittelgemisches, b) Endprodukt nach der Trocknung mittels Exsikkator, c) Reaktionsfortschritts-/ Endproduktkontrolle mittels Dünnschichtchromatographie, hervorgehobene Spots des Ferrocens (gelb), 1-Acetylferrocens (rot) und 1, 1'-Diacetylferrocens (braun) (DC1: direkt nach H_3PO_4 -Zugabe \rightarrow Produktbildung bereits eingesetzt, allerdings noch große Ferrocenmengen, DC2: nach 10 min bei 100 °C \rightarrow Produktausbeute bereits deutlich erhöht, Eduktreste vermindert, Nebenproduktbildung setzte ein, DC3: nach 20 min bei 100 °C \rightarrow Produktausbeute maximal, Edukt Ferrocen nur noch wenig vorhanden, Nebenprodukt ebenfalls in geringen Mengen entstanden, DC4: Aufgereinigtes Endprodukt sowie abfiltrierter Rückstand \rightarrow Im Endprodukt keine Eduktreste und nur geringe Anteile an Nebenprodukt, Rückstand enthielt ebenfalls Produkt).

Darstellung des 1-Formylferrocens:



18,6062 g Ferrocen (100 mmol) wurden in einem Dreihalsrundkolben in etwa 75 mL trockenem Chloroform (statisch über Molekularsieb getrocknet) bei Raumtemperatur und unter Rühren sowie Argon-Atmosphäre vorgelegt. Zu der Suspension wurden ca. 16 mL trockenes (Molekularsieb) DMF (208 mmol) über ein Septum dazugegeben und es wurde für 10 min unter Eisbadkühlung gerührt. Anschließend wurden, weiterhin unter Rühren, Eisbadkühlung sowie Inertgasatmosphäre, 19 mL Phosphorylchlorid (204 mmol) tropfenweise mittels Tropftrichter über etwa 15 min zu der Reaktionsmischung dazugegeben. Ebenfalls musste etwas Chloroform erneut hinzugefügt werden, da sich dieses schnell verflüchtigte und das Volumen der Reaktionslösung abnahm. Die rote Lösung (vgl. Abb. 66a) wurde dann für 7 h unter Rückfluss bei 55 – maximal 60 °C unter Inertgas gerührt. Nach kurzem Abkühlen erfolgte die Entfernung/ Verminderung des Chloroformvolumens am Rotationsverdampfer. Der erhaltene flüssige Rückstand wurde unter Rühren in 400 mL Eiswasser gegeben, wodurch es zum Ausfall eines gelben Feststoffes (Eduktreste) kam. Dieser wurde abfiltriert und es konnte ein dunkelrotes Filtrat erhalten werden. Dieses wurde unter Eiskühlung solange mit festem Natriumcarbonat versetzt, bis keine Gasentwicklung mehr sichtbar und die Lösung daher annähernd neutral war. Dabei kam es zum Ausfall eines braunroten Feststoffes. Die feststoffhaltige Lösung wurde nun mit insgesamt ca. 200 mL frisch destilliertem (also trockenem und peroxidfreiem) Diethylether in einem Schütteltrichter extrahiert, wodurch ein rotbraunes, feststoffhaltiges Extrakt erhalten wurde. Das Extrakt wurde mit Wasser gewaschen, dann mit wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet und schließlich am Rotationsverdampfer bis zur Trockne eingeeengt, wodurch ein orange - roter, stellenweise fast schwarzer Feststoff als Rohprodukt erhalten wurde. Dieses wurde abschließend zur Umkristallisation bei Raumtemperatur in einem DCM-Hexan-Gemisch (3:1) gelöst, von einem unlöslichen Rückstand (schwarz) durch Filtration befreit und schließlich durch erneutes Verdampfen des Lösungsmittels bis zur Trockne wieder auskristallisiert. Das Produkt wurde als dunkelroter Feststoff (Abb. 66b) erhalten und im Exsikkator unter Vakuum über Nacht getrocknet. Es konnten 3,5421 g 1-Formylferrocen erhalten

werden, was einer Ausbeute von etwa 17% entspricht. Diese im Vergleich zur Literatur (71 – 74%) [170] deutlich geringere Ausbeute kann zum einen damit erklärt werden, dass die Reaktionsdauer von 20 h aufgrund der in der Arbeit gegebenen Bedingungen auf 7 h vermindert wurde und ferner zur Extraktion der mit Na_2CO_3 neutralisierten Lösung nur 200 mL Ether zur Verfügung standen/ verwendet werden konnten. Zur direkten Produktkontrolle erfolgte eine Dünnschichtchromatographie (stationäre Phase: SiO_2 , mobile Phase: Diethylether/ Hexan = 25/ 75), die nur geringe Verunreinigungen des Produktes durch das Edukt Ferrocen zeigte (vgl. Abb. 66c).

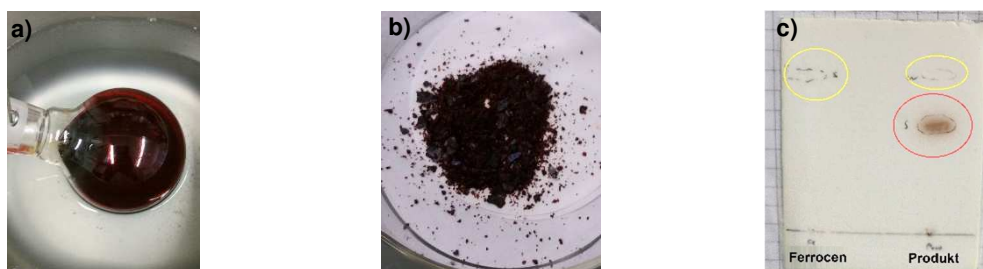
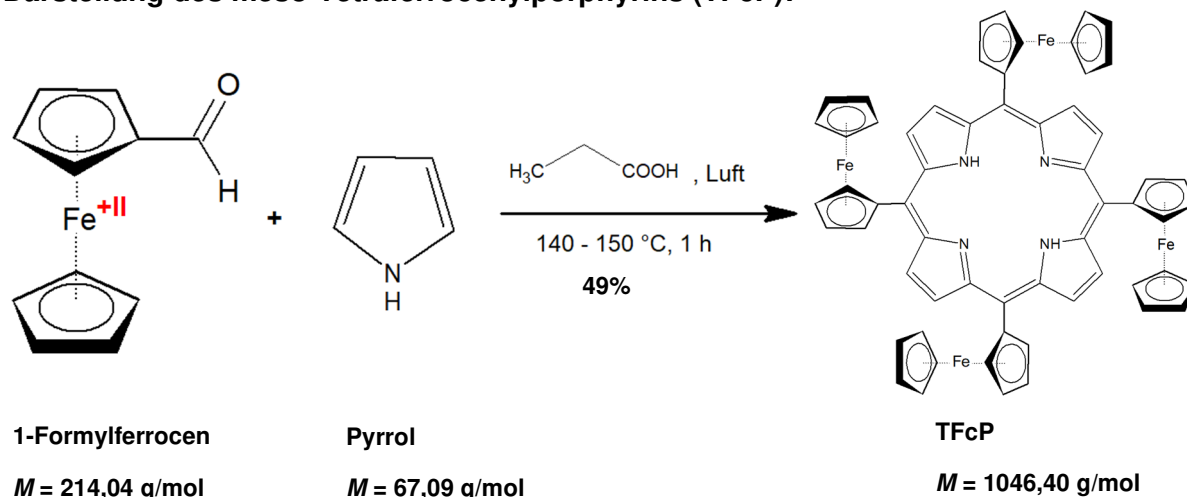


Abb. 66: Darstellung des 1-Formylferrocens – a) Reaktionslösung nach 7 h bei 100 °C, b) Aufgereinigtes und getrocknetes Produkt, c) Produktkontrolle mittels Dünnschichtchromatographie, hervorgehobene Spots des Ferrocens (gelb) und des 1-Formylferrocens (rot).

Darstellung des meso-Tetraferrocenylporphyrins (TFcP):



In einem 50 mL Dreihalsrundkolben wurden 1,0803 g 1-Formylferrocen (5,04 mmol) in 20 mL Propionsäure unter Rühren und Erhitzen (unter Rückfluss) auf 140 -150 °C vorgelegt. Die rote Lösung wurde mit 357 μL Pyrrol (5,16 mmol) versetzt, wodurch sich die Reaktionslösung direkt stark verdunkelte. Das Reaktionsgemisch wurde nun für 1 h unter Rühren weiter erhitzt. Nach einem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Gemisch für 30 min auf Eis und weitere 15 min mittels Eis-Ethanol-Kältemischung gekühlt, wodurch es zum Ausfall eines sehr dunklen, praktisch schwarzen Feststoffes (Abb. 67) kam. Dieser wurde abgenutscht, mit viel Methanol (auf Raumtemperatur) gewaschen und abschließend unter Vakuum im Exsikkator über Nacht getrocknet. Es wurden 0,6440 g des TFcP erhalten, was einer Ausbeute von etwa 49% entspricht. Das Produkt wurde äquivalent zu den anderen Porphyrinen dunkel und kühl gelagert. Die Farbe und Ausbeute des Produktes stehen gut mit den Literaturangaben [194] (schwarz, ca. 40%) im Einklang.



Abb. 67: TFcP-Darstellung – Endprodukt.

Charakterisierung der Ferrocene:

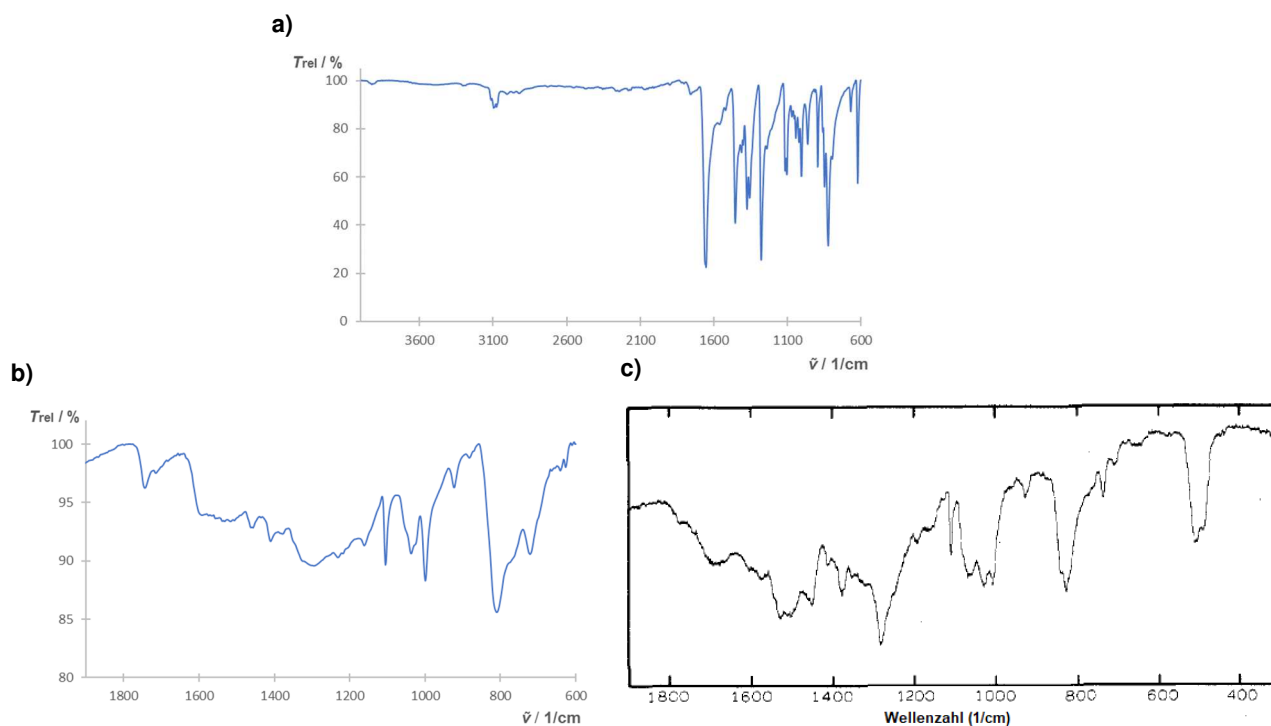
Das Ferrocen und die daraus dargestellten Derivate wurden zur Speziation der $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie sowie der ATR-IR-Spektroskopie unterzogen. Die so erhaltenen Ergebnisse werden in Tab. 33 präsentiert (ergänzend hierzu Graph. A36 – A42). Angemerkt sei allerdings, dass die phänomenologischen Eigenschaften wie die jeweiligen Farben der erhaltenen Produkte, wie bereits beschrieben, in allen Fällen mit der Literatur im Einklang standen.

Tab. 33: ¹H-NMR- und ATR-IR-Spektroskopie zur Speziation der Ferrocene – Dargestellt sind die erhaltenen Ergebnisse im Vergleich zu Literaturangaben.

Stoff	¹ H-NMR (δ in ppm)	¹ H-NMR (δ in ppm), Literatur	IR (ATR), $\tilde{\nu}$ / cm ⁻¹	IR, $\tilde{\nu}$ / cm ⁻¹ , Literatur	ESI-MS
Ferrocen (Sigma)	in CDCl ₃ bei 400 MHz: 4.23 (s, 10 H)	in CDCl ₃ bei 300 MHz: 4.15 (s, 10 H) [232]	3084, 1408, 1105, 999, 812, 621	3085, 1410, 1106, 1002, 817, 623, 492, 478 [232]	in Acetonitril: [M] ⁺ <i>m/z</i> = 186,0132 (Single Mass Analysis ermittelte Summenformel C ₁₀ H ₁₀ ⁵⁶ Fe)
1-Acetylferrocen	in CDCl ₃ bei 400 MHz: 4.77 (s, 2 H), 4.50 (s, 2 H), 4.20 (s, 5 H), 2.40 (s, 3 H)	in CDCl ₃ bei 89,56 MHz: 4.77 (s, 2H), 4.50 (s, 2 H), 4.20 (s, 5 H), 2.39 (s, 3 H) [233]	3114, 3094, 3074, 1653, 1454, 1373, 1277, 1103, 822	3116, 3097, 3079, 1655, 1662, 1378, 1457, 1282, 1102, 822, 502, 484 [233]	in Methanol: [M+H] ⁺ <i>m/z</i> = 229,0320 (Single Mass Analysis ermittelte Summenformel C ₁₂ H ₁₃ ⁵⁶ FeO)
1-Formylferrocen	in DMSO-D ₆ bei 400 MHz: 9.92 (s), 5.0 – 3.8 (br)	in CDCl ₃ bei 89,56 MHz: 9.96 (s, 1 H), 4.79 (s, 2 H), 4.60 (s, 2 H), 4.27 (s, 5 H) [234]	3090, 2833, 2763, 1676, 1661, 1452, 1410, 1369, 1331, 1244, 1105, 1034, 1001, 820, 741, 619	3102, 2834, 2762, 1681, 1664, 1454, 1410, 1370, 1331, 1246, 1105, 1035, 1005, 825, 744, 620 [234]	in Methanol: [M+H] ⁺ <i>m/z</i> = 215,0159 (Single Mass Analysis ermittelte Summenformel C ₁₁ H ₁₁ ⁵⁶ FeO)
TFcP	in DMSO-D ₆ bei 400 MHz: 3.33 (s)	in CDCl ₃ bei 220 MHz: 7.98 – 7.52 und 6.6.2 – 5.80 (br, β -H), 5.00 – 4.00 (br, Ferrocenyl-H) [194]	3397, 3086, 2924, 2851, 1744, 1456, 1410, 1292, 1230, 1163, 1105, 1036, 999, 922, 808, 720	919, ~810, ~720 [235] (Messung nur $\tilde{\nu}$ = 1000 – 500 cm ⁻¹)	k. A.

Für das Ferrocen, das 1-Acetylferrocen sowie das 1-Formylferrocen kann gesagt werden, dass für ¹H-NMR- und IR-Spektroskopie gute Übereinstimmungen mit der Literatur gefunden wurden und somit deren Identität bestätigt wird, wenn auch das NMR-Spektrum des Formylferrocens (vermutlich aufgrund zu geringer Substanzeinwaage oder unvollständiger Lösung)

unzureichend aufgelöst war. Zur Verdeutlichung ist in Graph. 28a exemplarisch das ATR-IR-Spektrum des synthetisierten Acetylferrocens dargestellt, in welchem die charakteristischen Banden wie z.B. die Streckschwingungen der Aryl-Wasserstoffe ($\tilde{\nu}(\nu(\text{Aryl-H})) = 3074, 3094$ und 3114 cm^{-1}) des Ferrocens oder auch der Carbonyl-Gruppe ($\tilde{\nu}(\nu(\text{C=O})) = 1653 \text{ cm}^{-1}$) des Acyl- bzw. explizit Acetyl-Restes gefunden werden können. Für die Darstellung der NMR-Spektren sowie der übrigen IR-Spektren der drei Verbindungen sei auf den Anhang verwiesen. Das Tetraferrocenylporphyrin hingegen zeigte ein NMR-Spektrum, welches nicht mit der Literatur übereinstimmt oder mit der Struktur in Einklang zu bringen ist. Es konnte nur ein Singulett bei $\delta = 3.33 \text{ ppm}$ gefunden werden (Spektrum im Anhang). Allerdings muss betont werden, dass die Substanz nur sehr unvollständig im verwendeten Chloroform-D gelöst werden konnte. Das IR-Spektrum wiederum konnte mit der Literatur nur schwer abgeglichen werden, da zum einen entweder nur Spektren in stark eingegrenzten Wellenzahlenbereichen (s. Tab. 33) oder aber Spektren der metallierten Verbindung gefunden wurden. So ist in Graph. 28b und c das erhaltene ATR-IR-Spektrum (im Bereich $\tilde{\nu} = 1900 - 600 \text{ cm}^{-1}$) im Vergleich zu einem Literatur-spektrum des CuTFcP (als Solvat) dargestellt. Besonders die detektierten Schwingungen bei $\tilde{\nu} = 1200 - 1000 \text{ cm}^{-1}$ und $\tilde{\nu} = 1000 - 800 \text{ cm}^{-1}$, also im nahen *Fingerprint*-Bereich zeigen große strukturelle Ähnlichkeiten mit dem Vergleichsspektrum, was zumindest einen guten Hinweis auf die Identität des dargestellten Produktes liefert.



Graph. 28: ATR-IR-Spektroskopie der Ferrocene – a) Spektrum des Acetylferrocens, b) Spektrum des TFcP im Bereich $\tilde{\nu} = 1900 - 600 \text{ cm}^{-1}$, c) Spektrum des CuTFcP · DMF · 2 CHCl₃ (KBr-Pressling) (aus: [194], übersetzt) als Vergleich zu b).

Tab. 34 zeigt die nach Aufschluss und mittels ICP-OES bestimmten Eisengehalte der Ferrocene im Vergleich zu Theorie- (Berechnung über molare Masse) sowie Hersteller-/ Literaturangaben.

Tab. 34: ICP-OES-Ergebnisse zur Bestimmung des Eisengehalts der erworbenen oder synthetisierten Ferrocene – Dargestellt sind die in der Arbeit bestimmten Eisengehalte im Vergleich zu den theoretischen Werten bei Annahme reiner Substanzen sowie im Falle des direkt erworbenen Ferrocens zu der Herstellerangabe (unter Berücksichtigung der Reinheitsangabe, deshalb mit * gekennzeichnet) und des TFcP zu Literaturangaben. Die angegebenen Fehler wurden aus den nach DIN 38402-51 [181] ermittelten Vertrauensbereichen durch Fehlerfortpflanzung erhalten.

Stoff	$\omega_{\text{rel}}(\text{Fe}) / \%$	$\omega_{\text{rel}}(\text{Fe}), \text{theoret.} / \%$	$\omega_{\text{rel}}(\text{Fe}), \text{Hersteller o. Literatur} / \%$
Ferrocen (Sigma-Aldrich)	$30,10 \pm 0,24$	30,02	29,42* (aus Reinheit 98% [187])
1-Acetylferrocen	$23,53 \pm 1,46$	24,49	-
1-Formylferrocen	$25,91 \pm 1,38$	26,09	-
TFcP	$13,24 \pm 1,59$	21,35	19,81 (als TFcP · DMSO) [194] 17,25 (als TFcP · 2 CHCl ₃) [194]

Auch in der Elementanalytik kann gesagt werden, dass die für Ferrocen, Acetylferrocen und Formylferrocen bestimmten Werte gut im Einklang mit Theorie und Literatur stehen. So ergeben sich unter Berücksichtigung der erhaltenen Fehler, dass alle bestimmten Eisengehalte nicht signifikant von theoretischen Konzentrationen abweichen und somit die Identität ergänzend zur Speziation bestätigt wird. Das TFcP hingegen zeigt auch im Eisengehalt mit $\omega_{\text{rel}}(\text{Fe}) = 13,24\% \pm 1,59\%$ eine deutliche Abweichung zur Theorie ($\omega_{\text{rel}}(\text{Fe}) = 21,35\%$). Aus der Literatur können allerdings Werte ermittelt werden, die dem Wert des dargestellten Produktes zumindest näherkommen. In diesen Fällen wurde das TFcP im Rahmen der Synthese als Solvat erhalten (TFcP · DMSO, TFcP · 2 CHCl₃). Gegebenenfalls könnte sich der geringe Eisenmassenanteil des Produktes mit einem solchen Solvat (z.B. als Methanolat des Typs TFcP · x MeOH, da Methanol zum Waschen genutzt wurde) oder aber auch durch unzureichende Trocknung und hohem Anteil an Nebenprodukten (s. Mechanismus der ROTHEMUND-/ ADLER-Porphyrin-Darstellung, Kap. 2.6.2) begründen lassen. Im Hinblick auf und im Einklang mit den bereits in der Speziation erhaltenen unklaren Aussagen sei allerdings angemerkt, dass die

Identität bzw. zumindest die Reinheit des TFcP auf Basis der erhaltenen Analysedaten nicht vollständig abgesichert bestätigt werden kann, wenn auch die Farbe des Produktes und die IR-Spektroskopie gute Hinweise darauf liefern. Wie im weiteren Verlauf gezeigt wird, lieferte aber die Labor-XAFS-Spektroskopie selber, also die Methode, in der das TFcP eigentlich als Rein-/ Referenzsubstanz eingesetzt werden sollte, weitere Hinweise auf den Syntheserfolg und somit die Identität der Substanz (s. Graph. 35 in Kap. 4.2.6). Ansonsten müssten weitere Analysen wie z.B. NMR-Spektroskopie in anderen Lösungsmitteln, UV-Vis-Spektroskopie oder Elementaranalysen erfolgen.

Abschließend erfolgte wie bei den anderen Eisenkomplexen die Überprüfung der vorliegenden Partikelgrößen mittels Lichtmikroskopie. Als Richtlinie für die $1/\mu$ -Partikelgröße konnte der in Kap. 3.2.7 genannte Wert des Ferrocens mit $d = 78 \mu\text{m}$ genutzt werden. Die Partikel des erworbenen Ferrocens sind (Abb. 68a) im Schnitt kleiner, sodass diese Probe ohne weiteres Zerkleinern den XAFS-Probenpräparationen und -messungen unterzogen werden konnte. Acetylferrocen (Abb. 68b), Formylferrocen (Abb. 68c) sowie das TFcP (Anhang Abb. A8b) zeigten deutlich größere Partikel, was eine Zerkleinerung erforderlich machte. So enthielt das dargestellte Formylferrocen teilweise sogar Partikel mit Größen im Millimeter-Bereich (Abb. 68c), sodass hier ein besonders intensives Mörsern zum Zerkleinern und Erreichen der für XAFS optimalen Partikelgrößen und zum Ermöglichen der Präparationen nötig war.

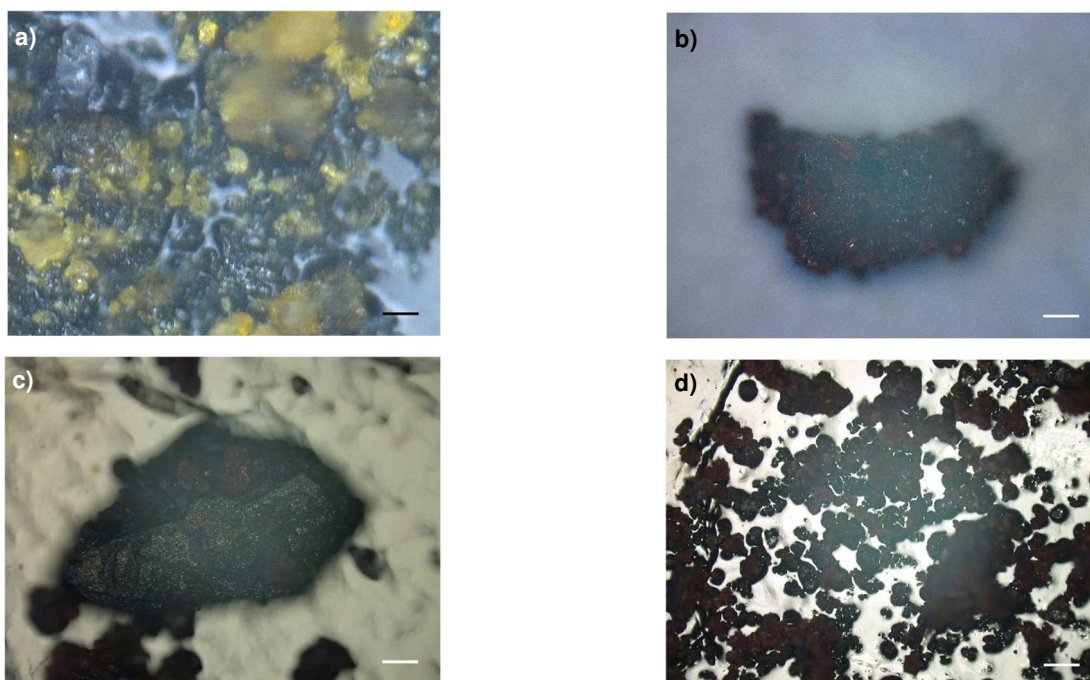


Abb. 68: Lichtmikroskopie der Ferrocene – a) Ferrocen (*Sigma*) bei 1000-facher Vergrößerung (Skala in schwarz $d = 25 \mu\text{m}$), b) 1-Acetylferrocen direkt nach der Synthese bei 100-facher Vergrößerung (Skala in weiß $d = 250 \mu\text{m}$), c) 1-Formylferrocen direkt nach der Synthese bei 100-facher Vergrößerung (Skala in weiß $d = 250 \mu\text{m}$), d) 1-Formylferrocen gemörsert (1. Durchgang) bei 100-facher Vergrößerung (Skala in weiß $d = 250 \mu\text{m}$).

4.2.5 Charakterisierung der Realprobe humanes Hämoglobin

Das humane Hämoglobin lag als lyophilisiertes Pulver vor. Optisch konnte es als feinkristalliner Feststoff mit einer dunkelroten bis rotbraunen Farbe (Abb. 69a) beschrieben werden. Somit stand die reine Erscheinungsform des Stoffes bereits soweit im Einklang mit der Produktbeschreibung [186]. Die detaillierte Charakterisierung der Realprobe erfolgte mittels ICP-OES zur Ermittlung des Eisengehalts sowie mithilfe der bioanalytischen bzw. proteinanalytischen Methoden des BRADFORD-Assays und der SDS-PAGE zur speziationsanalytischen Reinheitsbestimmung. Tab. 35 stellt die erhaltenen Messergebnisse im Vergleich zu Theoriewerten sowie den Spezifikationen des Herstellers dar.

Tab. 35.: Ergebnisse der Charakterisierung des humanen Hämoglobins hinsichtlich des Eisengehalts und der Reinheit im Überblick – Dargestellt sind die jeweiligen Analysenergebnisse im Vergleich zu theoretischen Werten sowie den Herstellerangaben.

	$\omega_{\text{rel}}(\text{Fe}) / \%$	Reinheit
Theorie	~ 0,35 (Annahmen: nur Desoxy-Hb mit $M_r = 64,5$ kDa und $M(\text{Fe}) = 55,85$ g/mol)	100% Hb
Hersteller (Sigma-Aldrich)	0,25 bis 0,35 [186]	$\leq 15\%$ H ₂ O, „rein“ [186]
Messergebnisse	ICP-OES: 0,303 \pm 0,009	BRADFORD (mit BSA-Std.): $\omega_{\text{rel}}(\text{Protein ges.}) = 94,62\% \pm 9,92\%$ SDS-PAGE (direkte Silberfärbung, kein Western Blot): elektrophoretisch rein

Der bestimmte Eisenmassenanteil von $\omega_{\text{rel}}(\text{Fe}) = 0,303\%$ ($\pm 0,009\%$) liegt genau in der Mitte der vom Hersteller angegebenen Spannweite von 0,25 – 0,35%, zeigt aber im Vergleich zum Literaturwert gleichzeitig, dass die Probe als Ganzes betrachtet kein reines Hämoglobin sein kann und Verunreinigungen, vermutlich Wasser, enthält. Die Proteinquantifizierung nach BRADFORD ergab einen Gesamtproteingehalt von $\omega_{\text{rel}}(\text{Protein ges.}) = 94,62\%$ ($\pm 9,92\%$) und würde somit die Schlussfolgerung aus dem bestimmten Eisengehalt decken. Allerdings muss hierbei zum einen beachtet werden, dass der mit der explizit genutzten Methode (Kalibrationsbereich des Assays wurde relativ groß gewählt) erhaltene Fehler groß ist und unter Berücksichtigung dessen auch eine höhere (aber auch ggf. niedrigere) Konzentration im Ausmaß des

Fehlerbereiches möglich ist. Zum anderen muss grundsätzlich bei der Bewertung von Protein-Assays nach BRADFORD berücksichtigt werden, dass unabhängig von der Probe im Regelfall, so auch in dieser Arbeit, stets BSA als Universalstandard genutzt wird. Die Intensität der erhaltenen Färbung durch *Coomassie*-Blau hängt allerdings nicht nur von der Konzentration eines Proteins ab. Wesentliche Einflüsse gehen auch von der Primärstruktur, sprich den Aminosäuresequenzen (Färbemechanismus basiert auf einer unspezifischen Bindung des Farbstoffes an Proteinseitenketten mit hohem Anteil an basischen/ aromatischen Aminosäuren, vor allem Arginin) und den höheren Strukturebenen (bis hin zur Oberklassifizierung in globuläre Proteine und Skleroproteine) aus [199], [201], [236 - 238]. So ist BSA streng genommen nur dann als solcher Universalstandard repräsentativ, wenn entweder das Probenprotein strukturell sehr ähnlich ist oder aber ein möglichst heterogenes Proteingemisch vorliegt [198]. Im Falle des Hämoglobins kann im Vergleich zum BSA zunächst gesagt werden, dass beide zu den globulären Proteinen (s. Struktur des Hb, Kap. 2.6.3, Abb. 29a – e, Struktur des BSA z.B. in MAJOREK et al. 2012 [239]) zählen und somit eine gewisse Ähnlichkeit vorhanden ist. Dennoch wird z.B. in HOLTZHAUER 1997 [198] für hochgereinigtes Hämoglobin eine potentielle BRADFORD-Wiederfindungsrate von 199% [198] angegeben. Im Hinblick auf die Tatsache, dass ein vom Hersteller bereits kontrolliertes Produkt als Probe vorlag und ferner der Eisengehalt bereits bestimmt wurde und nicht signifikant vom Herstellerwert sowie nicht um mehr als die Hälfte geringer als der Theoriewert war, kann allerdings eindeutig davon ausgegangen werden, dass in der Arbeit keine 199% Wiederfindungsrate und somit kein praktisch um 100% zu hoher Gehalt für das Hämoglobin bestimmt wurde. Dennoch müssen die genannten grundsätzlichen Problematiken bei Bewertung des Ergebnisses bedacht werden. Das im Rahmen der SDS-PAGE zur detaillierteren Reinheitskontrolle erhaltene Gel ist in Abb. 69b dargestellt. Zu erkennen ist, dass die im Rahmen der Struktur des Hämoglobins (vgl. Kap. 2.6.3) zu erwartenden Banden gefunden wurden. So finden sich durch Vergleich mit dem Längenstandard das Tetramer ($M_r \approx 64$ kDa), Trimer ($M_r \approx 48$ kDa), Dimer ($M_r \approx 32$ kDa) sowie das durch vollständige Denaturierung hauptsächlich entstandene Monomer ($M_r \approx 16$ kDa, höchste Intensität). In signifikant hoher Intensität wurden keine weiteren Banden gefunden (ggf. ist bei $M_r > 64$ kDa in der 1:2 Verdünnung eine weitere, schwache Bande sichtbar), was demnach die Reinheit der Probe (zumindest auf elektrophoretischem Niveau) bestätigt und gleichzeitig die Annahme eines erhöhten Wassergehalts bestätigt. So detektiert die SDS-PAGE zwar kein Wasser, allerdings deuten der bestimmte Eisengehalt sowie die Gesamtproteinquantifizierung auf Verunreinigungen hin. Da in der Elektrophorese keine größeren Proteinverunreinigungen ermittelt wurden, wird der Verdacht auf eine bloße Kontamination mit Wasser erhärtet, was auch im Einklang mit der Herstellerangabe von bis zu 15% H₂O steht. Zusammengefasst konnte also mit der Charakterisierung der Hämoglobin-Probe zum einen die Proteinidentität sowie Reinheit (in den Grenzen der Herstellerangaben) bestätigt werden und zum anderen

wurden die für die Massenbelegungsabschätzungen in der XAFS-Probenpräparation nötigen genauen Werte für den Eisen- sowie den Speziesmassenanteil erhalten.

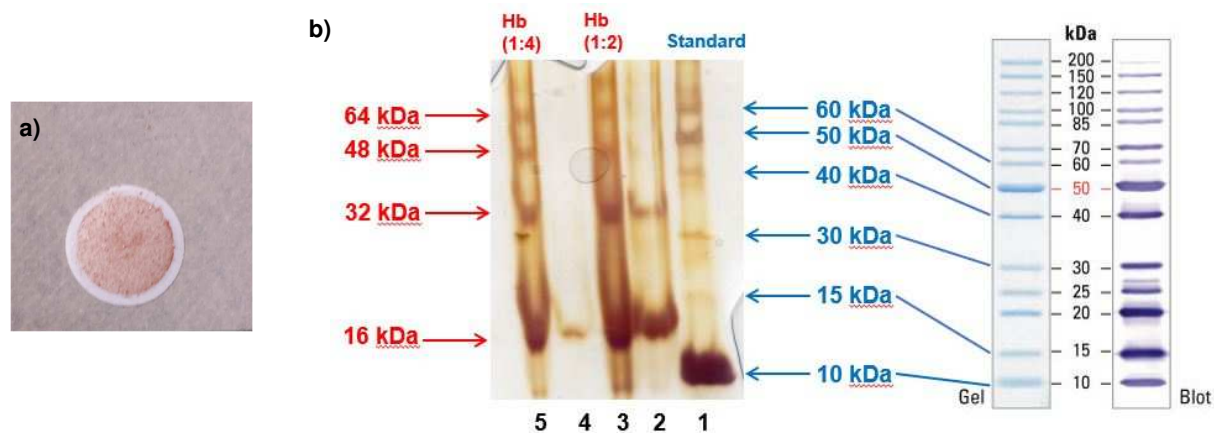
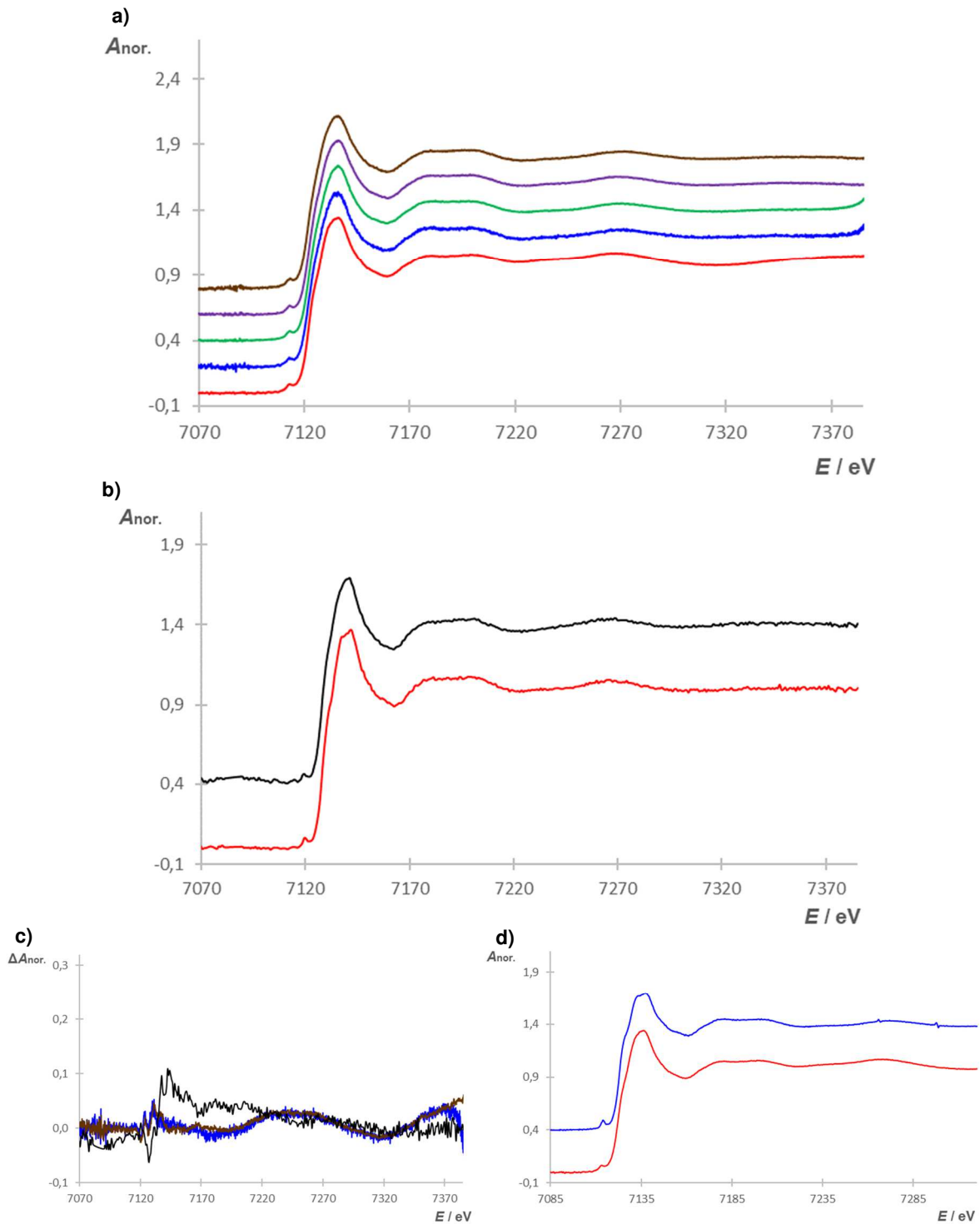


Abb. 69: Charakterisierung des humanen Hämoglobins – a) Humanes Hämoglobin als lyophilisiertes Pulver, b) SDS-PAGE des humanen Hämoglobins (in 2 Verdünnungen, rot, Tasche 3 und 5) gegen den Protein-Längenstandard *Thermo Fisher PageRuler Unstained Protein Ladder* (blau, Tasche 1) in einem 16%igen Polyacrylamid-Gel bei einer Laufzeit von $t = 2$ h: Die Banden des Hbs sind zugeordnet sowie die für die Hb-Analyse relevanten Banden des Längenstandards den Herstellerangaben (rechts, aus: [253]) zugeordnet und gekennzeichnet; Anmerkung: Tasche 2 war wie Tasche 4 leer, allerdings ist bei dem Beladen des Gels ein kleiner Anteil der Probe aus Nr. 3 in 2 hinübergelaufen, weshalb auch hier die Silberfärbung positiv war.

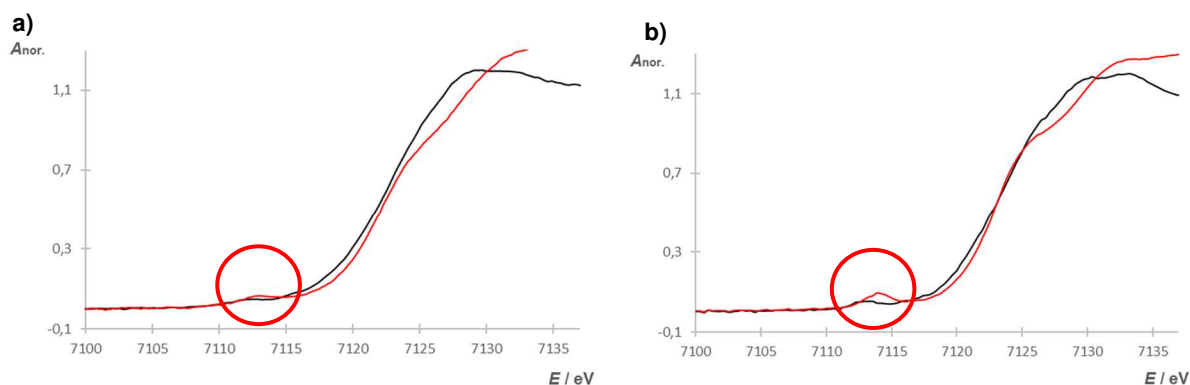
4.2.6 Labor-XAFS-Messungen – Eisenkomplex-Reinstoffe mittels Klebefilm- und *Pellet*-Methode

Von den dargestellten und umfassend charakterisierten Eisenkomplexen mit organischen Liganden wurden zunächst die Eisen(III)-Porphyrine den Labor-XAFS-Messungen unterzogen. Die Präparation erfolgte hierbei in allen Fällen nach der *Pellet*-Methode, da mittels Klebefilm nur sehr geringe Massenbelegungen von $Q < 0,01$ mg/cm² erreicht werden konnten, während allerdings die für die XAFS-Messungen erforderlichen optimalen Belegungen aufgrund des geringen Eisengehaltes sehr hoch sind (für FeTPP(Cl) auf Basis der NIST-Datenbank [65] $Q \approx 33$ mg/cm², vgl. Beispielrechnungen für Fe-bzimpy-Systeme in Kap. 3.3.2). Die Porphyrin-Komplexe ließen sich aber im Gegensatz zu den anorganischen nanopartikulären Eisenverbindungen (vgl. Kap. 4.1.3 und 4.1.8) ohne Zusatz von Wachs als Bindemittel zu Tabletten pressen, sprich als reine Proben-*Pellets* mit Einwaagen von $m(\text{Fe(III)-Porphyrin}) \approx 50 - 66$ mg (Massen resultieren aus Abschätzungen des optimalen Q) darstellen. Graph. 29 zeigt die erhaltenen, normierten Spektren im Vergleich zueinander sowie exemplarisch für das FeTPP(Cl) auch im Vergleich zu Synchrotron-XAFS-Spektren. Als ergänzende Anmerkung ist zu sagen, dass das FePIX(Cl) (Hämin) im Zeitrahmen dieser Arbeit noch nicht erfolgreich gemessen werden konnte.



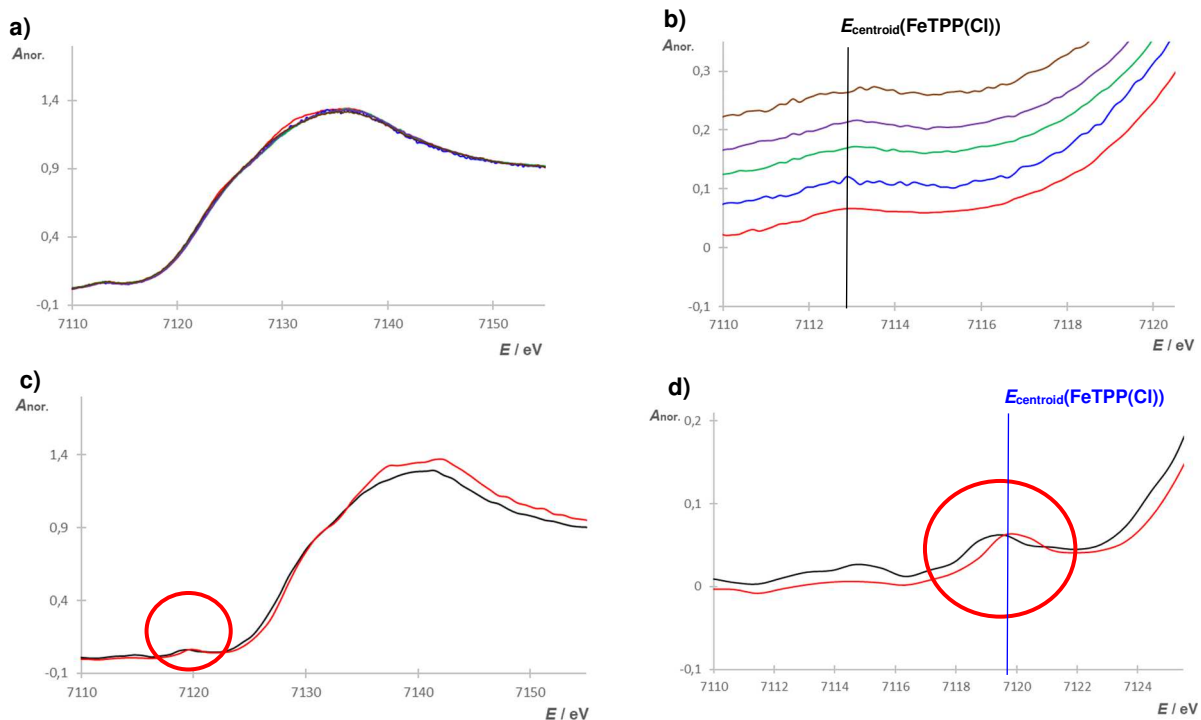
Graph. 29: Labor-XAFS-Spektroskopie der Eisen(III)-Porphyrine – Die Spektren sind normiert ($A_{\text{nor.}}$) und versetzt dargestellt, a) Labor-XAFS-Spektren des FeTPP(Cl) (rot), FeTCIPP(Cl) (blau), FeTMePP(Cl) (grün), FeTMxPP(Cl) (violett) und FeTCPP(Cl) (braun) im Vergleich (*Pellet*-Präparation), b) Labor-XAFS-Spektren des FeTPP(Cl) (rot) und des FeOEP(Cl) (schwarz) im Vergleich (Anmerkung: bei dieser Messreihe trat ein Fehler der Energiekalibrierung auf, weshalb im Vergleich zu a) eine Verschiebung der Spektren hin zu höherer Energie zu erkennen ist) (*Pellet*-Präparation), c) Residuen der Labor-XAFS-Spektren des FeTPP(Cl) und FeTCIPP(Cl) (blau), FeTPP(Cl) und FeTCPP(Cl) (braun) und FeTPP(Cl) und FeOEP(Cl) (schwarz) (stets als Differenz FeTPP(Cl) zu Eisen(III)-Porphyrin), d) Labor- (rot) und Synchrotron-XAFS-Spektrum (blau) des FeTPP(Cl) im Vergleich.

Erkennbar ist, dass sich sowohl die Eisen(III)-meso-Porphyrine untereinander als auch die Eisen(III)-meso-Porphyrine und das Eisen(III)- β -octaethylporphyrin weder im XANES- noch im EXAFS-Bereich in größerem Maßstab voneinander unterscheiden (vgl. PRAETZ 2018 [30]), wenn auch die Spektren gut aufgelöste Feinstrukturen in beiden Bereichen zeigen. Dies wird besonders durch die in Graph. 29c exemplarisch für das FeTPP(Cl) dargestellten Residuen zum FeTCIPP(Cl), FeTCPP(Cl) und FeOEP(Cl) deutlich, die alle sehr gering ausfallen. Allerdings sind die wenn auch geringen Unterschiede vor allem im direkten Vorkanten- und Kantenbereich ($E \approx 7110 - 7130$ eV bzw. im Falle des FeOEP(Cl) $E \approx 7110 - 7170$ eV) sowie bedingt im EXAFS-Bereich zu lokalisieren. Grundsätzlich sind im Vorkantenbereich bei allen gemessenen Eisen(III)-Porphyrinen mittelmäßig stark ausgeprägte Vorkanten bei $E_{\text{centroid}} \approx 7112 - 7114$ eV (im Falle des Spektrums des FeOEP(Cl) liegt der Wert zu höheren Energien verschoben, da bei dieser Messung ein systematischer Fehler bei der Energiekalibrierung auftrat) zu erkennen, die auch im Rahmen der Synchrotron-Messung (exemplarisch für das FeTPP(Cl)) gefunden wurden. Zwar ist die Herausbildung dieser Vorkanten im Synchrotron deutlicher und besser aufgelöst, aber dennoch hebt sie sich auch in den Labor-XAFS-Spektren aller gemessener Eisen-Porphyrine gut vom Untergrund ab. Diese im Vergleich zu oktaedrisch koordinierten Eisen-Kationen bereits mittelmäßig starke bzw. ausgeprägte Vorkante kann auf die in Kap. 2.6.2 beschriebene annähernd quadratisch-pyramidale Koordination des Eisen(III), nicht vorhandene Inversionssymmetrie und somit höhere Wahrscheinlichkeiten der 1s-3d-Übergänge (nun auch als E1-Übergänge) zurückgeführt werden. Ebenso kann im Vergleich zu Spektren von Eisen(II)-Komplexen, repräsentiert durch die im weiteren Verlauf noch näher behandelten Eisen(II)-bzimpy-Komplexe, eine Verschiebung der Kante bzw. Vorkante sowohl in den Synchrotron- als auch den Labor-XAFS-Spektren erkannt werden. Graph. 30 zeigt dies für das FeTPP(Cl) im Vergleich zum $[\text{Fe}(\text{bzimpy})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 0,25 \text{ H}_2\text{O}$.



Graph. 30: Labor- und Synchrotron-XAFS-Spektroskopie des FeTPP(Cl) und $[\text{Fe}(\text{bzimpy})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 0,25 \text{ H}_2\text{O}$ im direkten Vergleich des XANES-Bereiches – Die Spektren sind normiert ($A_{\text{nor.}}$) und unversetzt dargestellt, a) Labor-XAFS-Spektren des FeTPP(Cl) (rot) (*Pellet*) und des $[\text{Fe}(\text{bzimpy})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 0,25 \text{ H}_2\text{O}$ (schwarz) (*Pellet*) im Vergleich, b) Synchrotron-XAFS-Spektren des FeTPP(Cl) (rot) und des $[\text{Fe}(\text{bzimpy})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 0,25 \text{ H}_2\text{O}$ (schwarz) im Vergleich. Die im Text besonders diskutierten Vorkantenbereiche sind hervorgehoben (roter Kreis).

So ist hier im Vergleich zum Spektrum des Fe(II)-Komplexes neben der bereits erwähnten und auf die Koordinationspolyeder zurückführbaren intensiveren Herausbildung der Vorkante eine Verschiebung der Kante sowie Vorkante um wenige eV sowohl im Synchrotron- als auch Labor-XAFS-Spektrum deutlich zu sehen. Explizit liegt die Vorkante des $[\text{Fe}(\text{bzimpy})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 0,25 \text{ H}_2\text{O}$ bei $E_{\text{centroid}} \approx 7112 \text{ eV}$, während die des FeTPP(Cl) einen Wert von $E_{\text{centroid}} \approx 7113 \text{ eV}$ aufweist. Als Erklärung für diese Verschiebung kann in Analogie zu den anorganischen Eisenverbindungen in unterschiedlichen Oxidationsstufen (vgl. Kap. 4.1.3) auch hier das Vorliegen von Eisen in der Oxidationsstufe +III und somit höhere benötigte Energien zur Anregung der 1s-Elektronen angeführt werden. Dass auch im Falle solcher Eisenkomplexe eine Vorkanten- und Kantenverschiebung in zu den anorganischen Verbindungen analogem Trend Aufschluss auf den Oxidationszustand des Metalls gibt, konnte z.B. von YAMASHIGE et al. 2005 [240] anhand von Eisen-Porphyrinen oder auch in VAN BOKHOVEN et al. 2016 [24] an unterschiedlichen Beispielen gezeigt werden. Somit kann also auch aus den Labor-XAFS-Spektren der Eisen(III)-Porphyrine eindeutig für alle gemessenen Porphyrinkomplexe der Oxidationszustand des Eisens mit +III ermittelt werden. Ebenfalls kann aus den sowohl im Synchrotron-Spektrum als auch in den Labor-XAFS-Spektren erkennbaren deutlichen energetischen Abständen zwischen Vorkante und Kante, also praktisch aus der Trennung von Vorkante und Kante unter Berücksichtigung der Kenntnisse über Koordinationspolyeder (genähert quadratisch-pyramidal) und Oxidationszahl (+III) die Information gewonnen werden, dass die Porphyrin-Komplexe konform mit der Theorie (vgl. Kap. 2.6.2) Fe(III) im HS-Zustand enthalten. Da eine Unterscheidung der Oxidationszustände des Eisens in den Komplexen also anhand der Labor-XAFS-Spektren möglich ist, kann im Einklang mit den Betrachtungen von YAMASHIGE et al. 2005 [240] ein detaillierterer Blick auf die genauen Vorkantenlagen der unterschiedlichen Eisen(III)-Porphyrine geworfen werden. YAMASHIGE et al. 2005 [240] beschreiben zunächst analog zu den in dieser Arbeit mittels Labor-XAFS-Spektroskopie erhaltenen Ergebnissen, dass die Eisen(III)-Porphyrine bzw. speziell -meso-Porphyrine auch am Synchrotron sehr ähnliche XAFS-Spektren zeigen. Allerdings können sehr kleine Unterschiede in Form einer weiteren Vorkanten-/ Kantenverschiebung zwischen unterschiedlich substituierten (meso-)Porphyrin-Komplexen erkannt werden, wobei der Trend gilt, dass mit zunehmendem elektronenziehenden Effekt der Substituenten eine größere Verschiebung zu höheren Energie erfolgt (bei YAMASHIGE et al. 2005 [240] die Reihenfolge: $E(\text{Fe-TPP}) < E(\text{Fe-TCPP}) < E(\text{Fe-TPPS})$). Als Grund hierfür kann eine geringfügige Erhöhung (bei elektronenschiebenden Substituenten) oder Erniedrigung (bei elektronenziehenden Substituenten) der Elektronendichte am Fe(III), sprich formal eine Art Änderung des Oxidationszustandes, genannt werden. In Graph. 31 sind für eine solche Betrachtung die XANES- sowie speziell die Vorkantenbereiche der Labor-XAFS-Spektren der Eisen(III)-Porphyrine dargestellt.

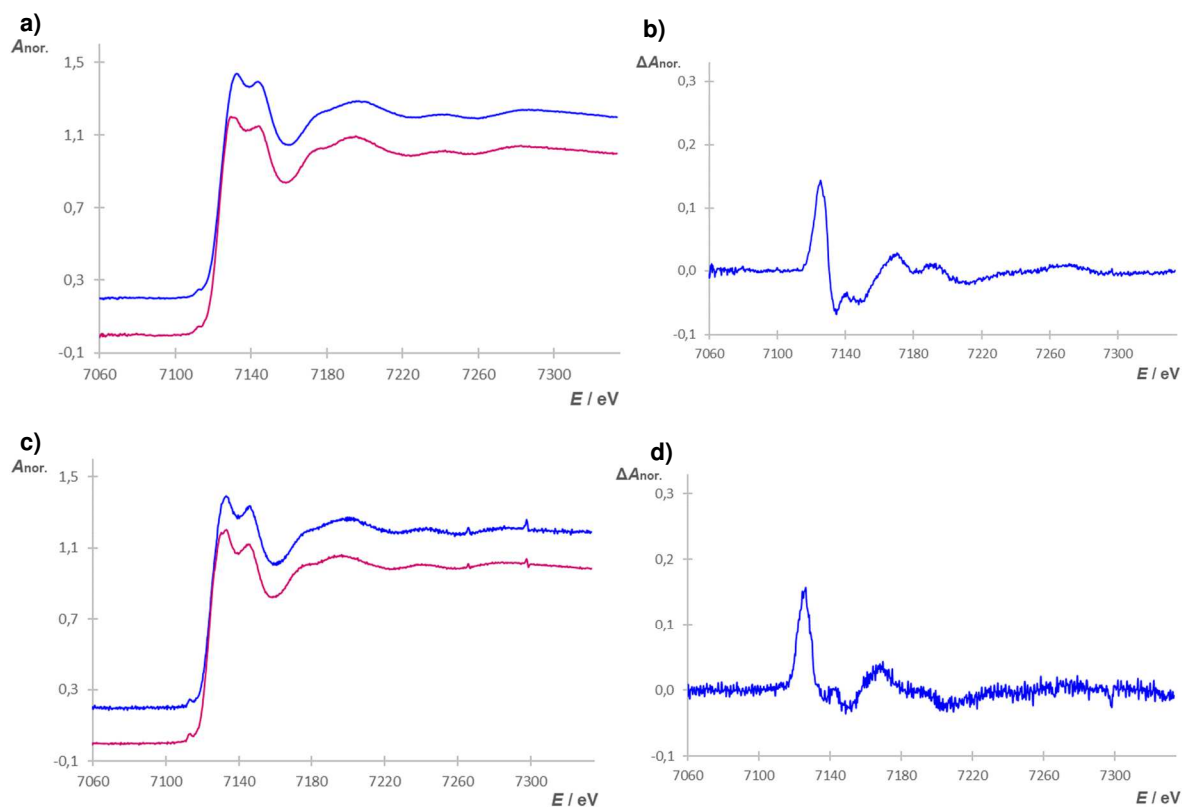


Graph. 31: Labor-XAFS-Spektroskopie der Eisen(III)-Porphyrine im direkten Vergleich des XANES- und Vorkanten-Bereiches – Die Spektren sind normiert ($A_{\text{nor.}}$) dargestellt, a) XANES-Bereich der Labor-XAFS-Spektren des FeTPP(CI) (rot), FeTCIPP(CI) (blau), FeTMePP(CI) (grün), FeTMxPP(CI) (violett) und FeTCPP(CI) (braun) im Vergleich als unversetzte Darstellung, wodurch die große Ähnlichkeit der Spektren besonders hervorgehoben wird, b) Vorkantenbereich des FeTPP(CI), FeTCIPP(CI), FeTMePP(CI), FeTMxPP(CI) und FeTCPP(CI) im Vergleich (zur besseren Übersicht als versetzte Darstellung, Farbgebung identisch zu a)), $E_{\text{centroid}}(\text{FeTPP(CI)})$ ist gekennzeichnet (schwarz) c) XANES-Bereich der Labor-XAFS-Spektren des FeTPP(CI) (rot) und FeOEP(CI) (schwarz) im Vergleich als unversetzte Darstellung, d) Vorkantenbereich des FeTPP(CI) und FeOEP(CI) im Vergleich als unversetzte Darstellung (Farbgebung identisch zu c)), $E_{\text{centroid}}(\text{FeTPP(CI)})$ ist gekennzeichnet (blau). Anmerkung: die absoluten Energiewerte im Falle der FeTPP(CI)-FeOEP(CI)-Messung sind nicht vollständig korrekt, da wie bereits erwähnt bei der Messung ein systematischer Fehler in der Energiekalibrierung gemacht wurde. Dennoch können die relativen Lagen zueinander verwendet werden.

Für das FeOEP(CI) (Graph. 31c + d) ist im Vergleich zum FeTPP(CI) zunächst deutlich eine Verschiebung der Kante und vor allem Vorkante hin zu niedrigeren Energien zu erkennen. Dies steht im Einklang mit den strukturellen Gegebenheiten, dass in dem β -substituierten Porphyrin elektronenschiebende Ethyl-Reste (+I-Effekt) vorliegen, die über das Porphyringerüst bzw. schlussendlich die N-Donoren die Elektronendichte des Fe(III) geringfügig erhöhen (formal nähert sich das Fe(III) praktisch dem Zustand eines Fe(II) an). Die Phenyl-Reste des meso-Porphyrins hingegen bewirken keine signifikante Veränderung dieser Elektronendichte bzw. erniedrigen sie sogar leicht (schwacher -I-Effekt der Phenyl-Reste [109]). Der Vergleich der verschiedenen substituierten meso-Tetraphenylporphyrin-Komplexe (Graph. 31a + b) fällt im Gegensatz dazu deutlich komplizierter und problematischer aus. Anhand der gekennzeichneten Lage des Centroids der FeTPP(CI)-Vorkante (Graph. 31b, schwarze Linie) ist erkennbar, dass die Energien der Vorkanten bei der gegebenen Labor-XAFS-Auflösung sowie dem S/N-Verhältnis kaum zu unterscheiden sind. Allerdings deuten sich im Falle des FeTMxPP(CI) sowie bereits ausgeprägter im Falle des FeTCPP(CI) leichte Verschiebungen der Vorkanten (und

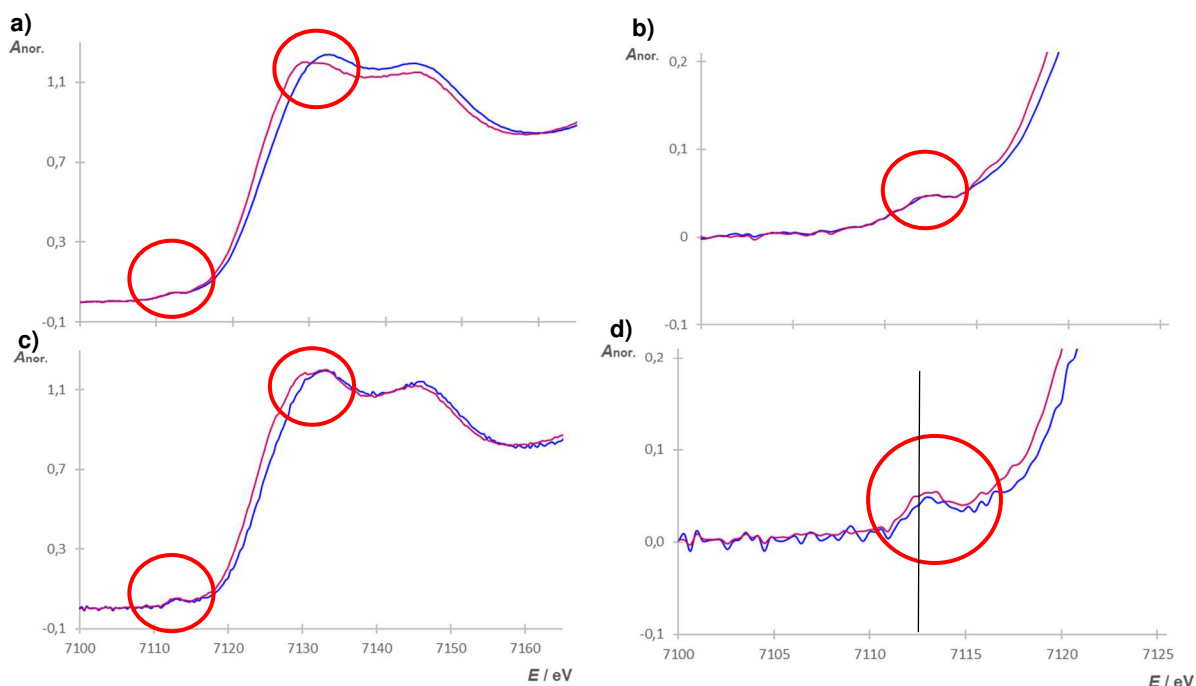
auch Kanten) zu höheren Energien an, wohingegen die Kantenlage des FeTMePP(Cl) deckungsgleich mit der des FeTPP(Cl) erscheint. Diese Beobachtungen könnten im Falle des FeTCPP(Cl) und FeTMePP(Cl) gut mit der starken elektronenziehenden Wirkung der Carboxyl-Gruppen (-I- und -M-Effekt) sowie dem schwach elektronenschiebenden Effekt der Methyl-Gruppen (schwacher +I-Effekt) erklärt werden. Für das FeTMxPP(Cl) erscheint die Erklärung komplexer, da hier zwar ein elektronenziehender Effekt auf σ - (-I-Effekt) aber elektronenschiebender Einfluss auf π -Ebene (+M-Effekt) durch die Methoxy-Reste zu erwarten ist. Der -I-Effekte würde die Verschiebung der Vorkante zu höheren Energien erklären, allerdings überwiegt im Regelfall der weitreichendere +M-Effekt. Ergänzend dazu kann aus dem Labor-XAFS-Spektrum des FeTCIPP(Cl) aufgrund des S/N-Verhältnisses gar keine Aussage zur Vorkantenlage getroffen werden, wobei hier aufgrund des besonders starken -I-Effektes ebenfalls eine Verschiebung zu höheren Energien zu erwarten wäre. Allgemein kann also gesagt werden, dass eine Unterscheidung der in dieser Arbeit gewählten meso-substituierten Eisen(III)-Porphyrine untereinander die aktuellen Grenzen des Labor-XAFS-Spektrometers sowohl im EXAFS- als auch im XANES- bzw. Vorkanten-/ Kantenbereich erreicht bzw. überschreitet (vgl. auch PRAETZ 2018 [30]). Die Unterscheidung des β -substituierten Octaethylporphyrin-Eisen(III)-Komplexes von den gewählten meso-substituierten Spezies gelingt über das gesamte Spektrum hinweg und vor allem auch im Vorkanten-/ Kantenbereich bereits deutlich.

Für die Labor-XAFS-spektroskopischen Untersuchungen der beiden synthetisierten und charakterisierten Eisen(II)-bzimpy-Komplexe erfolgte die Probenpräparation analog zu den Porphyrinsystemen mittels *Pellet*-Methode (Probenmengen hier aber $m \approx 40 - 63$ mg), da auch in diesen Fällen auf Klebefilm mit $Q < 0,01$ mg/cm² zu geringe Massenbelegungen erreicht wurden. Graph. 32 zeigt die erhaltenen normierten Labor- sowie Synchrotron-XAFS-Spektren der beiden Koordinationsverbindungen im Vergleich als versetzte Darstellungen.



Graph. 32: Labor-XAFS-Spektroskopie der Eisen(II)-bzimpy-Komplexe – Die Spektren sind normiert ($A_{\text{nor.}}$) und versetzt dargestellt, a) Labor-XAFS-Spektren des $[\text{Fe}(\text{bzimpy})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 0,25 \text{ H}_2\text{O}$ (violett) und $[\text{Fe}(\text{bzimpy-1H})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (blau) im Vergleich (*Pellet-Präparation*), b) Residuen der Labor-XAFS-Spektren der beiden Komplexe (als Differenz protoniert zu deprotoniert), c) Synchrotron-XAFS-Spektren der beiden Komplexe im Vergleich (Farbgebung identisch zu a)), d) Residuen der Synchrotron-XAFS-Spektren (als Differenz protoniert zu deprotoniert).

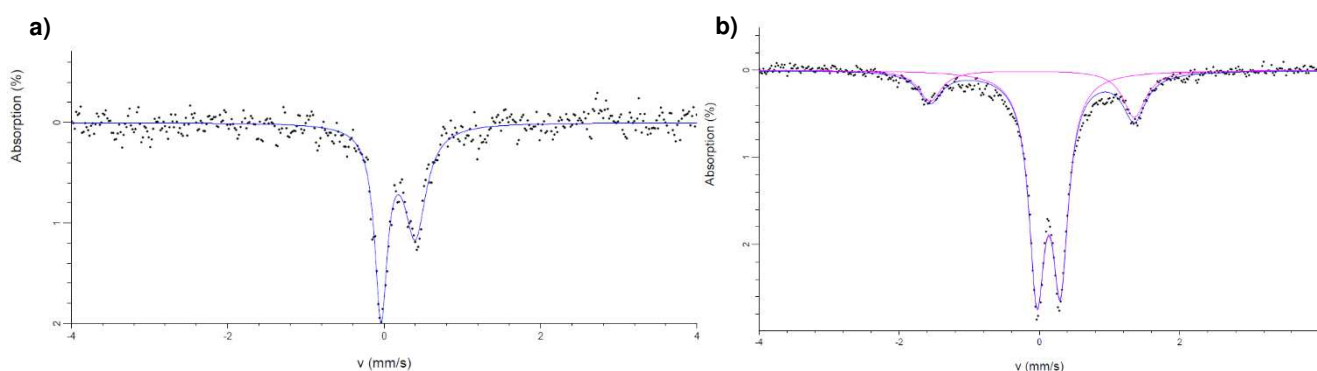
Sowohl in den Synchrotron- als auch den Labor-XAFS-Spektren ist zu erkennen, dass die beiden Bzimpy-Komplexe zwar sehr ähnliche Spektren zeigen, die Unterschiede vor allem im direkten Kantenbereich aber deutlich größer sind als im Falle der Eisen(III)-Porphyrine. Demnach soll auch an dieser Stelle ein genauerer Blick auf die unmittelbaren Vorkanten- und Kantenbereiche geworfen werden, was in Graph. 33 dargestellt ist.



Graph. 33: Labor- und Synchrotron-XAFS-Spektroskopie der Eisen(II)-bzimpy-Komplexe im direkten Vergleich des XANES-Bereiches – Die Spektren sind normiert ($A_{\text{nor.}}$) und unversetzt dargestellt, a) XANES-Bereich der Labor-XAFS-Spektren des $[\text{Fe}(\text{bzimpy})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 0,25 \text{ H}_2\text{O}$ (violett) und $[\text{Fe}(\text{bzimpy}_{-1\text{H}})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (blau) im Vergleich (im Text diskutierte Bereiche sind mit rotem Kreis hervorgehoben), b) Vorkantenbereich der Labor-XAFS-Spektren im Vergleich (Farbgebung identisch zu a)), c) Synchrotron-XAFS-Spektren der beiden Komplexe im Vergleich (Farbgebung identisch zu a)), im Text diskutierte Bereiche sind mit rotem Kreis hervorgehoben), d) Vorkantenbereich der Synchrotron-XAFS-Spektren im Vergleich (Farbgebung identisch zu a)), $E_{\text{centroid}}([\text{Fe}(\text{bzimpy})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 0,25 \text{ H}_2\text{O})$ ist eingezeichnet (schwarz).

Dass zunächst anhand der Vorkanten- und Kantenlage sowohl aus den Synchrotron- als auch den Labor-XAFS-Spektren die Oxidationsstufe des Eisens deutlich als +II identifiziert werden kann und dass die eher schwach ausgebildete, allerdings auch in den Labor-Spektren erkennbare Vorkante die oktaedrische Koordination in des Fe(II) in den Bzimpy-Komplexen erkennen lässt (nur E2-Übergänge von 1s zu 3d), wurde bereits im Zusammenhang mit den Fe(III)-Porphyrinen (vgl. Graph. 30) erläutert. Ergänzend hierzu sind allerdings zwischen den beiden Eisen(II)-Komplexen in Synchrotron- und Labor-Spektren zum einen deutliche Unterschiede am prinzipiellen Maximum bzw. in der *white line* in Form einer beim $[\text{Fe}(\text{bzimpy})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 0,25 \text{ H}_2\text{O}$ auftretenden Schulter zu erkennen, was auch bereits in PRAETZ 2018 [30] beschrieben wurde. Zum anderen kann eine leichte Verschiebung der Vorkanten- und Kantenlage beobachtet werden. Diese ist in den Synchrotron- und Labor-XAFS-Spektren im Kantenbereich gut und im Vorkantenbereich schwach (im Synchrotron allerdings deutlicher) erkennbar. Dies kann in Analogie zu den Substituenteneinflüssen auf die Vorkanten-/ Kantenlagen der Eisen(III)-Porphyrine auf eine Verminderung der Elektronendichte am Fe(II) im Falle des $[\text{Fe}(\text{bzimpy}_{-1\text{H}})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ zurückgeführt werden, da hier der Ligand aufgrund der Deprotonierung eine negative Ladung aufweist. Somit verschieben sich Vorkante und Kante zu geringfügig höheren

Energiewerten. Allerdings muss auch an dieser Stelle gesagt werden, dass auch die Verschiebung der Vorkanten der beiden Eisen-bzimpy-Komplexe an der aktuellen Grenze des Labor-XAFS-Spektrometers liegt. Abschließend sei im Vergleich zu den Porphyrin-Systemen hervor gehoben, dass sowohl im Synchrotron als auch im Labor-XAFS eine geringere Distanz von Vorkante zu Kante bzw. eine weniger ausgebildete Trennung der beiden Bereiche beobachtet werden kann. Demnach wird also mehr Energie für die E2-Übergänge der 1s-Elektronen in vakante 3d-Orbitale benötigt. Dies steht im Einklang mit dem in der Theorie beschriebenen (Kap. 2.5) und auch im Rahmen der Charakterisierungen (Kap. 4.2.2) gefundenen LS-Zustand des Fe(II) in beiden Bzimpy-Komplexen. Ähnlich wie bei den Eisen(II)-sulfiden sind hier aufgrund der $3d^6$ -Konfiguration im oktaedrischem Ligandenfeld die energetisch tiefer liegenden t_{2g} -Orbitale voll besetzt, während die höheren e_g -Orbitale vollständig vakant sind ($t_{2g}^6 e_g^0$ bzw. $^1A_{1g}$). Hinzu kommt, dass im LS-Zustand die Abstände der Liganden zum Zentralkation kleiner sind und somit die Ligandenfeldaufspaltung, also der Unterschied zwischen t_{2g} - und e_g -Orbitalen zusätzlich vergrößert ist (bzw. kann umgekehrt auch der geringere Abstand und somit die größere Aufspaltung als Ursache für den bei Standardbedingungen vorliegenden LS-Zustand der beiden Komplexe genannt werden). Somit können die E2-Übergänge nur bei höheren Energien in die e_g -Orbitale stattfinden. Durch die auch mittels Labor-XAFS mögliche klare Identifizierung des Fe(II)-LS-Zustandes bietet sich ähnlich wie bei den anorganischen Verbindungen ein Vergleich mit der MÖßBAUER-Spektroskopie an, welche ebenfalls an den dargestellten Komplexen durchgeführt wurde. Die dazugehörigen Spektren werden in Graph. 34 gezeigt.

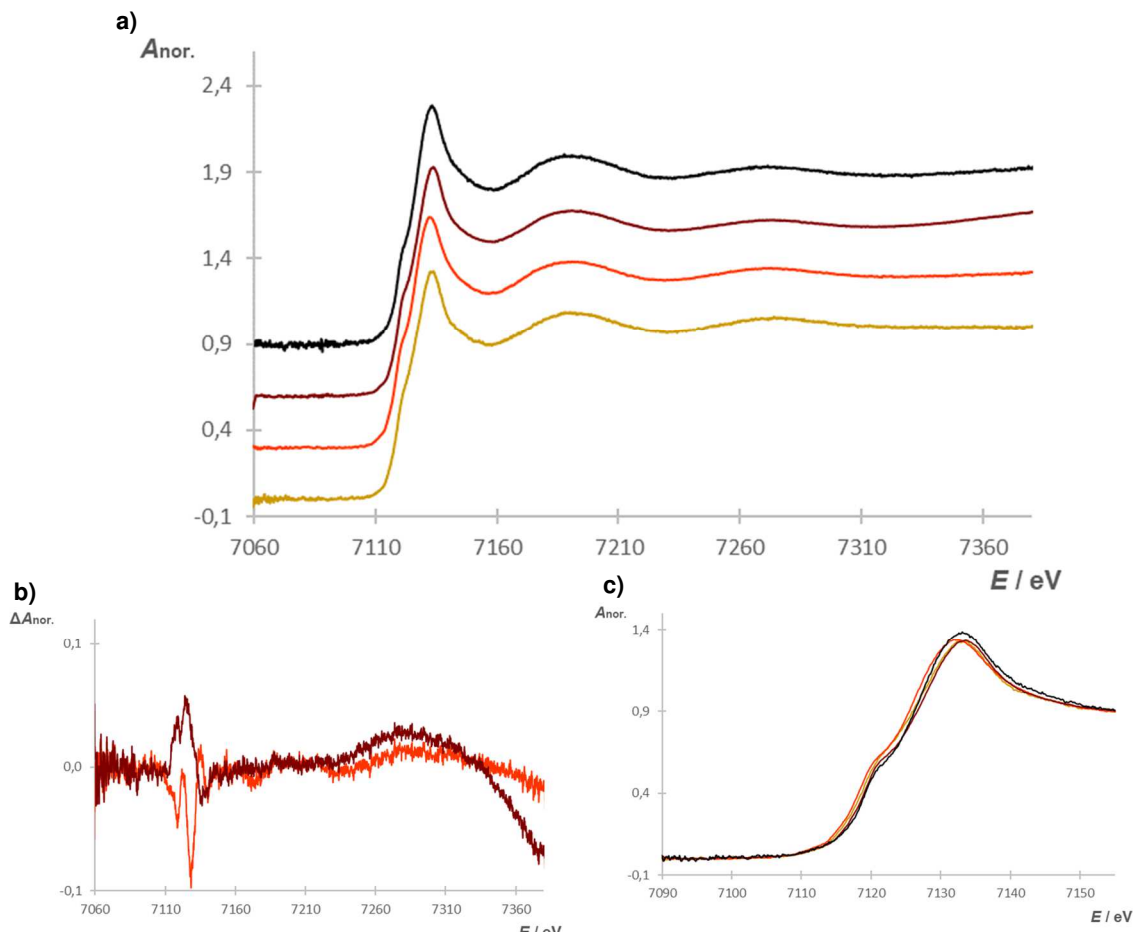


Graph. 34: MÖßBAUER-Spektren der Eisen(II)-bzimpy-Komplexe – a) Spektrum des $[\text{Fe}(\text{bzimpy})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 0,25 \text{H}_2\text{O}$ (LORENTZ-Fit in blau), b) Spektrum des $[\text{Fe}(\text{bzimpy-1H})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (LORENTZ-Fits einzeln in rosa, gesamt in blau).

Zu erkennen sich in beiden Fällen relativ schmale Dubletts mit den Hyperfeinparametern von $\delta = 0,1793 \text{ mm/s}$ und $\Delta Q = 0,4370 \text{ mm/s}$ für das $[\text{Fe}(\text{bzimpy})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 0,25 \text{H}_2\text{O}$ sowie $\delta = 0,1320 \text{ mm/s}$ und $\Delta Q = 0,3350 \text{ mm/s}$ für das $[\text{Fe}(\text{bzimpy-1H})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$. Diese geringen Isomerieverschiebungen und Quadrupolaufspaltungen lassen in beiden Fällen im Vergleich mit

Literaturangaben [208], [241] auf Fe(II) im LS-Zustand schließen. Die Richtigkeit der Messungen konnte z.B. im Falle des $[\text{Fe}(\text{bzimpy})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 0,25 \text{ H}_2\text{O}$ durch einen Vergleich mit den Angaben von ENAMULLAH et al. 1997 [242] erfolgen, der in der Isomerieverschiebung ($\delta_{300\text{K}} = 0,16 \text{ mm/s}$ [242]) eine gute und in der Quadrupolaufspaltung eine weitgehende ($\Delta Q_{300\text{K}} = 0,32 \text{ mm/s}$, aber $\Delta Q_{5\text{K}} = 0,48 \text{ mm/s}$ [242]) Übereinstimmung zeigt. Angemerkt sei, dass im Spektrum des $[\text{Fe}(\text{bzimpy}_{-1\text{H}})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ sich ein weiteres Dublett mit $\delta = -0,1030 \text{ mm/s}$ und $\Delta Q = 2,9140 \text{ mm/s}$ andeutet. Dieses gibt besonders aufgrund der hohen Quadrupolaufspaltung [208], [241] Hinweise auf das zusätzliche Vorliegen von Fe(III). Wie bereits in den Langzeitstabilitätsuntersuchungen angesprochen (vgl. Kap. 4.2.3) kann hieraus eine relativierende Aussage hinsichtlich der Stabilität des $[\text{Fe}(\text{bzimpy}_{-1\text{H}})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ gemacht werden, da die Messung an einer ca. zwei Jahre alten, aber unter Inertgas gelagerten Probe durchgeführt wurde. Wie bereits beschrieben, konnten zwar in den UV-Vis-Spektren keine größeren Hinweise auf Oxidation des Komplexes gefunden werden, allerdings stellt die MÖßBAUER-Spektroskopie eine deutlich empfindlichere und nachweisstärkere Methode dar, sodass zumindest im Falle dieses deprotonierten Fe-bzimpy-Komplexes trotz geschützter Lagerung (vermutlich aufgrund der im Vergleich zum $[\text{Fe}(\text{bzimpy})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 0,25 \text{ H}_2\text{O}$ sehr kleinen Partikelgröße und somit großer Oberfläche) von einer anteiligen Alterung durch Oxidation des Fe(II) ausgegangen werden muss.

Das charakterisierte Ferrocen sowie dessen im Rahmen der Arbeit dargestellten (und ebenfalls umfassend charakterisierten) Derivate als letzte der untersuchten Eisenkomplexe konnten für die Labor-XAFS-Messungen erfolgreich mit der Klebefilm-Methode ($Q \approx 0,3 - 0,9 \text{ mg/cm}^2$ bzw. für das TFcP $Q \approx 0,1 \text{ mg/cm}^2$) präpariert werden. Dies steht im Gegensatz zu den zuvor besprochenen Eisen(III)-Porphyrinen und Eisen(II)-bzimpy-Systemen, da sich die Ferrocene durch deutlich höhere Eisengehalte auszeichnen. Dennoch sei im Einklang zu den Angaben in PRAETZ 2018 [30] angemerkt, dass die auf den Klebefilmen erhaltenen Homogenitäten oftmals aufgrund von Agglomerationen der Partikel noch nicht optimal waren (s. z.B. die Spannweiten der Massenbelegungen). Dennoch konnten erfolgreich erste Labor-XAFS-Spektren erhalten werden, die in Graph. 35 im normierten Zustand im Vergleich dargestellt sind.



Graph. 35: Labor-XAFS-Spektroskopie der Ferrocene – Die Spektren sind normiert ($A_{\text{nor.}}$) dargestellt, a) Spektren des Ferrocens (ockerfarben), 1-Acetylferrocens (orange), 1-Formylferrocens (rotbraun) und TFcP (schwarz) im Vergleich als versetzte Darstellung (Klebefilm-Präparation, gestapelt, pro Schicht: $Q \approx 0,3 - 0,9 \text{ mg/cm}^2$ bzw. für das TFcP $Q \approx 0,1 \text{ mg/cm}^2$), b) Residuen der Spektren des Ferrocens zum 1-Acetylferrocen (orange) und 1-Formylferrocen (rotbraun) (als Differenz Ferrocen zu Derivat), c) Labor-XAFS-Spektroskopie der Ferrocene im Vergleich des XANES-Bereichs als unversetzte Darstellung (Farbgebung analog zu a)).

Aus den Graphen bzw. vor allen den Residuen ist die im Falle der Ferrocene besonders ausgeprägte große Ähnlichkeit der Spektren direkt zu erkennen. Kleinere Unterschiede tauchen nur im direkten Kantenbereich sowie bedingt im EXAFS-Bereich auf, wobei im Falle des Acetylferrocens die etwas größeren Unterschiede zur Stammverbindung auf die für diese Verbindung besondere Homogenitätsproblematik zurückgeführt werden können (vgl. PRAETZ 2018 [30]). Genähert können allerdings geringfügige Kantenverschiebungen der Ferrocenderivate im Vergleich zur Stammverbindung identifiziert werden (Graph. 35c), wobei die Kanten des Formylferrocens, Acetylferrocens und TFcP in Reihenfolge bei höheren Energien liegen. Hier könnte ähnlich zu den anderen Eisenkomplexen mit Erniedrigungen der Elektronendichte des Fe(II) argumentiert werden. Die in Literatur-Synchrotron-XAFS-Spektren (bei hoher Auflösung) der Ferrocene, wie z.B. nach BAUER 2014 [66], auftretenden schwachen Vorkanten (E_2 -Übergänge) mit relativ geringer Distanz zur Kante (da Ferrocene wie in Kap. 2.7.1 beschrieben im LS-Zustand vorliegen) sind in den Labor-Spektren nicht herausgebildet bzw. aufgelöst. Dies

kann entweder, da diese Vorkanten von besonders geringer Intensität sind, die aktuellen Grenzen (in Auflösung) des Labor-Spektrometers überschreiten oder aber die Ursache ist in der Präparationsmethode zu suchen, da wie bereits beschrieben, die Klebefilme nur sehr inhomogene Massenbelegungen aufwiesen. An dieser Stelle könnte eine zukünftige ergänzende Präparation nach der *Pellet*-Methode und ein Vergleich der Spektren nähere Auskunft geben. Aktuell ist demnach eine Unterscheidung der Ferrocen-Derivate untereinander anhand der Labor-XAFS-Spektren nicht abgesichert möglich, während allerdings die Unterscheidung der Ferrocene von anderen Eisenkomplexen bereits gut funktioniert. Tendenziell kann aber am ehesten das TFcP vom Ferrocen und den anderen Derivaten unterschieden werden. An dieser Stelle sei, wie in Kap. 4.2.4 bereits erwähnt, hervorgehoben, dass die eindeutige Zuordnung des TFcP-Spektrums zu den Ferrocen-Spektren sowie gleichzeitig dessen Unterscheidbarkeit weitere Hinweise auf den Erfolg der TFcP-Synthese gibt.

4.2.7 Präparation der Eisenkomplex-Reinstoffe nach der Polymer-Methode

Auch für die Eisen-Komplexe mit organischen Liganden sollte die Polymer-Methode auf Basis der UV-strahlenhärtenden Lackmatrices für den Einsatz in der Labor-XAFS-Spektroskopie getestet werden. Dabei sind die Herausforderungen die gleichen, die bereits in Kap. 4.1.4 für die anorganischen Füllstoffe genannt worden sind, also die drei Punkte der Analyt-Matrix-Mischung, der geringen Analyt-Konzentrationen in der Matrix sowie die für jeden Füllstoff theoretisch benötigte spezifische Lackformulierung. Allerdings war es in der Vergangenheit oftmals der Fall, dass sich Stoffe mit organischem Anteil (Acrylate, Fumarate, Metall-Öl-Standards) wie in der Theorie bereits beschrieben (Kap. 2.2.2) leichter (mit verbesserter Homogenität etc.) in die Lackmatrix einbringen ließen als rein anorganische Analoga [53], [54]. Dennoch muss bedacht werden, dass für die Erreichung der optimalen XAFS-Massenbelegungen aufgrund der in den in dieser Arbeit untersuchten Eisen-Komplexen (Ausnahme sind die Ferrocene, die aber nicht mehr miteinbezogen werden konnten) geringen Eisengehalte, entweder sehr hohe Spezieskonzentrationen im Lack oder aber sehr hohe Schichtdicken erforderlich wären. Um beispielsweise das optimale Q für das $[\text{Fe}(\text{bzimpy})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 0,25 \text{ H}_2\text{O}$ zu erhalten (vgl. Beispielsabschätzung in der *Pellet*-Methode in Kap. 3.3.2, $Q = 0,0333 \text{ g/cm}^2$), wäre bei einer Annahme von einer maximal möglichen Füllstoffkonzentration (vgl. Kap. 4.1.4) von $\omega_{\text{rel}}([\text{Fe}(\text{bzimpy})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 0,25 \text{ H}_2\text{O}) = 10\%$ eine Schichtdicke von $d \approx 4100 \text{ }\mu\text{m}$, sprich $d \approx 4,1 \text{ mm}$ nötig. Allerdings wäre in diesem Falle die Gesamtextinktion direkt hinter der Kante bereits bei $E > 3$ und dementsprechend der Untergrund sehr hoch. Außerdem können Applikationen solcher Schichtdicken mittels der verwendeten Rakeltechnik (schon alleine aufgrund der verfügbaren Rakelgrößen) als sehr schwierig bezeichnet werden. Selbst bei Annahme ggf. möglicher höherer Füllstoffgehalte von etwa 20% ergeben sich im Beispiel des

$[\text{Fe}(\text{bzimpy})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 0,25 \text{ H}_2\text{O}$ noch Dicken von ca. 2200 μm , also 2,2 mm. So konnten im Rahmen der Arbeit nur noch erste Testansätze zur prinzipiellen Überprüfung, ob sich die Komplexe allgemein in die Lackmatrix einbringen lassen, durchgeführt werden. Als besonders wichtiges Kriterium wurde hierbei zunächst eine Charakterisierung der in die Matrix eingebrachten Verbindungen gewählt, um untersuchen zu können, ob die Koordinationsverbindungen sich aufgrund der sehr extremen Präparationsbedingungen (harte Scher- und Stoßkräfte, Kavitation, Temperaturerhöhungen aufgrund der Dispergierkräfte, UV-Licht-Bestrahlung in hoher Intensität) verändern und eine Speziesreinheit nach Präparation ggf. nicht mehr gewährleistet werden kann. Besondere Bedenken lagen hierbei vor allen Dingen bei den Eisen(III)-Porphyrinen vor, da diese wie in der Theorie beschrieben lichtempfindlich sind und somit eine Veränderung im Rahmen des Aushärtens unter UV-Licht (bei hoher Intensität) zu befürchten war. Aspekte wie tatsächlich erhaltene Eisen- bzw. Komplexkonzentration in den Polymeren, Homogenität und Schichtdicke wurden bei diesen Untersuchungen außer Acht gelassen, da im Falle einer Veränderung die Methode ohnehin als ungeeignet gesehen werden muss.

Für die Untersuchungen im Feld der Eisen(III)-Porphyrine wurde das $\text{FeTPP}(\text{Cl})$ gewählt. Für dieses wurden zwei Schichten mit $d = 25 \mu\text{m}$ sowie $d = 50 \mu\text{m}$ bei einer Füllstoffkonzentration von $\omega_{\text{rel}}(\text{FeTPP}(\text{Cl})) = 0,25\%$ vollständig nach der in Kap. 4.1.4 für die anorganischen Füllstoffe beschriebenen Methode hergestellt. Einzig abweichender Punkt war, dass ähnlich wie bei den Eisen(II)-sulfiden eine Trocknung der gemörserten Probe im Exsikkator unter Vakuum anstelle des Trockenschanks genutzt wurde. Beim Ansetzen der Lack-Formulierung konnte beobachtet werden, dass sich der violette Feststoff in der Lackmatrix zu einer dunkelbraun-gelben Lösung löst und nicht nur dispergiert wird. Dies ist hinsichtlich der ggf. in späteren Untersuchungen relevanten Homogenität als Vorteil zu betrachten. Durch die beiden eher dünnen sowie niedrig konzentrierten applizierten Schichten konnten die Aushärtezeiten und somit die UV-Bestrahlungsdauern so kurz wie möglich ($t \approx 5 - 10 \text{ min}$) gehalten werden und es wurden Schichten von hellbraun-gelber Farbe erhalten (Abb. 70a). Die Farbe dieser ausgehärteten Eisen(III)-Porphyrin-Lack-Lösung gibt bereits erste Hinweise, dass zumindest große Anteile des Füllstoffes die Bestrahlung überstanden haben. Da sich die Lacke im Regelfall in Aceton gut lösen lassen, ist von einer tendenziellen Ähnlichkeit (in Polarität) zwischen der Lackmatrix und dem erwähnten Lösungsmittel auszugehen. In allgemeinen Löslichkeitsexperimenten der Porphyrine und Metalloporphyrine, die stets direkt nach den Synthesen ergänzend zu den instrumentellen Charakterisierungen durchgeführt worden sind, konnte für das frisch synthetisierte $\text{FeTPP}(\text{Cl})$ in Aceton genau eine solche hellbraun-gelbe Lösung erhalten werden (Abb. 70b). Somit ist hier eine Vergleichbarkeit gegeben und erste Hinweise auf intaktes $\text{FeTPP}(\text{Cl})$ in der Lackmatrix liegen vor.

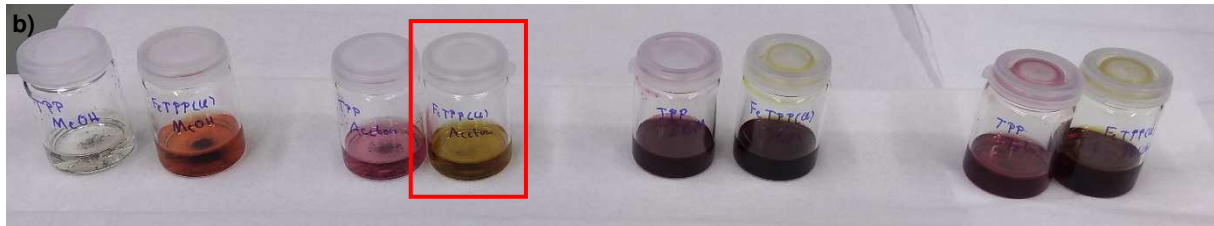
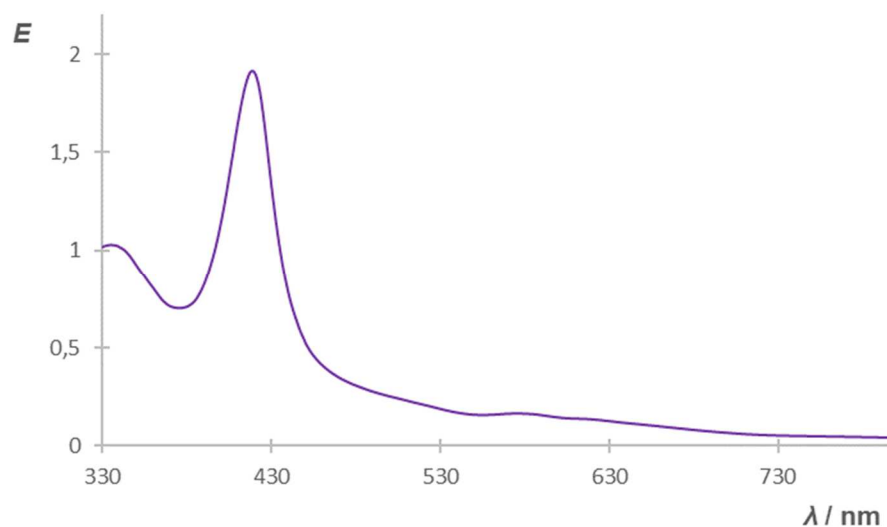


Abb. 70: Präparation des FeTPP(Cl) nach der Polymer-Methode – a) FeTPP(Cl)-Lack-System mit $d = 25 \mu\text{m}$ und $\omega_{\text{rel}}(\text{FeTPP(Cl)}) = 0,25\%$, b) Löslichkeitsexperimente am TPP und FeTPP(Cl) in (von links nach rechts) Methanol, Aceton, Dichlormethan und Toluol; In Aceton wurde für das FeTPP(Cl) (roter Kasten) in Lösung die gleiche hellbraun-gelbe Farbe erhalten wie in der Lackmatrix.

Um detailliertere Aussagen treffen zu können, wurden die Schichten der UV-Vis-Spektroskopie unterzogen. Hierfür wurden mittig der applizierten Schichten Proben in den Flächenausmaßen einer 1 cm-Küvette herausgeschnitten und spektroskopisch analysiert. Zum Vergleich wurde stets eine Blindprobe in Form einer Klarlackschicht (Lackformulierung ohne Füllstoff) gemessen. Das erhaltene Probenspektrum des Systems mit $d = 50 \mu\text{m}$ ist in Graph. 36 zu sehen. Das Spektrum für die dünnere Schicht konnte aufgrund der geringen Extinktion schlechter ausgewertet werden und wird nicht dargestellt.



Graph. 36: UV-Vis-Spektrum der FeTPP(Cl)-Lack-Schicht ($d = 50 \mu\text{m}$, $\omega_{\text{rel}}(\text{FeTPP(Cl)}) = 0,25\%$).

Erkennbar ist, dass auch nach Einbringen in den Lack noch die intensive SORET-Bande des FeTPP(Cl) zu finden ist. Diese liegt bei $\lambda \approx 419$ nm und ist somit mit der in Kap. 4.2.1 angegebenen Bande bei $\lambda \approx 416$ nm für das FeTPP(Cl) in DCM vergleichbar, was die Hinweise auf eine Speziesidentität nach der Polymer-Präparation (zumindest bei geringen Konzentrationen und Schichtdicken sowie kurzer UV-Licht-Bestrahlungsdauer) erhärtet. Die ergänzende Analyse der Q-Banden konnte in diesem Falle nicht erfolgen, da die Extinktionen des FeTPP(Cl)-Lacksystems in diesem Bereich zu sehr vom Untergrund dominiert wurden. Allerdings deutet sich im Bereich bei $\lambda \approx 570$ nm eine schwache Q-Bande an, die ebenfalls der in DCM gemessenen Q₂-Bande des FeTPP(Cl) entsprechen könnte.

Hinsichtlich der Eisen-bzimpy-Komplexe konnten bereits vor den Testansätzen erste Erkenntnisse aus der Literatur entnommen werden. So konnten RENZ et al. 1999 [243] das $[\text{Fe}(\text{bzimpy})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 0,25 \text{ H}_2\text{O}$ in eine polymere Matrix aus Polyvinylalkohol (PVA) unter Erhalt der SC-Aktivität des Komplexes einbringen und als Filme applizieren. Somit war für diesen Fall zumindest bekannt, dass ein Einbringen in eine solche Polymermatrix prinzipiell möglich ist. Experimentell konnten in dieser Arbeit erneut analog zur Vorschrift der anorganischen Reinstoffe (aber Trocknung auch hier im Exsikkator unter Vakuum und nicht im Trockenschrank) sowohl für das $[\text{Fe}(\text{bzimpy})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 0,25 \text{ H}_2\text{O}$ als auch das $[\text{Fe}(\text{bzimpy}_{-1\text{H}})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ jeweils Schichten von $d = 25 \mu\text{m}$ und $d = 50 \mu\text{m}$ mit $\omega_{\text{rel}}([\text{Fe}(\text{bzimpy})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 0,25 \text{ H}_2\text{O}) = 0,95\%$ und $\omega_{\text{rel}}([\text{Fe}(\text{bzimpy}_{-1\text{H}})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}) = 0,93\%$ erzeugt werden. Ähnlich dem FeTPP(Cl) konnte auch hier zumindest weitgehend eine Lösung der Füllstoffe in der Lackmatrix beobachtet werden (bei der deprotonierten Spezies aber etwas weniger ausgeprägt; diese ist ja bereits in MeOH schlechter löslich als die protonierte). So wurden für das $[\text{Fe}(\text{bzimpy})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 0,25 \text{ H}_2\text{O}$ hellviolette und für das $[\text{Fe}(\text{bzimpy}_{-1\text{H}})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ dunkelblaue-grüngraue Schichten erhalten (vgl. Abb. 71a und b). Die Farben sind somit noch im Einklang mit den bei den Reinstoffen beobachteten Eigenschaften und deuten auch in diesen Fällen bereits auf eine Substanzidentität nach Applikation hin.

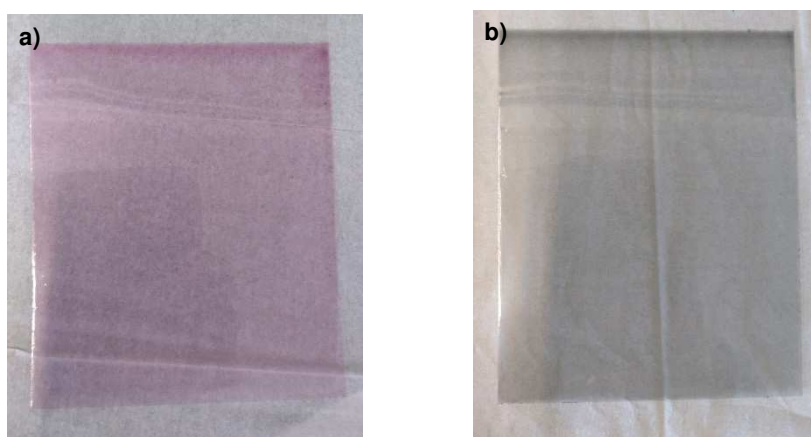
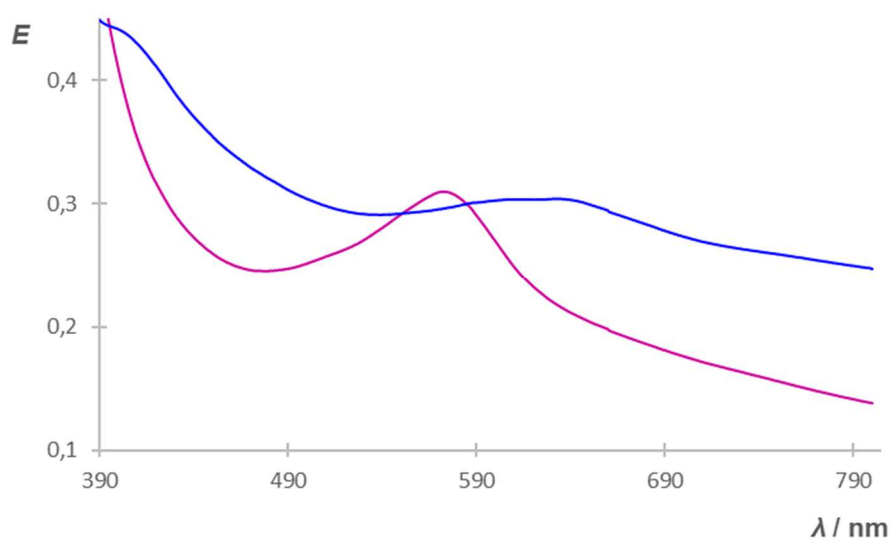


Abb. 71: Präparation der Fe-bzimpy-Verbindungen nach der Polymer-Methode – a) $[\text{Fe}(\text{bzimpy})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 0,25 \text{ H}_2\text{O}$ -Schicht mit $\omega_{\text{rel}}(\text{Spezies}) = 0,95\%$ und $d = 25 \mu\text{m}$, b) $[\text{Fe}(\text{bzimpy}_{-1\text{H}})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ -Schicht mit $\omega_{\text{rel}}(\text{Spezies}) = 0,93\%$ und $d = 25 \mu\text{m}$.

Ebenso wie bei den FeTPP(Cl)-Systemen erfolgte auch hier zur genaueren Untersuchung eine UV-Vis-Spektroskopie der ausgehärteten Schichten. Die erhaltenen Spektren sind in Graph. 37 dargestellt, wobei auch hier aufgrund sehr niedriger Extinktionen nur die jeweils dickeren Schichten (50 μm) ausgewertet wurden.



Graph. 37: UV-Vis-Spektren der Fe-bzimpy-Lackschichten ($d = 50 \mu\text{m}$) – Spektren der $[\text{Fe}(\text{bzimpy})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 0,25 \text{H}_2\text{O}$ -Schicht mit $\omega_{\text{rel}} = 0,95\%$ (violett) und der $[\text{Fe}(\text{bzimpy-1H})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ -Schicht mit $\omega_{\text{rel}} = 0,93\%$ (blau) im Vergleich.

Für das $[\text{Fe}(\text{bzimpy})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 0,25 \text{H}_2\text{O}$ ist ein Spektrum zu sehen, welches strukturell den in MeOH erhaltenen Spektren (vgl. Kap. 4.2.2 und 4.2.3) entspricht. Allerdings liegt das Absorptionsmaximum bei $\lambda_{\text{max}} \approx 573 \text{ nm}$ und ist somit im Vergleich zum im Methanol gemessenen Maximum ($\lambda_{\text{max}} \approx 556 \text{ nm}$) deutlich bathochrom verschoben. Dies muss allerdings nicht auf eine Veränderung der Spezies hinweisen, da auch RENZ et al. 1999 [243] eine solche Verschiebung (hier von 556 nm zu 570 nm) in der PVA-Matrix angeben und dies auf die vorliegende Solvathülle (Betrachtung des polymeren Eisen-bzimpy-Systems als „quasi-Lösung“) zurückführen. Somit wird also durch die auch in der Polyacrylat-Lack-Matrix beobachtete und mit der Literatur gut vergleichbare Verschiebung eher der Hinweis auf Spezieserhalt nach der Applikation erhärtet. Das Spektrum des $[\text{Fe}(\text{bzimpy-1H})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ist aufgrund der geringen Extinktionen und des hohen Untergrundes etwas weniger aussagekräftig. Auch hier kann allerdings die bereits in MeOH beobachtete Grundstruktur der breiteren und in den längerwelligen Bereich verschobenen Absorptionsbande erkannt werden. Das Absorptionsmaximum kann hier nur stark genähert mit $\lambda_{\text{max}} \approx 634 \text{ nm}$ angegeben werden und unterliegt auch hier im Vergleich zur methanolischen Lösung ($\lambda_{\text{max}} \approx 581 \text{ nm}$) dem bathochromen Effekt. Da hier keine Literaturangabe zum Vergleich zur Verfügung steht, kann hier nur im Vergleich zur protonierten Spezies gesagt werden, dass sich auch für das $[\text{Fe}(\text{bzimpy-1H})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ der Hinweis auf Intaktheit des Komplexes durch das UV-Vis-Spektrum erhärtet.

Abschließend sei angemerkt, dass die Applikationen der ausgewählten Eisen-Komplexe zwar in allen Fällen soweit erfolgreich waren, allerdings wurden diese im Zeitraum der Arbeit wegen der sehr geringen Füllstoffkonzentrationen und somit großen Diskrepanz zu optimalen Massenbelegungen nicht am Labor-XAFS-Spektrometer gemessen. Außerdem müssten zur abgesicherteren Speziation der in die Lackmatrix eingebrachten Eisen-Komplexe weiterführende Analysen in Ergänzung zur UV-Vis-Spektroskopie durchgeführt werden.

4.2.8 Labor-XAFS-Messungen – Vergleich der Methoden

Aktuell fällt der Vergleich der drei unterschiedlichen Probenpräparations-Methoden im Bereich der Eisenkomplexe mit organischen Liganden im Gegensatz zu den anorganischen Eisenverbindungen (vgl. Kap. 4.1.8) noch relativ unvollständig aus.

Anhand der vorliegenden und bereits beschriebenen Ergebnisse kann zunächst gesagt werden, dass sich bei hohem organischen Anteil und somit geringem Eisengehalt der Proben, repräsentiert durch die Eisen(III)-Porphyrine und Eisen(II)-bzimpy-Verbindungen, die *Pellet*-Methode mit ihren genau einstellbaren und hohen zugängigen Massenbelegungen (hohe Massenbelegungen werden bei geringem Eisengehalt benötigt) als sehr gut geeignet erweist. Auf Klebefilmen sind demgegenüber die erreichten Massenbelegungen für erfolgreiche XAFS-Messungen dieser eher eisenarmen Proben zu gering. An dieser Stelle besteht eine Analogie zu den Aussagen der XAFS-Spektroskopie der anorganischen Stoffe, da auch hier Proben mit geringem Eisengehalt (vgl. Olivin) oder auch Nanopartikel nur mit der *Pellet*-Methode effektiv präpariert werden konnten. Allerdings konnten die *Pellets* der Eisenkomplexe aufgrund ihrer physikalischen Eigenschaften ohne Einsatz von Wachs als Bindemittel, also als reine Proben-*Pellets* hergestellt werden. Damit vereinfachen sich sowohl die vorherigen Abschätzungen der benötigten Probenmengen als auch das Erreichen hoher Homogenitäten der dargestellten Tabletten. Da es sich um keine Mischungs- sondern wie bereits betont um reine Proben-Tabletten handelt, kann bei entsprechender Durchführung eine sehr gute Homogenität erhalten werden, was in Abb. 72 exemplarisch anhand eines μ -RFA-Mappings eines $[\text{Fe}(\text{bzimpy-1H})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ – *Pellets* verdeutlicht wird.

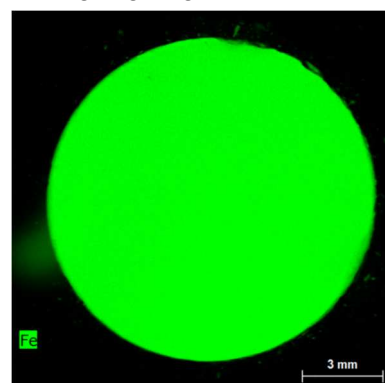


Abb. 72: Elementverteilungsbild (Fe) eines *Pellets* des $[\text{Fe}(\text{bzimpy-1H})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (aus: [30]).

Bei Proben mit höherem, den anorganischen Verbindungen vergleichbaren Eisengehalten wie z.B. den Ferrocenen kann auch die Klebefilm-Methode wieder eingesetzt werden. Allerdings muss hierbei bedacht werden, dass bei den in dieser Arbeit betrachteten Ferrocenderivaten

oftmals größere Inhomogenität der präparierten Klebefilm-Streifen beobachtet wurde, was auf die physikalischen Eigenschaften der Agglomeration der Probenpartikel zurückgeführt werden kann. Demnach wäre zumindest im Falle der Ferrocene ggf. auch für solche Proben mit eigentlich hohem Eisenanteil die *Pellet*-Methode von Vorteil.

Ein Vergleich der beiden Präparationsmethoden mit der Polymer-Methode kann noch nicht erfolgen, da im Zeitrahmen dieser Arbeit noch keine mittels Labor-XAFS-Spektroskopie messbare Probe fertiggestellt werden konnte. Die sehr hohen benötigten Massenbelegungen und somit bezogen auf die Lacksysteme hohen Füllstoffanteile und Schichtdicken lassen allerdings bereits vermuten, dass eine Verwendung dieser Methode für die Eisenkomplexe problematisch ist, wenn auch die Homogenitäten (aufgrund der Lösung der getesteten Eisenkomplexe in der Lackmatrix) sehr gut zu sein scheinen. Es muss aber auch angemerkt werden, dass aufgrund der Lösung der Komplexe im Lack eine größere Beeinflussung der Spezies und somit der Absorptionseigenschaften nicht ausgeschlossen werden kann, da ein solcher Effekt auch in den UV-Vis-Spektren beobachtet werden konnte (vgl. Graph. 37 in Kap. 4.2.7).

In den folgenden Untersuchungen einfacher Mischungen sowie der Realprobe des humanen Hämoglobins erfolgten die Präparationen ausschließlich nach der *Pellet*-Methode.

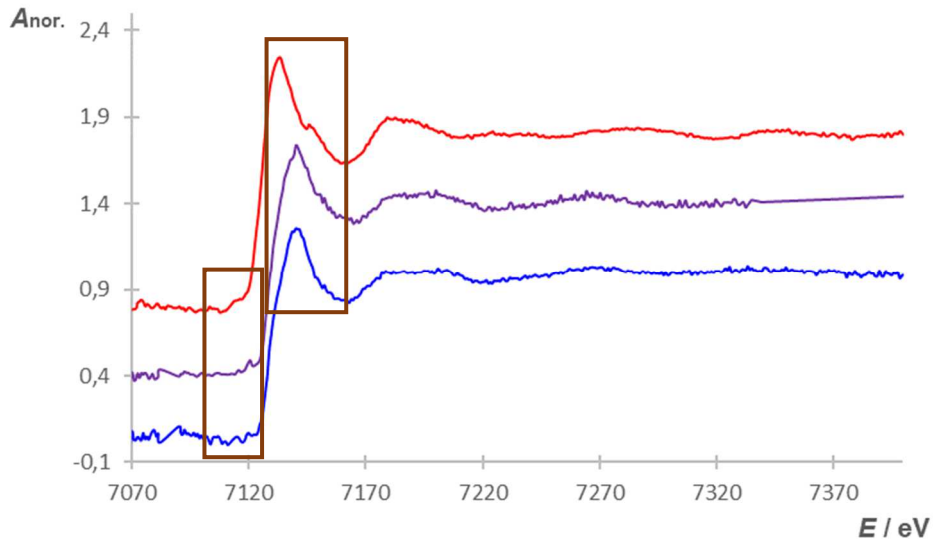
4.2.9 Labor-XAFS-Messungen – Einfache Mischungen der Eisenkomplex-Reinstoffe

Zur Untersuchung einfacher Mischungen der Eisen-Komplexe untereinander sowie mit anorganischen Eisenverbindungen wurden die zwei Systeme $[\text{Fe}(\text{bzimpy})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 0,25 \text{ H}_2\text{O}$ - $[\text{Fe}(\text{bzimpy}_{-1\text{H}})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ und $\text{FeTCIPP}(\text{Cl}) - \text{Fe}_2\text{O}_3$ verwendet. Beide Systeme haben, wie bereits in der Einleitung/ Theorie beschreiben und begründet, praktische Relevanz, da ein Gemisch der beiden Eisen(II)-bzimpy-Spezies bei unvollständiger Deprotonierung als Produkt der $[\text{Fe}(\text{bzimpy}_{-1\text{H}})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ - Darstellung denkbar wäre und eine Mischung aus Eisen(III)-Porphyrin und Eisen(III)-oxid (bzw. wasserhaltigem Eisen(III)-oxid) stets als Rohprodukt (also vor der Umkristallisation) der Eisen(III)-Porphyrine entsteht (vgl. Kap. 4.2.1 und Graph. A31).

So wurden für das Fe-bzimpy-System analog zu den Untersuchungen einfacher anorganischer Gemische Mischungen mit Massenanteilsverhältnissen $\omega_{\text{rel}}([\text{Fe}(\text{bzimpy})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 0,25 \text{ H}_2\text{O}) / \omega_{\text{rel}}([\text{Fe}(\text{bzimpy}_{-1\text{H}})_2] \cdot \text{H}_2\text{O})$ von 30 Gew.% / 70 Gew.% (real: 30,38 / 69,62), 50 Gew.% / 50 Gew.% (real: 49,80 / 50,20) und 70 Gew.% / 30 Gew. % (real: 69,30 / 30,70) gravimetrisch angesetzt und im Achat-Mörser (unter Argon-Dusche) vermengt. Diese wurden im Anschluss zusammen mit den jeweiligen Reinstoffen am Labor-XAFS-Spektrometer gemessen und die erhaltenen, normierten Spektren mittels Linearkombination der Reinstoffspektren auf die

Speziesverhältnisse quantifiziert. Obwohl sich die Labor-Spektren der beiden Eisen-bzimpy-Komplexe wie in Kap. 4.2.6 gezeigt anhand von einigen Merkmalen (vor allem der *white line*) im Reinzustand unterscheiden lassen, reichten diese Differenzen dennoch nicht aus, um die Linearkombination und somit eine Quantifizierung erfolgreich durchzuführen. Die Ähnlichkeit der mittels Labor-XAFS-Spektrometrie erhaltenen Spektren ist also aktuell noch zu groß, um in einer Mischung der beiden Spezies die Beiträge beider zu erkennen bzw. zu separieren. Die erhaltenen Spektren sind zur Verdeutlichung der Problematik im Anhang im Rohzustand dargestellt (Graph. A43).

Für das Eisen(III)-Porphyrin-Fe₂O₃-System konnte aufgrund von am Ende der experimentellen Arbeiten limitierter Eisen(III)-Porphyrin-Mengen nur eine Mischung mit dem Anteilsverhältnis $\omega_{\text{rel}}(\text{FeTCIPP}(\text{Cl})) / \omega_{\text{rel}}(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ von 50 Gew.% / 50 Gew.% (real: 49,73 / 50,27) hergestellt werden. Hierbei ergab sich hinsichtlich der Präparation die Problematik der korrekten Methodenwahl. So konnten zwar erfolgreich *Pellets* des Gemisches (ohne Bindemittel) dargestellt werden, diese zeigten aber, aufgrund des sehr hohen Eisenanteils (Fe₂O₃), zu hohe Absorptionen ($A \gg 3$). Eine ggf. ebenfalls mögliche Messung auf Klebefilm steht aktuell noch aus. Allerdings wurde zu Testzwecken als Bindeglied zwischen Modell- und Realmischungen das FeTCIPP(Cl) als Rohprodukt gemessen und ersten Linearkombinationen der jeweiligen Rein-Stoffspektren (Fe₂O₃ Mikropartikel und umkristallisiertes FeTCIPP(Cl)) zur Verhältnisquantifizierung unterzogen. Graph. 38 zeigt die erhaltenen und normierten Spektren des Rohproduktes im Vergleich zu den beiden Reinstoffen. Trotz des schlechteren S/N-Verhältnisses der FeTCIPP(Cl)-Spektren kann vor allem im direkten Bereich hinter der Kante eine Ähnlichkeit des Rohprodukt-Spektrums zum Fe₂O₃ erkannt werden. Der Vorkantenbereich, welcher sich aufgrund unterschiedlicher Übergangswahrscheinlichkeiten der 1s-Elektronen in 3d-Orbitale (schwach ausgebildete Kante im Falle des oktaedrisch koordinierten Fe(III) im Oxid, mäßig stark ausgebildete Kante des genähert quadratisch-pyramidal koordinierten Fe(III) im Porphyrin-Komplex) ebenfalls eignen sollte, um Oxid-Anteile zu erkennen, liefert aber aufgrund des Untergrundes keine graphischen Informationen.



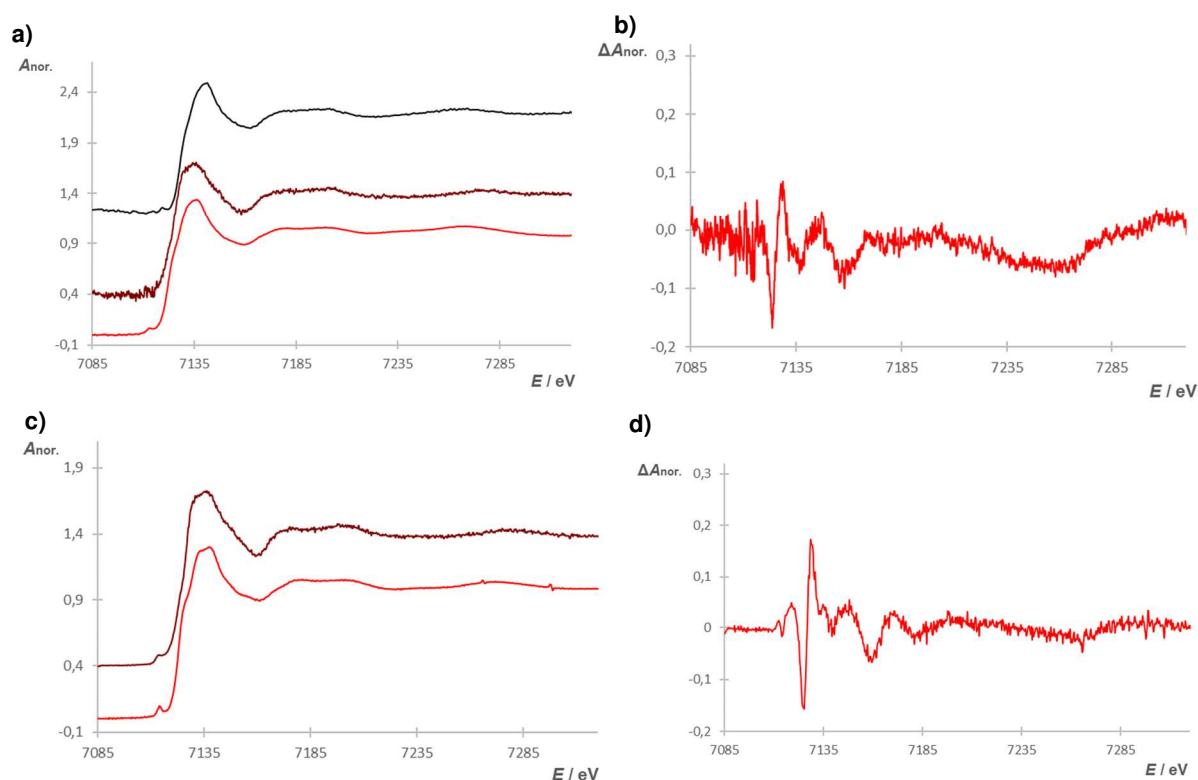
Graph. 38: Labor-XAFS-Spektroskopie des Roh-FeTCIPP(Cl) – Dargestellt sind die normierten Spektren ($A_{\text{nor.}}$) des reinen FeTCIPP(Cl) (blau) (*Pellet*), des Roh-FeTCIPP(Cl) (violett) (*Pellet*) und der Fe_2O_3 Mikropartikel (rot) (Klebefilm, gestapelt) im Vergleich (versetzte Darstellung). Die Bereiche, an denen die unterschiedlichen Speziesgehalte auch graphisch gesehen werden können, sind hervorgehoben (braune Kästen). Anmerkung: Die sichtbare Versetzung der beiden FeTCIPP(Cl)-Spektren resultiert aus den gleichen Gründen wie bei dem FeOEP(Cl) (systematischer Fehler bei der Energiekalibrierung), da es sich um den gleichen Messdurchgang handelt.

Erste Linearkombinationen über unterschiedliche Energiebereiche führten zu Massenanteilen des Fe_2O_3 im Rohprodukt von $\omega_{\text{rel}}(\text{Fe}_2\text{O}_3) \approx 0,2 - 4 \%$. Diese Werte müssen aufgrund der in diesem Fall eher schlechten Auflösung der FeTCIPP(Cl)-Spektren zwar kritisch gesehen werden, allerdings konnte bei allen am Rohproduktspektrum durchgeführten Linearkombinationen das Eisenoxid zumindest zweifelsfrei gefittet und somit nachgewiesen werden. Dennoch müssen sowohl in diesem Falle als auch hinsichtlich der anderen untersuchten Mischungen weitere Messungen erfolgen.

4.2.10 Labor-XAFS-Messungen – Realprobe humanes Hämoglobin

Um das zuvor ausführlich charakterisierte humane Hämoglobin als Realprobe am Labor-XAFS-Spektrometer untersuchen zu können, wurde das Proteinpulver nach *Pellet*-Methode präpariert. Hierbei wurden als Probeneinwaagen die relativ hohen Massen von $m(\text{Hb}) = 267,7 \text{ mg}$ (*Pellet 1*) und $m(\text{Hb}) = 285,7 \text{ mg}$ (*Pellet 2*) verwendet, da das Globin, wie in der Theorie (Kap. 2.6.3) und auch in der Charakterisierung (Kap. 4.2.5) dargestellt, nur einen sehr geringen Eisenanteil aufweist und dementsprechend hohe Massenbelegungen für die XAFS-Messungen erforderlich sind. Es zeigte sich, dass die Auflösung sowie das S/N-Verhältnis der Spektren des *Pellet 2* gegenüber *Pellet 1* deutlich verbessert waren, weshalb die detaillierteren Untersuchungen nur an dieser zweiten Tablette durchgeführt wurden. Die Messungen und Analysen erfolgten im Vergleich zu den synthetisierten und bereits besprochenen reinen

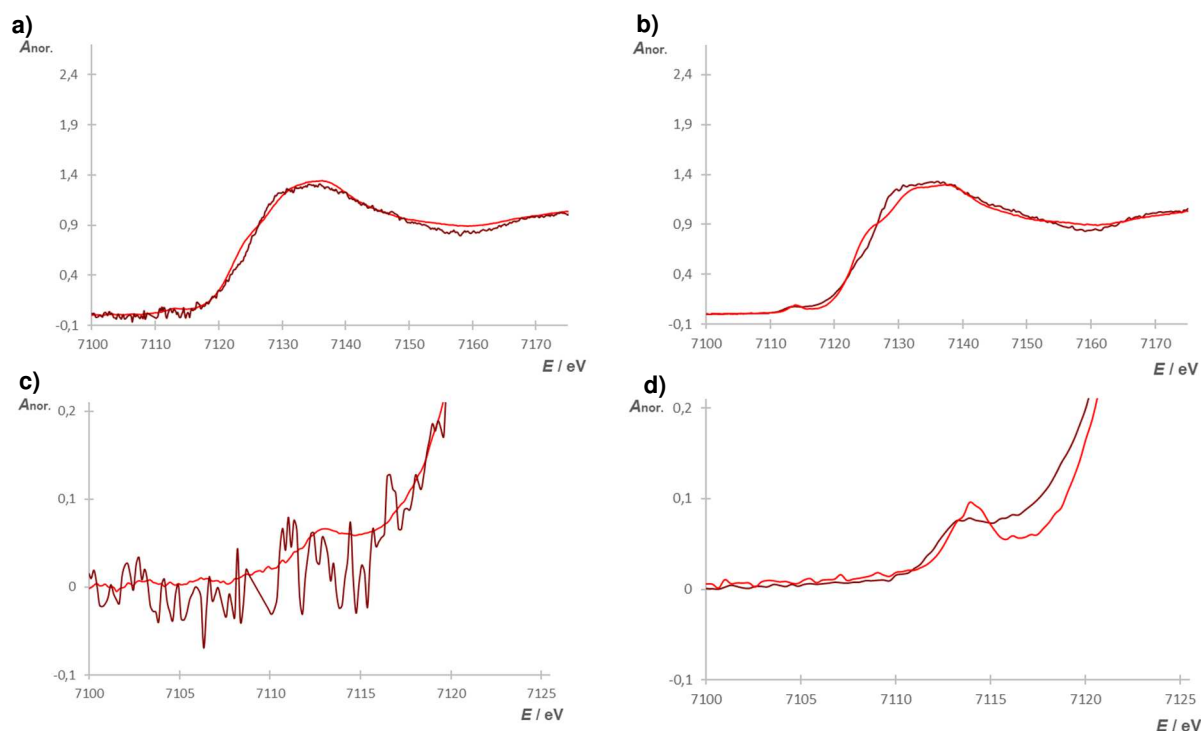
Modellverbindungen FeTPP(Cl) sowie FeOEP(Cl). Zwar wäre hier auch eine zusätzliche Berücksichtigung des ebenfalls synthetisierten Hämins (FePPIX(Cl)) von großem Interesse gewesen, da dieses die größte strukturelle Ähnlichkeit zum Hämoglobin bzw. dessen Häm-Gruppen aufweist, allerdings konnte wie bereits erläutert mit der im Rahmen der Arbeit dargestellten Produktmenge aktuell noch kein messbares *Pellet* erhalten werden. Ergänzend zu den Labor-Messungen wurden das Hämoglobin und das FeTPP(Cl) auch am Synchrotron-XAFS-Aufbau untersucht. Graph. 39 stellt die erhaltenen Labor- und Synchrotron-XAFS-Spektren (normiert) der Realprobe und Modellverbindungen im Vergleich dar.



Graph. 39: Labor-XAFS-Spektroskopie des humanen Hämoglobins – Die Spektren sind normiert ($A_{\text{nor.}}$) und versetzt dargestellt, a) Labor-XAFS-Spektren des FeTPP(Cl) (rot), FeOEP(Cl) (schwarz) und humanen Hämoglobins (rotbraun) im Vergleich, b) Residuen der Labor-Spektren des FeTPP(Cl) und Hämoglobins (als Differenz Hb zu FeTPP(Cl)), c) Synchrotron-XAFS-Spektren des FeTPP(Cl) (rot) und humanen Hämoglobins (rotbraun) im Vergleich, d) Residuen der Synchrotron-Spektren des FeTPP(Cl) und Hämoglobins (als Differenz Hb zu FeTPP(Cl)).

Zunächst ist anhand der Synchrotron- und Labor-XAFS-Spektren sowie explizit an den Residuen direkt erkennbar, dass die Unterschiede der Spektren des Proteins und der Modellporphyrine relativ gering ausfallen (ähnlich wie bei den Porphyrinsystemen untereinander) und somit das Hämoglobin bzw. dessen Häm-Gruppen in beiden Fällen eindeutig als Eisen-Porphyrin-System qualitativ identifiziert werden kann (vgl. PRAETZ 2018 [30]). Allerdings sind auch in beiden Fällen die geringen Unterschiede überwiegend im direkten Vorkanten- und Kanten-Bereich lokalisiert, sodass auch in diesem Fall eine nähere Betrachtung des XANES-

Bereichs zweckmäßig erscheint. Hierzu sei aber angemerkt, dass besonders das Labor-Spektrum, in kleinerem Ausmaße aber auch das Synchrotron-Spektrum des Hbs aufgrund noch nicht optimaler Massenbelegungen starkes Rauschen aufweisen und die Auflösung dementsprechend eingeschränkt ist. In Graph. 40 sind die XANES- sowie Vorkantenbereiche der Labor- und Synchrotron-XAFS-Spektren im Detail gezeigt.



Graph. 40: Labor- und Synchrotron-XAFS-Spektren des humanen Hämoglobins im direkten Vergleich des XANES-Bereiches – Die Spektren sind normiert ($A_{\text{nor.}}$) sowie unversetzt dargestellt, a) XANES-Bereich der Labor-Spektren des FeTPP(Cl) (rot) und humanen Hämoglobins (rotbraun) im Vergleich, b) XANES-Bereich der Synchrotron-Spektren des FeTPP(Cl) (rot) und humanen Hämoglobins (rotbraun) im Vergleich, c) Vorkantenbereich der Labor-Spektren des Modellsystems und Hbs im Vergleich (Farbgebung wie bei a)), d) Vorkantenbereich der Synchrotron-Spektren des Modellsystems und Hbs im Vergleich (Farbgebung analog zu b)).

In beiden Spektren sind zunächst leichte Unterschiede der *white line* des Hb zum FeTPP(Cl) zu erkennen, während aber die Lagen der Kanten zueinander nahezu identisch sind. Im Synchrotron-Spektrum, allerdings nicht im Labor-Spektrum (Grund S/N-Verhältnis, vgl. PRAETZ 2018 [30]) ist zusätzlich die Vorkante des Proteins gut zu erkennen. Dabei fällt zunächst auf, dass die Vorkante im Vergleich zu der des FeTPP(Cl) schwächer herausgebildet sowie gleichzeitig auch enger mit der Kante verknüpft ist. Zur Erklärung muss auf die Struktur des Häms im Hämoglobin zurückgegriffen werden, wie sie in Kap. 2.6.3 dargestellt wurde. Im Desoxy-Hb würde analog zu den Modellporphyrinen eine genähert quadratisch-pyramidale Struktur des Komplexes erwartet werden. Wie allerdings bei den organischen Reinstoffen bereits gezeigt und auch hier erneut für das FeTPP(Cl) (und FeOEP(Cl)) gut sichtbar, führt eine solche

Koordination allerdings zu einer bereits stärker ausgebildeten Vorkante (Grund: Aufhebung der Inversionssymmetrie). Da nun die Vorkante des Hb aber eindeutig schwach ausgebildet ist, lässt dies den Schluss zu, dass es sich hier nur um E2-Übergänge der 1s-Elektronen in 3d-Zustände handelt und demnach eine oktaedrische Koordination vorliegen muss. Somit kann es sich nur um bereits oxygeniertes Hb(Oxy-Hb), in welcher der Sauerstoff die sechste Koordinationsstelle einnimmt, handeln oder aber ggf. auch um zusätzlich oxidiertes Hb, sprich Met-Hb wie es auch im Rahmen von Dyshämoglobinämien bzw. Methämoglobinämien (z.B. durch Intoxikation) in der Theorie besprochen wurde (vgl. Kap. 2.6.3). Diese Met-Hb-These wird dadurch gestützt, dass in Labor- und Synchrotron-Spektren die Kantenlage sowie im Synchrotron-Spektrum das Centroid der Vorkante des Proteins mit den Lagen des FeTPP(Cl) identisch sind. Läge das Eisen in der Realprobe als Fe(II) vor, wären auch für das Hämoglobin Verschiebungen der Vorkante und Kante zu etwas geringeren Energien (vgl. VAN BOCKHOVEN et al. 2016 [24] und D'ANGELO et al. 2008 [244]) zu beobachten. Demnach liegt das Eisen in der Probe analog zum FeTPP(Cl) als Fe(III) vor, was bedeutet, dass es sich um eine Met-Hämoglobin-Spezies handeln muss. Die Nähe der Vorkante zur Kante bzw. deren gering ausgeprägte Trennung kann auch hier einen Hinweis auf den LS-Zustand des oktaedrisch koordinierten Fe(III) im Met-Hb geben. Das Vorliegen des Hämoglobins als Met-Hb steht im Einklang mit den Herstellerangaben zur Probe (vgl. [186]) und kann leicht mit theoretischen Überlegungen erklärt werden. So ist zwar auch das Häm im isolierten Hämoglobin durch die Proteinstruktur weiterhin vor besonders schneller Oxidation zum Fe(III) weitgehend geschützt, allerdings fehlt das ansonsten in physiologischer Umgebung zum zusätzlichen Schutz vorhandene Enzym Met-Hb-Reduktase (vgl. Kap. 2.6.3), welches wenn auch in geringem Maßstab gebildetes Met-Hb stets wieder zum Hb reduziert. Durch den stetigen Luftkontakt (die Probe wurde zwar nach dem Öffnen unter Schutzgas aufbewahrt, allerdings scheint Met-Hb bereits herstellungs- bzw. gewinnungsbedingt zu großen Anteilen vorzuliegen) und das Fehlen dieses zweiten Schutzmechanismus erscheint die Bildung des Met-Hb, welches im Synchrotron zweifelsfrei aber auch im Labor-Spektrum bereits gut sichtbar (Kantenlage) nachgewiesen werden konnte, plausibel. Angemerkt sei, dass ggf. durch ein *Pellet* mit größerer Probeneinwaage auch die Vorkantenstruktur (durch Verbesserung des S/N-Verhältnisses) im Labor-XAFS-Spektrum noch sichtbar gemacht werden kann.

4.2.11 Fazit zu den Eisenkomplexen mit organischen Liganden

Für ein an dieser Stelle zunächst im Überblick präsentiertes Fazit zu den Eisenkomplexen mit organischen Liganden in der Labor-XAFS-Spektroskopie sollen folgende Aspekte genannt werden.

Für die ausgewählten Komplexe konnten in nahezu allen Fällen erfolgreich Synthesemethoden gefunden und bzw. oder entwickelt werden, die auf die Anforderungen dieser Arbeit in Form von möglichst hoher Reinheit, großen Produktmengen sowie Einfachheit der Durchführung angepasst sind. Ausnahmen stellen nur die Synthesen des FeP(Cl), da die genutzte Methode der 1. Stufe zu geringe Porphinausbeuten lieferte, und des FeTFcP(Cl) dar. Für beide Produkte müsste für zukünftige Untersuchungen ggf. auf andere Darstellungsmethoden ausgewichen werden. Alle dargestellten Verbindungen konnten erfolgreich den für die XAFS-Untersuchungen zwingend erforderlichen umfassenden Charakterisierungen unterzogen werden. Hierbei konnte für die potentiell empfindlicheren Eisen(II)-Systeme in Langzeitexperimenten gezeigt werden, dass bei einer optimalen Lagerung (unter Schutzgas) und nur für die XAFS-Messungen kurzen Zeiträumen an der Luft nur geringe und somit für die Labor-XAFS kaum zu detektierende Veränderungen der beiden Koordinationsverbindungen zu erwarten sind. Allerdings konnte auch nachgewiesen werden, dass die deprotonierte Spezies aufgrund der tendenziell geringeren Partikelgrößen empfindlicher gegenüber Oxidationsprozessen zu sein scheint als das protonierte Pendant.

Die dargestellten Reinstoffe konnten mit Ausnahme des Hämins alle nach Präparation mittels *Pellet*-Methode oder im Falle der Ferrocene (hoher Eisengehalt) auch mittels Klebefilm am Labor-XAFS-Spektrometer gemessen werden. Dabei zeigte sich, dass sich die gewählten drei Klassen der Eisenkomplexe mit organischen Liganden gut und deutlich anhand der Spektren voneinander unterscheiden lassen. Für die Eisen(II)-bzimpy-Systeme sowie die Eisen(III)-Porphyrine waren anhand der XANES-Bereiche der Labor-XAFS-Spektren auch Unterscheidungen bzw. Zuordnungen der (formalen) Oxidationsstufen des Eisens, der Koordinationspolyeder sowie der Spin-Zustände möglich, wenn allerdings auch oftmals genauere Unterscheidungen sehr ähnlicher Spezies die Grenzen des Labor-Aufbaus überschritten (s. z.B. Vorkantenerunterschiede der Eisen(III)-meso-Porphyrine).

Eine Messung der Komplexe nach Präparation mittels Polymer-Methode war noch nicht möglich, da im Zeitrahmen der Arbeit keine Systeme mit den erforderlichen sehr hohen Massenbelegungen hergestellt werden konnten. Allerdings konnte in ersten Testansätzen gezeigt werden, dass sowohl Eisen(III)-Porphyrine als auch die beiden Eisen(II)-bzimpy-Verbindungen prinzipiell in die Lackmatrix eingebracht werden können. Hier müssen aber noch weitere und vor allem systematischere Untersuchungen vorgenommen werden, wenn aber die theoretisch nötigen hohen Massenbelegungen die Eignung dieser Methode in Frage stellen lassen.

Erste Modellmischungen für die quantitativen Labor-XAFS-Analysen der Eisenkomplexe konnten zwar angesetzt, allerdings noch nicht mittels Linearkombination untersucht oder in

manchen Fällen gar erfolgreich gemessen werden. Erste Untersuchungen eines Roh-Eisen(III)-Porphyrins, sprich Fe_2O_3 haltigen Produktes, konnten allerdings zumindest zeigen, dass eine qualitative Analyse solcher einfachen Mischungen bereits möglich ist. Dies allerdings nur, wenn der Unterschied zwischen den Spektren der Mischungskomponenten groß ist. So konnten z.B. Mischungen der beiden Eisen-bzimpy-Komplexe, obwohl sich die Spektren der Reinsubstanzen bereits an einigen Punkten unterscheiden lassen, weder quantitativ noch qualitativ erfasst werden.

Die Realprobe des humanen Hämoglobins konnte als *Pellet* bereits mit Erfolg am Labor-Aufbau gemessen werden. Dabei ließ die erhaltene, noch nicht optimale Spektrenqualität bereits die eindeutige Identifizierung des Hbs bzw. der Häm-Gruppe als Porphyrin-System zu und gab ferner anhand der Kantenlage auch erste Hinweise auf das eigentliche Vorliegen von Fe(III), also Met-Hb. Die Vorkante, die im vergleichenden Synchrotron-XAFS-Spektrum auch Hinweise zur Koordination, Oxidationsstufe und Spin-Zustand lieferte, konnte im Labor-Spektrum noch nicht aufgelöst werden.

5 Fazit und Ausblick

Nachdem nun in den vorherigen Kapiteln die im Rahmen dieser Arbeit angewendeten Arbeitsschritte und daraus erhaltenen Ergebnisse umfassend orientiert an einer weitgehend strikten Trennung in die Teilbereiche der anorganischen Eisenverbindungen sowie Eisenkomplexe mit organischen Liganden dargestellt worden sind, erscheint für ein umfassendes und zusammenfassendes Fazit eine Vereinigung beider Teilbereiche unter den übergeordneten Zielen der Arbeit zweckmäßig. Diese im Rahmen dieser Arbeit hauptsächlich bearbeiteten Ziele bestanden zum ersten in einer Erstellung einer umfangreichen Spektrenbibliothek aus gezielt gewählten anorganischen und organischen Reinsubstanzen sowie einfachen Mischungen und einer Beurteilung des analytischen Informationsgehalts der erhaltenen Spektren. Diese sollten dann als Grundlage für qualitative sowie quantitative Untersuchungen von Realproben dienen, sodass vor allem die Reinsubstanzen die Funktionen von Labor-XAFS-Referenzmaterialien erfüllen sollten und demnach umfassend hinsichtlich der für die XAFS-Spektroskopie relevanten Eigenschaften charakterisiert werden mussten und im optimalen Fall möglichst hohe Reinheit aufweisen sollten. Parallel war es das Ziel mit den so erhaltenen Ergebnissen auch erste Realproben sowohl qualitativ als auch ggf. quantitativ zu untersuchen und stets mit Ergebnissen anderer Speziationstechniken wie Synchrotron-XAFS-Spektroskopie (bei niedriger Auflösung), XRD und ausgewählt MÖBBAUER-Spektroskopie zu vergleichen. Um auch hier zunächst möglichst einfache Systeme betrachten zu können, sollten die Realproben ebenfalls möglichst hohe Reinheit bzw. durch Charakterisierungen genau bekannte Eigenschaften aufweisen. Ferner sollten anhand der Reinstoffe bzw. Referenzsubstanzen weiterführende Untersuchungen zu Einflüssen unterschiedlicher Probenparameter wie Partikelgröße, Matrixzusammensetzung, Massenbelegung und Homogenität durchgeführt werden. An dieser Stelle besteht ein direkter Zusammenhang mit den ebenfalls im Rahmen dieser Arbeit im Fokus stehenden drei Referenzmaterial- und Probenpräparationstechniken der primär von SCHLESIGER 2019 [27] und PRAETZ 2018 [30] behandelten Klebefilm-Methode und *Pellet*-Methode sowie der hier zusätzlich betrachteten Polymer-Methode auf Basis UV-strahlenhärtender Lackmatrices.

Als Reinsubstanzen wurden im Teilbereich der anorganischen Eisenverbindungen die oxidisch-hydroxidischen Verbindungen Eisen(III)-oxid (Mikro- und Nanopartikel), Eisen(III)-oxidhydroxid und Eisen(II, III)-oxid (Mikro- und Nanopartikel), die sulfidischen Spezies Eisen(II)-sulfid und Eisen(II)-disulfid sowie das elementare Eisen als Eisenpulver gewählt. Ebenfalls sollte auch ein Eisen(II)-orthosilicat berücksichtigt werden, welches allerdings nicht direkt erworben oder im Rahmen der Arbeit synthetisiert werden konnte. Die in allen Fällen direkt erworbenen Stoffe konnten erfolgreich hinsichtlich Element- und Speziesgehalte umfassend und auf die XAFS-Spektroskopie bezogen analysiert werden. Hierbei erwiesen sich die

meisten Verbindungen als ausreichend rein, um als Referenzmaterialien in der Labor-XAFS dienen zu können. Als einzige im geringen Ausmaß zu erwähnende Ausnahme können die Eisen(II, III)-oxid Mikropartikel genannt werden, für welche im Einklang mit den Herstellerangaben nur eine Reinheit von $\omega_{\text{rel}}(\text{Fe}_3\text{O}_4) \approx 95\%$ bei deutlich vorhandenem Aluminium- und Mangangehalt ($\omega \approx 2000 - 3000 \text{ mg/kg}$) bestimmt wurde. Hier könnte für zukünftige Untersuchungen unter Umständen die Verwendung von Fe_3O_4 Mikropartikeln höherer Reinheit sinnvoll sein, um Spektrenbeeinflussung durch Neben-/ Spurenbestandteile in ähnlich abgesicherter Weise wie bei den anderen anorganischen Reinstoffen ausschließen zu können. Ebenfalls sei betont, dass sich im Rahmen der Charakterisierungen die Eisen(III)-oxid Mikropartikel als besonders geeignet erwiesen, an ihnen die später besprochenen Einflüsse von Probenparametern und Präparationsmethoden zu untersuchen. Allerdings musste diese Eignung gleichzeitig wieder etwas eingeschränkt werden, da sich die für die Untersuchung von Partikelgrößeneffekten dazugehörigen Eisen(III)-oxid Nanopartikel als andere Spezies, als $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ herausstellten. Somit war keine Speziesvergleichbarkeit zwischen den beiden Proben gegeben, die allerdings zur systematischen Beobachtung von Veränderungen der Spektren bei variabler Partikelgröße zwingend notwendig gewesen wäre. Demnach musste für diese Untersuchungen auf das Eisen(II, III)-oxid-System ausgewichen werden, wobei sich bei diesem sowohl im Labor als auch im vergleichenden Synchrotron-XAFS-Spektrum keine deutlich auf die Partikelgrößen zurückzuführenden Einflüsse beobachten ließen. Dies kann entweder auf die Grenzen der Auflösungen des Labor-Aufbaus (sowie des Synchrotron-Aufbaus bei gezielt zur besseren Vergleichbarkeit genutzten geringeren Auflösung) hinweisen oder aber auch auf die in den Proben vorliegenden breiten Partikelgrößenverteilungen zurückgeführt werden. So ist davon auszugehen, dass für eine systematischere Untersuchung und somit abgesicherte Aussage zum Partikelgrößeneinfluss eine größere Anzahl an verschiedenen Partikelgrößenklassen sowie genauer bekannte und schmalere Verteilungen (praktisch genau definierte Partikelgrößenklassen; detailliertere Analysen der Klassen mittels REM, TEM oder auch Laserbeugung) notwendig sind. Hierzu könnte z.B. auf Techniken der Nanopartikelsynthese zurückgegriffen werden, mit denen durch Variation der Reaktionsbedingungen (z.B. Reaktionszeit) gezielt bestimmte Partikelgrößen bzw. Partikelgrößenverteilungen einer Substanz erhalten werden können. Im Teilbereich der Eisenkomplexe mit organischen Liganden wurden die Eisen(III)-meso-Porphyrine $\text{FeTPP}(\text{Cl})$, $\text{FeTCIPP}(\text{Cl})$, $\text{FeTMePP}(\text{Cl})$, $\text{FeTMxPP}(\text{Cl})$ und $\text{FeTCPP}(\text{Cl})$, die Eisen(III)- β -Porphyrine $\text{FeOEP}(\text{Cl})$ und $\text{FePPIX}(\text{Cl})$ (Häm), die Eisen(II)-bzimpy-Komplexe $[\text{Fe}(\text{bzimpy})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 0,25 \text{ H}_2\text{O}$ und $[\text{Fe}(\text{bzimpy}_{-1\text{H}})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ sowie das Ferrocen (direkt erworben) und dessen Derivate 1-Acetylferrocen, 1-Formylferrocen und meso-Tetraferrocenylporphyrin (TFcP) ausgewählt. Für diese konnten in allen Fällen geeignete Synthesemethoden gefunden und entwickelt werden, die den Anforderungen der Verwendung als Labor-XAFS-Referenzmaterialien hinsichtlich Produktreinheit, Produktausbeute sowie auch Einfachheit der

Durchführung (um in kurzer Zeit große Produktmengen für die zahlreichen Untersuchungen zu erhalten) entsprachen. Ein ebenfalls geplantes Eisen(III)-Porphin des Typs FeP(Cl), mit welchem der ungestörte Einfluss des Porphyrinringsystems am Labor-XAFS hätte untersucht werden können, konnte im Rahmen der Arbeit nicht dargestellt werden, da die in Analogie zu den anderen Porphyrinen zur Synthese der Vorstufe genutzte ADLER-Synthese-Variante zu geringe Porphinausbeuten zeigte. Hier ist also das zukünftige Ausweichen auf effizientere, aber auch komplexere alternative Syntheserouten notwendig. Die dargestellten Syntheseprodukte konnten in allen Fällen bis auf das TFcP umfassend charakterisiert und abgesichert als ausreichend reine Zielverbindungen identifiziert werden (für das TFcP sind ggf. weitere Analysen erforderlich), wenn auch teilweise die Syntheseprodukte noch Reste an Lösungsmitteln oder auch breitere Solvat- bzw. Kristallwassergehalte aufwiesen. Besonders im Falle des FeTPP(Cl), welches im Einklang mit der Literatur auch in dieser Arbeit als das zentrale Modell-Eisen(III)-Porphyrin genutzt worden ist, wurde auf besonders ausgeprägte Reinheit Wert gelegt, sodass die Vorstufe des Produktes, das TPP vor der Metallierung einer zusätzlichen Aufreinigung zur Entfernung des Nebenproduktes Chlorin (TPC) unterzogen wurde. Dieses konnte zwar auch bei ausgewählten anderen Porphyrinen ausgetestet werden, ist allerdings nicht explizit auf die jeweiligen Verbindungen angepasst oder im großen Maßstab an diesen durchgeführt worden. Die jeweiligen Eisen(III)-Komplexe für die XAFS-Spektroskopie wurden hier direkt aus den Roh-Porphyrinen erhalten.

Als anorganische Realproben wurden ein Hämatit, ein Goethit, zwei Magnetite (Einkristalle und eine polykristalline Masse), ein Pyrrhotin, ein Pyrit sowie Olivin ausgewählt. Diese konnten nach vorheriger Präparation (Zerkleinerung) erfolgreich umfassend charakterisiert und identifiziert werden, wobei sich in den meisten Fällen die Realproben wie erzielt als verhältnismäßig rein und somit für erste qualitative Labor-XAFS-Untersuchungen optimal zeigten. Der polykristalline Magnetit (Magnetit aus Mexiko) erwies sich hingegen als bereits komplexere Probe in Form eines Gemisches aus Hämatit und Magnetit (vermutlich wegen Verwitterungen) und somit als geeignete Probe zum Austesten der quantitativen Labor-XAFS-Untersuchungen. Der gewählte Olivin wies hingegen die Problematik eines eher geringen Eisengehalts auf, wenn auch für diese Probe die Charakterisierungen aufgrund einer nicht durchgeführten nasschemischen ICP-OES-Analyse noch nicht vollständig sind. Allerdings muss bei dieser Probe ohnehin angemerkt werden, dass noch keine dazugehörige Rein- bzw. Referenzverbindung in Form des $\text{Fe}_2[\text{SiO}_4]$ vorliegt. Bereits an dieser Stelle kann also gesagt werden, dass genauere Untersuchungen silicatischer Eisenverbindungen am Labor-XAFS auch nach dieser Arbeit noch weiterhin ausstehen. Die Realprobe der Eisenkomplexe mit organischen Liganden war das humane Hämoglobin (als lyophilisiertes Pulver). Auch dieses wurde mit Erfolg detailliert charakterisiert, wobei allerdings zusätzlich der Fokus speziell auf bio- bzw. proteanalytische

Methoden gelegt werden musste. Hierbei erwies sich auch das Hämoglobin, wie erzielt, als ausreichend reine Probe (elektrophoretisch rein).

In den Präparationen der Reinstoffe (zu den fertigen Referenzmaterialien) und Proben erwies sich für die anorganischen Verbindungen die Klebefilm-Methode zumeist als am geeignetsten, da hier entweder direkt oder aber durch einfache Stapelung leicht die für die XAFS-Spektroskopie erforderlichen optimalen Massenbelegungen erreicht werden konnten. Nur im Falle einiger nanopartikulärer Stoffe (Fe_2O_3 und Fe_3O_4 Nanopartikel) und bei sehr geringen Eisengehalten (Olivin) musste auf die *Pellet*-Methode mit Bindemittelzusatz zurückgegriffen werden, wodurch aber ebenfalls mit Erfolg gut messbare Systeme erhalten werden konnten. Angemerkt sei, dass die Klebefilm-Methode allerdings in vielen Fällen zu Proben mit höheren Inhomogenitäten (in der Massenbelegung) geführt hat (durch Agglomerationen aber auch durch das manuelle Auftragen mit einem Pinsel), was bei der *Pellet*-Methode oftmals bereits deutlich verbessert war. Dennoch muss bedacht werden, dass bei den anorganischen Verbindungen stets der Eintrag des Bindemittels und somit das Erzeugen eines Reinstoff-Bindemittel-Gemisches zum Pressen der Tabletten erforderlich war (komplexere Abschätzungen der Massenbelegungen nötig, zusätzliche Matrixeinflüsse), wohingegen das einfache Auftragen der Proben auf Klebefilm mit Ausnahme des Trägermaterials praktisch Reinstoffspektren liefert. Außerdem werden durch das kontinuierliche Bewegen der Probe während der Messungen (vgl. SCHLESIGER 2019 [27], PRAETZ 2018 [30]) einige der Inhomogenitätseinflüsse (aber nicht alle) auf die Spektren ohnehin ausgeglichen, sodass prinzipiell die absolute erreichte Massenbelegung das wichtigere Kriterium ist. Ferner hebt sich die Klebefilm-Methode durch ihre einfache und schnelle Durchführung hervor. Für die Eisenkomplexe mit organischen Liganden ließ sich die Klebefilm-Methode aber nur für die Ferrocene, also Proben mit hohem Eisenanteil erfolgreich anwenden. Die übrigen Reinstoff- und Probensysteme wurden nach der *Pellet*-Methode präpariert, wobei allerdings im Gegensatz zu den anorganischen Verbindungen ohne Zusatz von Bindemitteln gearbeitet werden konnte und somit der Idealfall reiner Proben-*Pellets* (keine weiteren Matrixeffekte, hohe Homogenität) erhalten wurde. Die parallel in dieser Arbeit getestete Polymer-Methode auf Basis UV-strahlenhärtender Lackmatrices erwies sich sowohl im anorganischen als auch organischen Teilbereich als problematisch hinsichtlich der Annäherung an die optimalen Massenbelegungen und somit das Auflösen genauerer Feinstrukturen in den Spektren, da hier stets die jeweilige Probe in verdünnter Form vorliegt. Einzig für die Fe_2O_3 Mikropartikel (mit Einschränkung auch für die Fe_3O_4 Mikropartikel) konnten Lacksysteme hergestellt werden, die bereits am Labor-XAFS-Spektrometer mit den Klebefilm- oder *Pellet*-Proben vergleichbare bzw. potentiell vergleichbare Spektren lieferten. Grundsätzlich sind die Probleme hier in den aktuell maximal erreichbaren Füllstoffkonzentrationen (selbst bei Stapelung der präparierten Schichten sind die erforderlichen optimalen Massenbelegungen

kaum zu erreichen), der Verformung des Substrates bei Applikation dicker Schichten als Multischichtsystem (vgl. GOTTSCHALK 2016 [31]) sowie der Tatsache, dass theoretisch zum Erreichen der gewünschten Füllstoffkonzentrationen und hohen Homogenitäten für jede Substanz eine spezifische Vorschrift entwickelt werden muss (die Anwendung als potentielle Präparationsmethode für Realproben ist deshalb auch in Frage zu stellen), zu sehen. Dies wurde im Rahmen der Arbeit u.a. durch die Problematiken von starken Trends in den Schichtdicken (s. Untersuchung des Konzentrationseinflusses) oder aber auch hohen Inhomogenitäten und von der Zielkonzentration abweichenden Speziesmassenanteilen bei den dargestellten Eisensulfid-Lacksystemen deutlich. Die Eisen(II)-sulfide ließen sich aufgrund ihrer trotz des vorherigen Zermörserns immer noch anteilig vorhandenen hohen Partikelgrößen allerdings auch auf Klebefilm nur relativ inhomogen präparieren. Hier ist also für zukünftige Untersuchungen unabhängig von der Präparationstechnik eine effektivere Zerkleinerung z.B. in einer Kugelmühle (unter Schutzgas) nötig. Allerdings sei dennoch betont, dass im Falle der Fe_2O_3 Mikropartikel mit der Polymer-Methode eine sehr hohe Homogenität erhalten wurde. Von einer solchen ist nach den ersten Tests auch bei den Eisenkomplexen mit organischen Liganden auszugehen, da diese sich sogar (partiell) in der Lackmatrix lösten. Bei den organischen Verbindungen ist aber wiederum die Problematik des Erreichens der benötigten Massenbelegungen, die aufgrund des geringen Eisenanteils zwangsläufig deutlich höher als die der anorganischen Stoffe sind, noch ausgeprägter vorhanden.

Die erhaltenen Labor-XAFS-Spektren der anorganischen und organischen Eisenverbindungen zeigten im Vergleich zu den Synchrotron-XAFS-Spektren (bei niedriger Auflösung) die jeweils substanzspezifischen XANES- und EXAFS-Strukturen. Anhand dessen ließen sich die Verbindungen zunächst gut voneinander unterscheiden und es konnten z.B. auf Basis der Vorkanten- und Kantenstrukturen sowie deren Lagen Rückschlüsse auf die Oxidationsstufen des Eisens (Unterscheidung von +II und +III), dessen Koordination und teilweise auch dessen Spin-Zustand erhalten werden. Allerdings zeigten sich bei Unterscheidung einander sehr ähnlicher Verbindungen und somit z.B. kleinerer Unterschiede und feinerer Strukturen der Vorkanten und Kanten die aktuellen Grenzen des Labor-Aufbaus. So waren u.a. die Eisen(III)-meso-Porphyrine untereinander nicht bzw. nur angedeutet zu unterscheiden, während allerdings das untersuchte Eisen(III)- β -Porphyrin FeOEP(Cl) bereits sehr gut von den meso-Spezies differenziert werden konnte. Aus diesem Grunde wäre wie bereits erwähnt die Untersuchung der nicht substituierten Stammverbindung in Form des FeP(Cl) für zukünftige Untersuchungen als weitere Ergänzung von Interesse. Im Falle der Ferrocene galt hinsichtlich der Unterscheidbarkeit ähnliches, wobei hier zusätzlich in den Labor-XAFS-Spektren die eigentlich zu erwartenden Vorkanten nicht aufgelöst waren. Dies kann aber auf die eher problematische Präparation (Klebefilmstreifen wiesen hier teilweise durch Agglomerate hohe Inhomogenität auf)

zurückgeführt werden und könnte ggf. durch die Anwendung der *Pellet*-Methode verbessert werden. Ebenfalls sei relativierend hinsichtlich der Reinstoffspektren und so erstellten Spektrenbibliothek angemerkt, dass mit den gewählten anorganischen und organischen Eisenverbindungen noch nicht alle möglichen Kombinationen von Oxidationsstufen und Koordinationspolyedern erfasst werden konnten. So stehen vor allem noch Untersuchungen von Fe(II) und Fe(III) in ausschließlich oder annähernd reiner tetraedrischer Koordination aus. Diese wären aufgrund der zu erwartenden besonders ausgeprägten Vorkanten (E1-Übergänge) von großem Interesse und könnten die Spektrenbibliothek sowie die Aussagekraft zu Strukturinformationen der Labor-XAFS-Spektren sinnvoll ergänzen. Als möglicher Reinstoff für eine solche Untersuchung könnte im Einklang mit WILKE et al. 2001 [207] z.B. das Eisen(III)-phosphat (FePO_4) und als dazugehörige mineralische Realprobe der Strengit ($\text{FePO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$) [245] genutzt werden. Hierbei muss allerdings für den Reinstoff die korrekte Modifikation des Eisenphosphates vorliegen, da nur in der Quarz ähnlichen sowie annähernd auch der monoklinen Modifikation für das Fe(III) eine Koordination von CN = 4 mit tetraedrischem Polyeder vorliegt [246].

Aufgrund der bereits hohen Qualität der Reinstoffspektren konnten die anorganischen und organischen Realproben erfolgreich qualitativ (im Vergleich zu den Aussagen anderer Speziationmethoden) untersucht und im Rahmen dessen mithilfe des Vergleichs der Probenspektren mit den Reinstoffspektren identifiziert werden. Dies traf auch auf das humane Hämoglobin zu, welches trotz der noch nicht optimal gewählten Probenmenge (schlechtere Auflösung im Labor-Spektrum, S/N-Verhältnis) auch im Labor-XAFS-Spektrum bereits als Met-Hämoglobin (sprich Eisen(III)-Porphyrin-System mit oktaedrischer Koordination des Fe) identifiziert werden konnte. Ebenfalls gelang auf Basis der Untersuchung eines zum Vergleich angesetzten Modellmischungssystems aus den Fe_2O_3 und Fe_3O_4 Mikropartikeln die quantitative Untersuchung des mexikanischen Magnetits bzw. Magnetit-Hämatit-Gemisches in Form einer Verhältnisquantifizierung der Spezies durch Linearkombination der Reinstoffspektren. Grundsätzlich muss aber angemerkt werden, dass im Rahmen der weiteren Untersuchungen und Optimierungen der Verhältnisquantifizierungen noch weitere Modellsysteme berücksichtigt werden müssen. So konnten das ebenfalls erstellte Fe_2O_3 - FeS_2 -System aufgrund eines systematischen Fehlers (nachträgliche Oxidation des FeS_2) und das $\text{FeTCIPP}(\text{Cl})$ - Fe_2O_3 -System aufgrund einer Präparationsproblematik noch nicht untersucht werden. Allerdings konnten bei der Betrachtung der Modellmischung der beiden Eisen(II)-bzipy-Verbindungen die aktuellen Grenzen der Labor-XAFS-Quantifizierung gefunden werden, da sich hier keine Linearkombination aus den beiden Reinstoffspektren durchführen ließ. Ebenfalls konnte anhand eines Lacksystems der Fe_2O_3 Mikropartikel bei konstantem Füllstoffanteil allerdings variabler Schichtdicke die Linearität (innerhalb des gewählten Bereiches) der Speziesmassenbelegung

nachgewiesen werden, sodass auch hiermit die Grundlage einer Quantifizierung einer Eisenspezies (in leichter Matrix) auf Basis einer externen Kalibration gegeben ist. Ergänzend hierzu sollte auch die in dieser Arbeit fehlgeschlagene konzentrationsabhängige Untersuchung wiederholt werden, um auch den konzentrationsabhängigen Teil der Massenbelegung (Q resultiert bei den Polymer-Proben aus der Schichtdicke d sowie dem Füllstoffanteil ω) erfassen zu können und im idealen Fall einen insgesamt für die Massenbelegung Q vorliegenden linearen Verlauf zu bekommen. In diesem Teilgebiet der Quantifizierung auf Basis externer Kalibration, sprich einer Quantifizierung, die über einfache Verhältnisbestimmungen hinausgeht und durch die Verwendung nicht normierten Spektren indirekt auch das Vorliegen von Spezies anderer Elemente berücksichtigt, konnte sich die Polymer-Methode also deutlich bewähren, da es hier weniger um hohe Auflösungen von Feinstrukturen geht. Demnach könnten die polymeren Referenzmaterialien also als Standards für die quantitative Analyse einer Eisenspezies in einer ansonsten eisenfreien Matrix (im Idealfall einer leichten organischen Matrix) genutzt werden. Sobald allerdings innerhalb einer solchen Matrix mehrere verschiedene Eisenverbindungen vorliegen, könnte eine solche Quantifizierung auflösungsbedingt wiederum an ihre (aktuellen) Grenzen gelangen. Parallel dazu eröffnet sich durch die bereits bewiesene lineare Abhängigkeit der Röntgenabsorption von der Schichtdicke eine weitere Möglichkeit bei ausreichender Eisenspezieskonzentration die Schichtdicke eines für andere Anwendungen (Referenzmaterialien in der SIMS, LA-ICP-MS, RFA etc.) präparierten Eisen-Lacksystems zu bestimmen. Diese Dicken werden zurzeit, wie auch in dieser Arbeit präsentiert, im Wesentlichen durch Lichtmikroskopie (oder Rasterelektronenmikroskopie) und somit im Endeffekt durch manuelles Ausmessen ermittelt. Dieses Vorgehen ist aber in vielerlei Hinsicht mit potentiellen systematischen Fehlern (einerseits durch den Experimentator, gleichzeitig aber auch durch die Auflösung bzw. Kontraste der Mikroskopie) behaftet, sodass hier ergänzende Analysetechniken von großem Vorteil wären und auch in aktuellen Arbeiten zur Thematik der polymeren Referenzmaterialien wie SCHUBERT 2019/ 2020 [247] gesucht und entwickelt werden. So wird in SCHUBERT 2019/ 2020 [247] u.a. ein Ansatz auf Basis photometrischer Messungen vorgestellt. In diesem wird den verschiedenen Füllstoff-Lackgemischen ein Farbstoff in konstanter Konzentration beigemischt und die Schichtdicke anschließend photometrisch (am Absorptionsmaximum des Farbstoffes) anhand einer externen Kalibration aus Farbstoff-Lack-Systemen konstanter Farbstoffkonzentration aber variabler Schichtdicke quantifiziert [247]. Hier besteht also eine direkte Analogie zu dem in dieser Arbeit vorgestellten schichtdickenabhängigen Experiment. Die Unterschiede liegen zum einen darin, dass bei der Röntgenabsorption kein in späteren Analysenverfahren ggf. störender Farbstoffzusatz erfolgt, sondern die Absorptionseigenschaften des eigentlichen Füllstoffes selber ausgenutzt werden. Dafür wäre allerdings für jedes dargestellte Füllstoffsystem (für jede Spezies und für jede Spezieskonzentration) eine eigenständige Schichtdickenkalibration erforderlich, was in der photometrischen Methode durch das

Hinzufügen eines stets identischen Farbstoffes in immer gleicher Konzentration weitgehend (Matrixeffekte des Füllstoffes auf die Absorptionseigenschaften des Farbstoffes oder gar Interferenzen sind auch hier möglich) umgangen werden kann. Zum anderen liegen die Unterschiede in den zugänglichen Bereichen der Schichtdicken und Füllstoffkonzentrationen. So bietet die UV-Vis-basierte Methode die Möglichkeit vor allem auch sehr dünne Schichten bestimmen zu können [247], was im Labor-XAFS-Experiment durch die minimal nötigen Massenbelegungen stärker limitiert ist. Außerdem ist die XAFS-Spektroskopie wie bereits erwähnt von relativ hohen Füllstoffkonzentrationen abhängig, was bei der Photometrie durch den Farbstoff nicht der Fall ist. Hier sind sogar möglichst geringe Füllstoffkonzentrationen von Vorteil, da so störende Streueffekte minimiert sind.

Literaturverzeichnis

- [1] E. Kornemann, *Römische Geschichte II*, Kröner, Stuttgart **1977**.
- [2] L. Schorn-Schütte, *Die Reformation - Vorgeschichte, Verlauf, Wirkung*, C. H. Beck, München **2000**.
- [3] U. Sautter, *Geschichte der Vereinigten Staaten von Amerika*, Kröner, Stuttgart **2006**.
- [4] H.-U. Thamer, *Die Französische Revolution*, C. H: Beck, München **2006**.
- [5] U. Sautter, *Deutsche Geschichte seit 1815: Daten, Fakten, Dokumente - Band 1*, A. Francke UTB, Tübingen **2004**.
- [6] D. Meschede, *Gerthsen - Physik*, Springer, Berlin Heidelberg **2010**.
- [7] K. Cammann (Hrsg.), *Instrumentelle Analytische Chemie - Verfahren, Anwendungen und Qualitätssicherung*, Spektrum, Heidelberg **2010**.
- [8] D. A. Skoog und J. J. Leary, *Instrumentelle Analytik: Grundlagen - Geräte - Anwendungen*, Springer, Berlin Heidelberg **1996**.
- [9] L. Spieß, G. Teichert, R. Schwarzer, H. Behnken und C. Genzel, *Moderne Röntgenbeugung - Röntgendiffraktometrie für Materialwissenschaftler, Physiker und Chemiker*, Vieweg + Teubner, Wiesbaden **2009**.
- [10] C. Zink et al., *Pschyrembel - Klinisches Wörterbuch*, de Gruyter, Berlin **1990**.
- [11] P. Rosen, B. Il, F. J., R. M. Barkin, G. R. Braen, R. H. Dailey und R. C. Levy (Hrsg.), *Emergency Medicine Vol. 1 - concepts and clinical practice*, Mosby, St. Louis **1988**.
- [12] J. E. Tintinalli, J. S. Stapczynski, O. J. Ma, D. M. Yealy, G. D. Meckler und D. M. Cline, *Tintinalli's Emergency Medicine - A Comprehensive Study Guide*, McGraw-Hill Education, New York City **2016**.
- [13] N. Wülker (Hrsg.), *Taschenlehrbuch - Orthopädie und Unfallchirurgie*, Thieme, Stuttgart **2005**.
- [14] A. Weigert, H. J. Wendker und L. Wisotzki, *Astronomie und Astrophysik - Ein Grundkurs*, Wiley-VCH, Weinheim **2010**.

- [15] J. Bennett, M. Donahue, N. Schneider und M. Voit, *Astronomie - Die kosmische Perspektive*, Pearson, München **2010**.
- [16] A. C. Fabian, A. Zoghbi, R. R. Ross, P. Uttley, L. C. Gallo, W. N. Brandt, A. J. Blustin, T. Boller, M. D. Caballero-Garcia, J. Larsson, J. M. Miller, G. Miniutti, G. Ponti, R. C. Reis, C. S. Reynolds, Y. Tanaka und A. J. Young, *Broad line emission from iron K- and L-shell transitions in the active galaxy 1H 0707-495*, *Nature* **459**, pp. 540-542, **2009**.
- [17] A. Celotti, J. C. Miller und D. W. Sciama, *Astrophysical evidence for the existence of black holes*, *Class. Quantum Grav.* **16**, pp. A3-A21, **1999**.
- [18] C. E. Schlemm II, R. D. Starr, G. C. Ho, K. E. Bechthold, S. A. Hamilton, J. D. Boldt, W. V. Boynton, W. Bradley, M. E. Fraeman, R. E. Gold, J. O. Goldtsen, J. R. Hayes, S. E. Jaskulek, E. Rossano, R. A. Rumpf, E. D. Schaefer, K. Strohhahn, R. G. Shelton, R. E. Thompson, J. I. Trombka, B. D. Williams, *The X-Ray Spectrometer on the MESSENGER Spacecraft*, *Space Sci. Rev.* **131**, pp. 393-415, **2007**.
- [19] R. Bès, T. Ahopelto, A.-P. Honkanen, S. Huotari, G. Leinders, J. Pakarinen und K. Kvashnina, *Laboratory-scale X-ray absorption spectroscopy approach for actinide research: experiment at the uranium L3-edge*, *J. Nucl. Mater.* **507**, pp. 50-53, **2018**.
- [20] G. T. Seidler, D. R. Mortensen, A. J. Remensnik, J. I. Pacold, N. A. Ball, N. Barry, M. Styczinski und O. R. Hoidn, *A Laboratory-based Hard X-ray Monochromator for High-Resolution X-ray Emission Spectroscopy and X-ray Absorption Near Edge Structure Measurements*, *Rev. Sci. Instrum.* **85**, p. 113906ff, **2014**.
- [21] Z. Németh, J. Szlachetko, É. G. Bajnóczi und G. Vankó, *Laboratory von Hámos X-ray spectroscopy for routine sample characterization*, *Rev. Sci. Instrum.* **87**, p. 103105ff, **2016**.
- [22] Sigray, *QuantumLeap-XAS Brochure*, Sigray, im Internet: www.sigray.com [Zugriff am 21. Oktober 2019].
- [23] G. Bunker, *Introduction to XAFS - A Practical Guide to X-ray Absorption Fine Structure Spectroscopy*, Cambridge University Press, Cambridge **2010**.
- [24] J. A. Van Bokhoven und C. Lamberti (Hrsg.), *X-Ray Absorption and X-Ray Emission Spectroscopy - Theory and Applications*, Wiley, West Sussex **2016**.

- [25] C. S. Schnorr und M. C. Ridgway (Hrsg.), *X-Ray Absorption Spectroscopy of Semiconductors*, Springer, Berlin Heidelberg **2015**.
- [26] J. Stöhr, *NEXAFS Spectroscopy*, Springer, Berlin Heidelberg **1992**.
- [27] C. P. Schlesiger, *Röntgenabsorptionsspektroskopie im Labor*, Dissertation, Technische Universität Berlin **2019**.
- [28] C. Schlesiger, L. Anklamm, H. Stiel, W. Malzer und B. Kanngießer, *XAFS spectroscopy by an X-ray tube based spectrometer using a novel type of HOPG mosaic crystal and optimized image processing*, *J. Anal. At. Spectrom.* **30**, pp. 1080-1085, **2015**.
- [29] M. Dimitrakopoulou, X. Huang, J. Kröhnert, D. Teschner, S. Praetz, C. Schlesiger, W. Malzer, C. Janke, E. Schwab, F. Rosowski, H. Kaiser, S. Schunk, R. Schlögl und A. Trunschke, *Insights into structure and dynamics of (Mn,Fe)O_x-promoted Rh nanoparticles*, *Faraday Discuss.* **208**, pp. 207-225, **2018**.
- [30] S. Praetz, *Analyse von chemischen Spezies in komplexeren Gemischen mittels Labor-XAFS*, Masterarbeit, Technische Universität Berlin **2018**.
- [31] C. M. Gottschalk, *Präparation und Charakterisierung oxidischer Eisenproben zur Verwendung als Referenzmaterial für die Röntgen-Nahkantenspektroskopie am Laboraufbau*, Masterarbeit, Leibniz Universität Hannover **2016**.
- [32] J. Henniges, *Synthese und Charakterisierung von Porphyrinsystemen zur Verwendung als Referenzmaterialien*, Bachelorarbeit, Leibniz Universität Hannover **2017**.
- [33] Y. Wang, *Eisenverbindungen als Referenzmaterialien für die Röntgenkantenspektroskopie*, Masterarbeit, Leibniz Universität Hannover **2017**.
- [34] A. F. Holleman und N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, de Gruyter, Berlin **2007**.
- [35] E. Riedel und C. Janiak, *Anorganische Chemie*, de Gruyter, Berlin **2007**.
- [36] M. Binnewies, M. Finze, M. Jäckel, P. Schmidt, H. Willner und G. Rayner-Canham, *Allgemeine und Anorganische Chemie*, Springer Spektrum, Berlin Heidelberg **2016**.
- [37] G. Markl, *Mineralien und Gesteine*, Spektrum, Heidelberg **2011**.
- [38] F. Neukirchen und G. Ries, *Die Welt der Rohstoffe - Lagerung, Förderung und wirtschaftliche Aspekte*, Springer Spektrum, Berlin Heidelberg **2014**.

- [39] M. Okrusch und S. Matthes, *Mineralogie - Eine Einführung in die spezielle Mineralogie, Petrologie und Lagerstättenkunde*, Springer Spektrum, Berlin Heidelberg **2014**.
- [40] K. M. Kadish, K. M. Smith und R. Guilard, Hrsg., *The Porphyrin Handbook, Vol. 1 - Synthesis and Organic Chemistry*, Academic Press, San Diego **2000**.
- [41] K. M. Kadish, K. M. Smith und R. Guilard, *The Porphyrin Handbook, Vol. 3 - Inorganic, Organometallic and Coordination Chemistry*, Academic Press, San Diego **2000**.
- [42] S. Runge, *Synthese, Reaktivität und Funktionalisierung alkylsubstituierter Porphyrine*, Dissertation, Freie Universität Berlin **2000**.
- [43] A. D. Adler, F. R. Longo, F. Kampas und J. Kim, *On the preparation of metalloporphyrins*, J. inorg. nucl. Chem. **32**, pp. 2443-2445, **1970**.
- [44] B. Strauß, W. Linert, V. Gutmann und R. F. Jameson, *Spin-Crossover Complexes in Solution, I. Substitutional Lability of [Fe(bzimpy)₂](ClO₄)₂*, Monatsh. Chem. **123**, pp. 537-546, **1992**.
- [45] B. Strauß, V. Gutmann und W. Linert, *Spin-Crossover Complexes in Solution, II Solvent Effects on the High Spin- Low Spin-Equilibrium of [Fe(bzimpy)₂](ClO₄)₂*, Monatsh. Chem. **124**, pp. 515-522, **1993**.
- [46] R. Boča, P. Baran, L. Dlháň, H. Fuess, W. Haase, F. Renz, W. Linert, I. Svoboda und R. Werner, *Crystal structure and spin crossover studies on bis(2,6-bis(benzimidazol-2-yl)pyridine) iron(II) perchlorate*, Inorg. Chim. Acta **260**, pp. 129-136, **1997**.
- [47] R. Boča, M. Boča, L. Dlháň, K. Falk, H. Fuess, W. Haase, R. Jarosciak, B. Papánková, F. Renz, M. Vrbová und R. Werner, *Strong Cooperativeness in the Mononuclear Iron(II) Derivative Exhibiting an Abrupt Spin Transition above 400 K*, Inorg. Chem. **40**, pp. 3025-3033, **2001**.
- [48] R. Boča, F. Renz, M. Boča, H. Fuess, W. Haase, G. Kickelbick, W. Linert und M. Vrbová-Schikora, *Tuning the spin crossover above room temperature: iron(II) complexes of substituted and deprotonated 2,6-bis(benzimidazol-2-yl)pyridine*, Inorg. Chem. Commun. **8**, pp. 227-230, **2005**.
- [49] N. Krauß, *Ausgedehnte π-Systeme auf Basis 1,1'-disubstituierter Ferrocene*, Dissertation, Leibniz Universität Hannover **2014**.

- [50] M. Vollmann und H. Butenschön, *Synthesis of a functionalized dialkynylferrocene for molecular electronics*, C. R. Chimie **8**, pp. 1282-1285, **2005**.
- [51] J. Ma, M. Vollmann, H. Menzel, S. Pohle und H. Butenschön, *New Molecular Wires with Two Ferrocene Hinges*, J. Inorg. Organomet. Polym. **18**, pp. 41-50, **2008**.
- [52] I. Schaumann, *Herstellung und Charakterisierung von polymeren Schichtsystemen für die Validierung röntgenanalytischer Verfahren*, Dissertation, Leibniz Universität Hannover **2011**.
- [53] G. C. Schwartze, *Polymere Ein- und Mehrschichtmaterialien für die Kalibrierung moderner festkörperspektroskopischer Messsysteme*, Dissertation, Leibniz Universität Hannover **2013**.
- [54] A. Dreyer, *Präparation und Charakterisierung polymerer Ein- und Mehrschichtsysteme als Referenzmaterialien für die Kalibrierung festkörperspektroskopischer Analysenverfahren*, Dissertation, Leibniz Universität Hannover **2016**.
- [55] J. P. Thieleke und C. Vogt, *A calibration strategy for LA-ICP-MS using isotope dilution for solid reference materials*, J. Anal. At. Spectrom. **31**, pp. 1198-1205, **2016**.
- [56] H. Legall, H. Stiel, M. Schnürer, M. Pagels, B. Kanngießer, M. Müller, B. Beckhoff, I. Grigorieva, A. Antonov, V. Arkadiev und A. Bjeoumikhov, *An efficient X-ray spectrometer based on thin mosaic crystal films and its application in various fields of X-ray spectroscopy*, J. Appl. Cryst. **42**, pp. 572-579, **2009**.
- [57] F.-M. Becker et al., *Formelsammlung - Formeln, Tabellen, Daten*, Duden Paetec, Berlin **2006**.
- [58] I. V. Hertel und C.-P. Schulz, *Atome, Moleküle und optische Physik 1 - Atomphysik und Grundlagen der Spektroskopie*, Springer, Berlin Heidelberg **2008**.
- [59] K. Bethge, G. Walter und B. Wiedemann, *Kernphysik - Eine Einführung*, Springer, Berlin Heidelberg **2008**.
- [60] C. Colliex, *Elektronenmikroskopie - Eine anwendungsbezogene Einführung*, Wissenschaftlicher Verlagsgesellschaft mbH, Stuttgart **2008**.
- [61] P. W. Atkins und J. de Paula, *Physikalische Chemie*, Wiley-VCH, Weinheim **2006**.
- [62] K. Bammel et al., *Lexikon der Physik*, Spektrum, Heidelberg **1998**.

- [63] J. Reinhold, *Quantentheorie der Moleküle - Eine Einführung*, Teubner, Wiesbaden **2006**.
- [64] A. Szabo und N. S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry - Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*, Dover, New York **1989**.
- [65] C. T. Chantler, K. Olsen, R. A. Dragoset, J. Chang, A. R. Kishore, S. A. Kotochigova und D. S. Zucker, *X-Ray Form Factor, Attenuation, and Scattering Tables - NIST Standard Reference Database 66*, NIST, **2005**, im Internet: www.nist.gov. [Zugriff am 24. Februar 2017].
- [66] M. Bauer, *HERFD-XAS and valence-to-core-XES: new tools to push the limits in research with hard X-rays?*, Phys. Chem. Chem. Phys. **16**, pp. 13827-13837, **2014**.
- [67] I. Grigorieva, A. Antonov und G. Gudi, *Graphite Optics - Current Opportunities, Properties and Limits*, Condens. Matter **4**, **2019**.
- [68] ISO-Leitfaden 30, *Begriffe und Definitionen im Zusammenhang mit Referenzmaterialien - Deutsche Übersetzung des ISO Guide 30 "Terms and definitions used in connection with reference materials"*, **1996**.
- [69] M. Otto, *Analytische Chemie*, Wiley-VCH, Weinheim **2006**.
- [70] W. Funk, V. Dammann und G. Donnevert, *Qualitätssicherung in der Analytischen Chemie*, VCH, Weinheim **1992**.
- [71] H. Emons, A. Fajgelj, A. M. H. van der Veen und R. Watters, *New definitions on reference materials*, Accred. Qual. Assur. **10**, pp. 576-578, **2006**.
- [72] A. Lamberty und H. Emons, *The third edition of ISO Guide 34: what were the drivers for the revision and what is new?*, Accred. Qual. Assur. **15**, pp. 647-652, **2010**.
- [73] T. Brock, M. Groteklaes, P. Mischke und B. Strehmel, *Lehrbuch der Lacktechnologie*, Vincentz, Hannover **2017**.
- [74] H.-J. Bargerl und G. Schulz, *Werkstoffkunde*, Springer, Berlin Heidelberg **2012**.
- [75] W. Borchardt-Ott, *Kristallographie - Eine Einführung für Naturwissenschaftler*, Springer, Berlin Heidelberg **2009**.
- [76] T. Takahashi und W. A. Bassett, *High-Pressure Polymorph of Iron*, Science **145**, pp. 483-486, **1964**.

- [77] U. Müller, *Anorganische Strukturchemie*, Vieweg + Teubner, Wiesbaden **2008**.
- [78] H. P. Latscha und M. Mutz, *Chemie der Elemente - Chemie-Basiswissen IV*, Springer, Berlin Heidelberg **2011**.
- [79] J. Strähle und E. Schweda, *Jander Blasius - Lehrbuch der analytischen und präparativen anorganischen Chemie*, S. Hirzel Verlag, Stuttgart **2006**.
- [80] C. Iliadis, *Nuclear Physics of Stars*, Wiley-VCH, Weinheim **2007**.
- [81] C. Ahl, K. W. Becker, R. G. Jörgensen, F. - W. Klages und H. Wildhagen, *Aspekte und Grundlagen der Bodenkunde*, Eigenverlag Institut f. Bodenwissenschaften Göttingen & Fachgebiet Bodenkunde Witzenhausen, Göttingen **1995**.
- [82] R. Schwarz, *Sachkunde im Bewachungsgewerbe (IHK) - Lehrbuch für Prüfung und Praxis*, Springer Gabler, Wiesbaden **2019**.
- [83] P. White (Hrsg.), *Crime Scene to Court - The essentials of Forensic Science*, RSC, Cambridge **2010**.
- [84] C. McNab, *Schusswaffen - Vom Revolver bis zur Vollautomatik - Modelle aus aller Welt*, Parragon, Köln **2010**.
- [85] M. van Zyl (UK Project Editor), *The Vietnam War - The Definitive Illustrated History*, DK, London **2017**.
- [86] K. W. Estes, *US Army Soldier - Baghdad 2003-04*, Osprey, Oxford **2007**.
- [87] A. Acker et al., *Lexikon der Chemie*, Spektrum, Heidelberg **1998**.
- [88] J. Huber, *Zur Natur von γ -Fe₂O₃*, Dissertation, Justus-Liebig-Universität Gießen **2004**.
- [89] I. Martínez-Mera, M. E. Espinosa-Pesqueira, R. Pérez-Hernández und J. Arenas-Alatorre, *Synthesis of magnetite (Fe₃O₄) nanoparticles without surfactants at room temperature*, Mater. Lett. **61**, pp. 4447-4451, **2007**.
- [90] D. Adelman et al., *Lexikon der Geowissenschaften*, Spektrum, Heidelberg **2000**.
- [91] F. Umland und G. Wünsch, *Charakteristische Reaktionen Anorganischer Stoffe*, Aula-Verlag, Wiesbaden **1991**.
- [92] E. Amelingmeier, Römpf Online, Stichwort: *Pyrrhotin*, Thieme, im Internet: www.roempp.com [Zugriff am 18. September 2019].

- [93] J. M. Berg, J. L. Tymoczko und L. Stryer, *Biochemie*, Spektrum, Heidelberg **2010**.
- [94] P. Sitte, E. W. Weiler, J. W. Kadereit, A. Bresinsky und C. Körner, *Strasburger - Lehrbuch der Botanik*, Spektrum, Berlin Heidelberg **2002**.
- [95] E. Amelingmeier, Römpp Online, Stichwort: *Pyrit*, Thieme, im Internet: www.roempp.com [Zugriff am 18. September 2019].
- [96] E. Amelingmeier, Römpp Online, Stichwort: *Markasit*, Thieme, im Internet: www.roempp.com [Zugriff am 18. September 2019].
- [97] R. R. Viana, G. M. da Costa, E. De Grave, H. Jordt-Evangelista und W. B. Stern, *Characterization of beryl (aquamarine variety) by Mössbauer spectroscopy*, Phys. Chem. Minerals **29**, pp. 78-86, **2002**.
- [98] R. Alsfasser, C. Janiak, T. M. Klapötke und H.-J. Meyer, *Moderne Anorganische Chemie*, E. Riedel (Hrsg.), de Gruyter, Berlin **2007**.
- [99] L. H. Gade, *Koordinationschemie*, Wiley-VCH, Weinheim **1998**.
- [100] L. Beyer und J. A. Cornejo, *Koordinationschemie - Grundlagen Synthesen Anwendungen*, Springer Spektrum, Wiesbaden **2012**.
- [101] P. Gütlich, Y. Garcia und H. A. Goodwin, *Spin crossover phenomena in Fe(II) complexes*, Chem. Soc. Rev. **29**, pp. 419-427, **2000**.
- [102] P. Gütlich, A. B. Gaspar und Y. Garcia, *Spin state switching in iron coordination compounds*, Beilstein J. Org. Chem. **9**, pp. 342-391, **2013**.
- [103] P. Gütlich, *Spin Crossover - Quo Vadis?*, Eur. J. Inorg. Chem. **5-6**, pp. 581-591, **2013**.
- [104] D. Unruh, *Schaltbare Eisen(II)-Koordinationsverbindungen und deren Implementierung in Polymerfasern*, Dissertation, Leibniz Universität Hannover **2017**.
- [105] P. Gütlich und H. A. Goodwin, *Spin Crossover - An Overall Perspective*, Top. Curr. Chem. **233**, pp. 1-47, **2004**.
- [106] A. W. Addison und P. J. Burke, *Synthesis of Some Imidazole- and Pyrazole-Derived Chelating Agents*, J. Heterocycl. Chem. **18**, pp. 803-805, **1981**.
- [107] G. Li, J. Huang, M. Zhang, Y. Zhou, D. Zhang, Z. Wu, S. Wang, X. Weng, X. Zhou und G. Yang, *Bis(benzimidazole)pyridine derivative as a new class of G-quadruplex inducing*

- and stabilizing ligand*, Chem. Commun. **38**, pp. 4564-4566 + Electronic supplementary information (ESI) (Supporting information), **2008**.
- [108] M. Boča, R. F. Jameson und W. Linert, *Fascinating variability in the chemistry and properties of 2,6-bis-(benzimidazol-2-yl)-pyridine and 2,6-bis-(benzthiazol-2-yl)-pyridine and their complexes*, Coordin. Chem. Rev. **255**, pp. 290-317, **2011**.
- [109] H. P. Latscha, U. Kazmaier und H. A. Klein, *Organische Chemie - Chemie-Basiswissen II*, Springer, Berlin Heidelberg **2008**.
- [110] Z. Wang, *Phillips-Ladenburg Benzimidazole Synthesis*, in *Comprehensive Organic Name Reactions and Reagents*, Wiley, pp. 2197-2199, **2010**, im Internet: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/9780470638859.conrr496> [Zugriff am 27. September 2019].
- [111] K. P. C. Volhardt und N. E. Schore, *Organische Chemie*, H. Butenschön (Hrsg.), Wiley-VCH, Weinheim **2007**.
- [112] J. Clayden, N. Greeves und S. Warren, *Organic Chemistry*, Oxford, New York **2012**.
- [113] P. Sykes, *Reaktionsmechanismen der Organischen Chemie - Eine Einführung*, VCH, Weinheim **1988** (Nachdruck 2001).
- [114] H. Hart, L. E. Craine, D. J. Hart und C. M. Hadad, *Organische Chemie*, Wiley-VCH, Weinheim **2007**.
- [115] F. Uhlig, *Polyphosphorsäure - Ein neues Cyclisierungsmittel in der präparativen organischen Chemie*, Angew. Chem. **15**, pp. 435-436, **1954**.
- [116] J.-F. Masson, *Brief Review of the Chemistry of Polyphosphoric Acid (PPA) and Bitumen*, Energ. Fuel. **22**, pp. 2637-2640, **2008**.
- [117] S. A. Hatscher, *Entwicklung neuer Synthesemethoden zur Darstellung unsymmetrisch substituierter Porphyrine*, Dissertation, Freie Universität Berlin **2003**.
- [118] A.-R. Tenea, *Synthese substituierter Porphyrine als potentielle Energiespeicher*, Dissertation, Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn **2004**.
- [119] C. Ryppa, *Synthese, Reaktivität und Funktionalisierung meso-substituierter Porphyrine*, Dissertation, Freie Universität Berlin **2004**.

- [120] J. A. S. Cavaleiro und K. M. Smith, *Porphyrin Synthesis*, Rev. Port. Quím. **31**, pp. 29-41, **1989**.
- [121] M. Lan, H. Zhao, H. Yuan, C. Jiang, S. Zuo und Y. Jiang, *Absorption and EPR spectra of some porphyrins and metalloporphyrins*, Dyes Pigments **74**, pp. 357-362, **2007**.
- [122] J. von Gersdorff, *Über cyclohexylen-verbrückte Porphyrin-Chinone als Modellverbindungen zur Untersuchung der photoinduzierten Ladungstrennung in der Photosynthese*, Dissertation, Freie Universität Berlin **1991**.
- [123] Sigma-Aldrich, *Sicherheitsdatenblatt Protoporphyrin IX (P8293)*, 2019 Version 6.1., im Internet: <https://www.sigmaaldrich.com> [Zugriff am 29. September 2019].
- [124] E.-Y. Jeong, A. Burri, S.-Y. Lee und S.-E. Park, *Synthesis and catalytic behavior of tetrakis(4-carboxyphenyl) porphyrin-periodic mesoporous organosilica*, J. Mater. Chem. **20**, pp. 10869-10875, **2010**.
- [125] E. B. Fleischer, J. M. Palmer, T. S. Srivastava und A. Chatterjee, *Thermodynamic and Kinetic Properties of an Iron-Porphyrin System*, J. Am. Chem. Soc. **93:13**, pp. 3162-3167, **1971**.
- [126] J. B. Kim, J. J. Leonard und F. R. Longo, *A Mechanistic Study of the Synthesis and Spectral Properties of meso-Tetraarylporphyrins*, J. Am. Chem. Soc. **94:11**, pp. 3986-3992, **1972**.
- [127] A. D. Adler, F. R. Longo, J. D. Finarelli, J. Goldmacher, J. Assour und L. Korsakoff, *A Simplified Synthesis for meso-Tetraphenylporphin*, J. Org. Chem. **32**, p. 476, **1967**.
- [128] J. S. Lindsey, I. C. Schreiman, H. C. Hsu, P. C. Kearney und A. M. Marguerettaz, *Rothmund and Adler-Longo Reactions Revisited: Synthesis of Tetraphenylporphyrins under Equilibrium Conditions*, J. Org. Chem. **52**, pp. 827-836, **1987**.
- [129] T. D. Lash, *What's in a name? The MacDonald condensation*, J. Porphyrins Phthalocyanines **20**, pp. 855-888, **2016**.
- [130] P. Martin, M. Mueller, D. Flubacher, A. Boudier, H.-U. Blaser und D. Spielvogel, *Total Synthesis of Hematoporphyrin and Protoporphyrin: A Conceptually New Approach*, Org. Process. Res. Dev. **14**, pp. 799-804, **2010**.
- [131] T. D. Lash, *Porphyrin Synthesis by the "3+1" Approach: New Applications for an Old Methodology*, Chem. Eur. J. **10**, pp. 1197-1200, **1996**.

- [132] S. Neya, Y. H. und N. Funasaki, *Convenient Synthesis of Porphine*, *J. Heterocyclic Chem.* **30**, pp. 549-550, **1993**.
- [133] S. Taniguchi, H. Hasegawa, M. Nishimura und M. Takahashi, *A Facile Route to Tripyrrane from 2,5-Bis(hydroxymethyl)pyrrole and the Improved Synthesis of Porphine by the "3+1" Approach*, *Synlett* **1**, pp. 73-74, **1999**.
- [134] S. Neya und N. Funasaki, *meso-Tetra(tert-butyl)porphyrin as a precursor of porphine*, *Tetrahedron Lett.* **43**, pp. 1057-10558, **2002**.
- [135] M. E. Ali, B. Sanyal und P. M. Oppeneer, *Electronic Structure, Spin-States, and Spin-Crossover Reaction of Heme-Related Fe-Porphyrins: A Theoretical Persepctive*, *J. Phys. Chem. B* **116**, pp. 5849-5859, **2012**.
- [136] V. C. Zoldan, R. Faccio und A. A. Pasa, *n and p type character of single molecule diodes*, *Sci. Rep.* **5**: **8350**, pp. 1-8, **2015**.
- [137] B. Koszarna, H. Butenschön und D. T. Gryko, *The synthesis and properties of bis-1, 1'-(porphyrinyl)ferrocenes*, *Org. Biomol. Chem.* **3**, pp. 2640-2645, **2005**.
- [138] Q. Lü, R. Yu und G. Shen, *The structure, catalytic activity and reaction mechanism modelling for halogenated iron-tetraphenylporphyrin complexes*, *J. Mol. Catal. A - Chem.* **198**, pp. 9-22, **2003**.
- [139] G. Habermehl, P. E. Hammann, K. H. C. und W. Ternes, *Naturstoffchemie - Eine Einführung*, Springer, Berlin Heidelberg **2008**.
- [140] K. Rousseau und D. Dolphin, *A Purification of meso-Tetraphenylporphyrin*, *Tetrahedron Lett.* **48**, pp. 4251-4254, **1974**.
- [141] G. H. Barnett, M. F. Hudson und K. M. Smith, *Concerning meso-Tetraphenylporphyrin Purification*, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **14**, pp. 1401-1403, **1975**.
- [142] R. A. E. Falvo, L. M. Mink und D. F. Marsh, *Microscale Synthesis and ¹H NMR Analysis of Tetraphenylporphyrins*, *J. Chem. Ed.* **76**, pp. 237-239, **1999**.
- [143] Z.-C. Sun, Y.-B. She, Y. Zhou, X.-F. Song und K. Li, *Synthesis, Characterization and Spectral Properties of Substituted Tetraphenylporphyrin Iron Chloride Complexes*, *Molecules* **16**, pp. 2960-2970, **2011**.

- [144] D. O. Cheng und E. LeGoff, *Synthesis of Substituted Porphyrins*, Tetrahedron Lett. **17**, pp. 1469-1472, **1977**.
- [145] W. R. Scheidt und M. G. Finnegan, *Structure of Monoclinic Chloro(meso-tetraphenylporphyrinato)iron(III)*, Acta Cryst. **C45**, pp. 1214-1216, **1989**.
- [146] J. L. Hoard, G. H. Cohen und M. D. Glick, *The Stereochemistry of the Coordination Group in an Iron(III) Derivative of Tetraphenylporphine*, J. Am. Chem. Soc. **89:9**, pp. 1992-1996, **1967**.
- [147] W. Zheng, N. Shan, L. Yu und W. X., *UV-visible, fluorescence and EPR properties of porphyrins and metalloporphyrins*, Dyes Pigments **77**, pp. 153-157, **2008**.
- [148] Y. Ohgo, T. Ikeue und M. Nakamura, *Chloro(meso-tetrapropylporphyrinato)-iron(III)*, Acta Cryst. **C55**, pp. 1817-1819, **1999**.
- [149] Y. Ohgo, S. Neya, T. Ikeue, M. Takahashi, M. Takeda, N. Funasaki und M. Nakamura, *Molecular Structures of Five-Coordinated Halide Ligated Iron(III) Porphyrin, Porphycene, and Corrphycene Complexes*, Inorg. Chem. **41**, pp. 4627-4629, **2002**.
- [150] H. Chiniforoshan, N. Safari, J. M. Nezhad, H. Hadadzadeh und A. H. Mahmoudkhani, *Synthesis and characterization of tetraphenylporphyrin iron(III) complexes with substituted phenylcyanamide ligands*, Inorg. Chim. Acta **359**, pp. 2101-2106, **2006**.
- [151] A. Fallert-Müller et al., *Lexikon der Biochemie*, Spektrum, Heidelberg **1999**.
- [152] R. Sauermost et al., *Lexikon der Biologie*, Spektrum, Heidelberg **1999**.
- [153] K. Munk (Hrsg.), *Taschenlehrbuch Biologie - Mikrobiologie*, Thieme, Stuttgart **2008**.
- [154] K. Mengel und V. Zickermann, *Einführung in die Biochemie*, Lehmanns Media, Berlin **2007**.
- [155] P. Karlson, D. Doenecke und J. Koolman, *Kurzes Lehrbuch der Biochemie für Mediziner und Naturwissenschaftler*, Thieme, Stuttgart **1994**.
- [156] J. R. H. Tame und B. Vallone, *The structures of deoxy human haemoglobine and the mutant Hb Tyra42His at 120 K*, Acta Crystallogr. D **56**, pp. 805-811, **2000**.
- [157] T. Ziegenfuß, *Notfallmedizin*, Springer, Heidelberg **2007**.

- [158] D. Sadava, D. M. Hillis, H. C. Heller und M. R. Berenbaum, *Purves - Biologie*, Spektrum, Heidelberg **2011**.
- [159] K. Aktories, U. Förtsermann, F. B. Hofmann und K. Starke (Hrsg.), *Allgemeine und spezielle Pharmakologie und Toxikologie*, Elsevier, München **2009**.
- [160] F.-X. Reichl, *Taschenatlas - Toxikologie*, Thieme, Stuttgart **2009**.
- [161] T. Kirchner, H. K. Müller-Hermelink und A. Roessner (Hrsg.), *Grundmann - Pathologie*, Elsevier, München **2014**.
- [162] N. Krause, *Metallorganische Chemie - Selektive Synthesen mit metallorganischen Verbindungen*, Lehmanns Media, Berlin **2008**.
- [163] C. Elschenbroich, *Organometallchemie*, Teubner, Wiesbaden **2005**.
- [164] T. Laue und A. Plagens, *Namen- und Schlagwort-Reaktionen der Organischen Chemie*, Vieweg + Teubner, Wiesbaden **2009**.
- [165] Sigma-Aldrich, *Sicherheitsdatenblatt Acetylferrocen (106860)*, 2019, im Internet: www.sigmaaldrich.com [Zugriff am 8. Oktober 2019].
- [166] R. E. Bozak, *Acetylation of Ferrocene - A chromatography experiment for elementary organic laboratory*, J. Chem. Educ. **43**, p. 73, **1966**.
- [167] K. L. Williamson und K. M. Masters, *Macroscale and Microscale Organic Experiments*, Brooks/Cole, Belmont **2011**.
- [168] S. Leisering und C. A. Schalley, *Tutorium Reaktivität und Synthese - Mechanismen synthetisch wichtiger Reaktionen der Organischen Chemie*, Springer Spektrum, Berlin **2017**.
- [169] G. A. Olah, Y. D. Vankar, M. Arvanaghi und J. Sommer, *Ameisensäureanhydrid*, Angew. Chem. - Ger. Edit. **91**, p. 649, **1979**.
- [170] M. Sato, H. Kono, M. Shiga, I. Motoyama und K. Hata, *A Simple Modification of Vilsmeier Method for the Preparation of Formylferrocene*, B. Chem. Soc. Jpn. **41**, p. 252, **1968**.
- [171] K. H. Büchel, J. Falbe, H. Hagemann, M. Hanack, D. Klamann, R. Kreher, H. Kropf, M. Regitz und H.-G. Padeken (Hrsg.), *Houben-Weyl - Methods of Organic Chemistry - Aldehydes (Vol. E3)*, Thieme, Stuttgart **1983**.

- [172] Sigma-Aldrich, *Sicherheitsdatenblatt Ferrocenaldehyd (122459)*, 2019, Im Internet: www.sigmaaldrich.com [Zugriff am 9. Oktober 2019].
- [173] C. Roth, *Eisen (3718)*, Carl Roth, im Internet: www.carlroth.com [Zugriff am 15. November 2019].
- [174] Sigma-Aldrich, *iron(III) oxide (310050)*, im Internet: www.sigmaaldrich.com [Zugriff am 15. November 2019].
- [175] Sigma-Aldrich, *iron(III) oxide nanopowder (544884)*, im Internet: www.sigmaaldrich.com [Zugriff am 15. November 2019].
- [176] Sigma-Aldrich, *iron(II,III) oxide (310069)*, im Internet: www.sigmaaldrich.com [Zugriff am 15. November 2019].
- [177] Sigma-Aldrich, *iron(II,III) oxide nanopowder (637106)*, im Internet: www.sigmaaldrich.com [Zugriff am 15. November 2019].
- [178] Alfa Aesar, *iron(II) sulfide (14024)*, im Internet: www.alfa.com [Zugriff am 15. November 2019].
- [179] Sigma-Aldrich, *Iron disulfide (778117)*, im Internet: www.sigmaaldrich.com [Zugriff am 15. November 2019].
- [180] D. A. Motz, *Beiträge zur präzisen Osmium-Isotopneverhältnismessung mit Festkörperspektroskopie und nasschemischen Methoden*, Masterarbeit, Leibniz Universität Hannover **2014**.
- [181] Deutsches Institut für Normung, *DIN 38402-51 - Kalibrierung von Analyseverfahren, Auswertung von Analyseergebnissen und lineare Kalibrierfunktionen für die Bestimmung von Verfahrenskenngrößen*, DIN, **1986**.
- [182] Deutsches Institut für Normung, *DIN 32645 - Chemische Analytik - Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze unter Wiederholbedingungen*, DIN, **2008**.
- [183] Deutsches Institut für Normung, *DIN ISO 9276-1 - Darstellung der Ergebnisse von Partikelgrößenanalysen Teil 1: Grafische Darstellung (ISO 9276-1:1998)*, DIN, **2004**.
- [184] Deutsches Institut für Normung, *DIN ISO 9276-2 - Darstellung der Ergebnisse von Partikelgrößenanalysen Teil 2: Berechnung von mittleren Partikelgrößen/-*

durchmessern und Momenten aus Partikelgrößenverteilungen (ISO 9276-2:2001), DIN, **2006**.

- [185] Deutsches Institut für Normung, *DIN ISO 9276-6 - Darstellung der Ergebnisse von Partikelgrößenanalysen Teil 6: Deskriptive und quantitative Darstellung der Form und Morphologie von Partikeln (ISO 9276-6:2008)*, DIN, **2012**.
- [186] Sigma-Aldrich, *Hemoglobin human (H7379), Spezifikation*, im Internet: www.sigmaaldrich.com [Zugriff am 9. November 2019].
- [187] Sigma-Aldrich, *Ferrocene (F408)*, im Internet: www.sigmaaldrich.com [Zugriff am 15. November 2019].
- [188] D. Daly, A. Al-Sabi, G. K. Kinsella, K. Nolan und J. O. Dolly, *Porphyrin derivatives as potent and selective blockers of neuronal Kv1 channels*, Chem. Commun. **51**, pp. 1066-1069 + Electronic Supplementary Information (ESI), **2015**.
- [189] R. Golnak, J. Xiao, K. Atak, J. S. Stevens, A. Gainar, S. L. M. Schroeder und E. F. Aziz, *Intermolecular bonding of hemin in solution and in solid state probed by N K-edge X-ray spectroscopies*, Phys. Chem. Chem. Phys. **17**, pp. 29000-29006, **2015**.
- [190] G. Granados-Oliveros, E. A. Páez-Mozo, F. M. Ortega, M. T. Piccinato, F. N. Silva, C. L. Barbosa Guedes, E. Di Mauro, M. F. da Costa und A. T. Ota, *Visible light production of superoxide anion with MCarboxyphenylporphyrins (M = H, Fe, Co, Ni, Cu, and Zn) free and anchored on TiO₂: EPR characterization*, J. Mol. Catal. A.-Chem. **339**, pp. 79-85, **2011**.
- [191] Department of Chemistry URI, *Acetylation of Ferrocene*, University of Rhode Island, Department of Chemistry, im Internet: www.chm.uri.edu bzw. von URI auf www.yumpu.com [Zugriff am 19. Mai 2017].
- [192] Department of Chemistry MIT, *Experiment #2 - The Preparation of Ferrocene and Acetylferrocene*, Massachusetts Institute of Technology, Department of Chemistry, im Internet: web.mit.edu/5.310/www/Ferrocene_F05.pdf. [Zugriff am 18. Mai 2017].
- [193] Institut für Pharmazie und Molekulare Biotechnologie Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, *Skript zum Praktikum Organische Chemie*, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, Institut für Pharmazie und Molekulare Biotechnologie, WS **2008/ 2009**, im Internet: <https://www.ipmb.uni-heidelberg.de> [Zugriff am 18. Mai 2017].

- [194] R. G. Wollmann und D. N. Hendrickson, *Synthesis and Physical Properties of meso-Tetraferrocenylporphyrin, the Copper Complex, and the Corresponding Mixed-Valence Oxidation Products*, Inorg. Chem. **16**, pp. 3079-3089, **1977**.
- [195] J. H. Gross, *Mass Spectrometry*, Springer, Berlin Heidelberg **2011**.
- [196] H. Budzikiewicz und M. Schäfer, *Massenspektrometrie - Eine Einführung*, Wiley-VCH, Weinheim **2012**.
- [197] M. Hesse, H. Meier und B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Thieme, Stuttgart **2002**.
- [198] M. Holtzhauer, *Biochemische Labormethoden*, Springer, Berlin Heidelberg **1997**.
- [199] T. Reinard, *Molekularbiologische Methoden*, Eugen Ulmer UTB, Stuttgart **2010**.
- [200] D. A. Motz, *Zeitabhängige Untersuchung der Aminosäure- und Proteinkonzentrationen in gewebehaltigem Moorwasser mittels HPLC und photometrischen Methoden*, Bachelorarbeit, Leibniz Universität Hannover **2015**.
- [201] F. Lottspeich und J. W. Engels (Hrsg.), *Bioanalytik*, Spektrum Elsevier, München **2006**.
- [202] J. V. Schubert, *Beiträge zur Optimierung der Homogenität polymerer Referenzsubstanzen für die Festkörperanalytik*, Masterarbeit, Leibniz Universität Hannover **2015**.
- [203] K. Heimler, *Herstellung und Charakterisierung polymerer Einzel- und Multischichtsysteme zur Validierung der dreidimensionalen Mikro-Röntgenfluoreszenzanalyse (3D- μ RFA)*, Masterarbeit, TU Bergakademie Freiberg **2019**.
- [204] G. van Rossum und J. de Boer, *Linking a Stub Generator (AIL) to a Prototyping Language (Python)*, EurOpen Conference Proceedings (www.python.org), **1991**.
- [205] B. Ravel und M. Newville, *ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT*, J. Synchrotron Radiat. **12**, pp. 537-541, **2005**.
- [206] M. Cotte, E. Pouyet, M. Salomé, C. Rivard, W. De Nolf, H. A. Castillo-Michel, T. Fabris, L. Monico, K. Janssens, T. Wang, P. Sciau, L. Verger, L. Cormier, O. Dargaud, E. Brun, D. Bugnazet, B. Fayard, B. Hesse, A. E. Pradas Del Real, G. Veronesi, J. Langlois, N. Balcar, Y. Vandenberghe, V. A. Solé, J. Kieffer, R. Barrett, C. Cohen, C. Cornu, R. Baker, E. Gagliardini, E. Papillon, J. Susini, *The ID21 X-ray and infrared microscopy*

- beamline at the ESRF: status and recent applications to artistic materials*, J. Anal. Atom. Spectrom. **32**, pp. 477-494, **2017**.
- [207] M. Wilke, F. Farges, P.-E. Petit, G. E. Brown jr. und F. Martin, *Oxidation state and coordination of Fe in minerals: An Fe K-XANES spectroscopic study*, Am. Mineral. **86**, pp. 714-730, **2001**.
- [208] Y. Yoshida und G. Langouche (Hrsg.), *Mössbauer Spectroscopy - Tutorial Book*, Springer, Berlin Heidelberg **2013**.
- [209] J. G. Stevens, A. M. Khasanov, J. M. Miller, H. Pollak und Z. Li, *Mössbauer Mineral Handbook*, Mössbauer Effect Data Center University of North Carolina, Asheville **2005**.
- [210] J. M. Daniels und A. Rosencwaig, *Mössbauer Spectroscopy of Stoichiometric and Non-Stoichiometric Magnetite*, J. Phys. Chem. Solids **30**, pp. 1561-1571, **1969**.
- [211] T. Matsukawa, M. Obashi, S. Nakai und C. Sugiura, *The K-Absorption Spectra of FeS₂, CoS₂ and NiS₂*, Jpn. J. Appl. Phys. **17**, pp. 184-186, **1978**.
- [212] J. Petiau, P. Sainctavit und G. Calas, *K X-ray Absorption Spectra and Electronic Structure of Chalcopyrite CuFeS₂*, Mater. Sci. Eng. **B1**, pp. 237-249, **1988**.
- [213] A. R. Lennie und D. J. Vaughan, *Spectroscopic studies of iron sulfide formation and phase relations at low temperatures*, Geo. Soc. S. P. **5**, pp. 117-132, **1996**.
- [214] J.-P. Ruef, C.-C. Kao, V. V. Struzhkin, J. Badro, J. Shu, R. J. Hemley und H. K. Mao, *Pressure-Induced High-Spin to Low-Spin Transition in FeS Evidenced by X-Ray Emission Spectroscopy*, Phys. Rev. Lett. **82**, pp. 3284-3287, **1999**.
- [215] Š. Toma und R. Šebetsa, *Applications of Ferrocenium Salts in Organic Synthesis*, Synthesis **47**, pp. 1683-1695, **2015**.
- [216] Porphyrin-Laboratories, *5,10,15,20-Tetrakis-(4-carboxyphenyl)-21,23H-porphine (PL00110100)*, im Internet: www.porphyrin-laboratories.com [Zugriff am 11. November 2019].
- [217] J. Roales, J. M. Pedrosa, M. G. Guillén, T. Lopes-Costa, P. Castellero, A. Barranco und A. R. González-Elipse, *Free-Base Carboxyphenyl Porphyrin Films Using a TiO₂ Columnar Matrix: Characterization and Application as NO₂ Sensors*, Sensors-Basel **15**, pp. 11118–11132, **2015**.

- [218] Porphyrin-Laboratories, *5,10,15,20-Tetrakis-(4-carboxyphenyl)-porphine-Fe(III) chloride (PL00112617)*, im Internet: www.porphyrin-laboratories.com [Zugriff am 29. November 2019].
- [219] PorphyChem, *iron(III) 2,3,7,8,12,13,17,18-(octaethyl)porphyrin chloride (No 057)*, im Internet: shop.porphychem.com. [Zugriff am 29. November 2019].
- [220] E. Ahmadi, A. Ramazani, Z. Hamdi, A. Mashadi-Malekzadeh und Z. Mohamadnia, *5,10,15,20-tetrakis(4-carboxyphenyl)porphyrin Covalently Bound to Nano-silica Surface: Preparation, Characterization and Chemossensor Application to Detect TNT*, *Silicon* **7**, pp. 323-332, **2015**.
- [221] S. F. Mason, *The Infrared Spectra of N-Heteroaromatic Systems. Part I. The Porphins.*, *J. Chem. Soc.* **0**, pp. 976-982, **1958**.
- [222] H. Ogoshi, N. Masai, Z.-I. Yoshida, J. Takemoto und K. Nakamotot, *The Infrared Spectra of Metalloctaethylporphyrins*, *B. Chem. Soc. Jpn.* **44**, pp. 49-51, **1971**.
- [223] J. R. Kincaid, M. W. Urban, T. Watanabe und K. Nakamotot, *Infrared Spectra of Matrix-Isolated Metal Complexes of Octaethylporphine*, *J. Phys. Chem.* **87**, pp. 3096-3101, **1983**.
- [224] A. Fidalgo-Marijuan, G. Barandika, B. Bazán, M. K. Urtiaga, E. S. Larrea, M. Iglesias, L. Lezama und M. I. Arriortua, *Heterogeneous catalytic properties of unprecedented μ -O-[FeTCPP]₂ dimers (H₂TCPP = meso-tetra(4-carboxyphenyl)porphyrine): unusual superhyperfine EPR structure*, *Dalton T.* **44**, pp. 213-222, **2015**.
- [225] A. Fidalgo-Marijuan, G. Barandika, B. Bazán, M.-K. Urtiaga und M.-I. Arriortua, *Self-assembly of iron TCPP (meso-tetra(4-carboxyphenyl)porphyrin) into a chiral 2D coordination polymer*, *Polyhedron* **30**, pp. 2711-2716, **2011**.
- [226] SDBS, *Hemin (No 11177)*, im Internet: sdb.sdb.db.aist.go.jp [Zugriff am 30 November 2019].
- [227] F. A. Miller und C. H. Wilkins, *Infrared Spectra and Characteristic Frequencies of Inorganic Ions*, *Anal Chem.* **24**, pp. 1253-1294, **1952**.
- [228] M. Boča, D. Valigura, I. Svoboda, H. Fuess und W. Linert, *2-[6-(1H-Benzimidazol-2-yl)-2-pyridyl]-1H-benzimidazol-3-ium perchlorate monohydrate*, *Acta Cryst.* **C56**, pp. 838-839 + Supporting Information, **2000**.

- [229] B. J. L., R. Quinn und M. D. Dyar, *Spectral and thermal properties of perchlorate salts and implications for Mars*, Am. Mineral. **99**, pp. 1580-1592, **2014**.
- [230] M. Boča, G. Kickelbick und H. Fuess, *The Presence of Iron(III) Salts of Oxo Acids Can Result in Protonation of Amino Groups*, Chem. Pap. **58**, pp. 145-147, **2004**.
- [231] A. W. Addison, S. Burman und C. S. Wahlgren, *New Iron(II) Spin crossover Complexes with Heterocyclic Amine-derived Ligands and STEPS Experiments on Photogenerated Metastable High-spin States*, J. Chem. Soc. Dalton Trans. **11**, pp. 2621-2630, **1987**.
- [232] SDBS, *Ferrocene (No 6650)*, im Internet: sdb.sdb.aist.go.jp [Zugriff am 1. Dezember 2019].
- [233] SDBS, *Acetylferrocene (No 7071)*, im Internet: sdb.sdb.aist.go.jp [Zugriff am 1. Dezember 2019].
- [234] SDBS, *Ferrocenecarbaldehyde (No 13220)*, im Internet: sdb.sdb.aist.go.jp [Zugriff am 1. Dezember 2019].
- [235] V. N. Nemykin, G. T. Rhode, C. D. Barret, R. G. Hadt, C. Bizzarri, P. Galloni, B. Floris, I. Nowik, R. H. Herber, A. G. Marrani, R. Zanoni und R. M. Loim, *Electron-Transfer Processes in Metal-Free Tetraferrocenylporphyrin. Understanding Internal Interactions To Access Mixed-Valence States Potentially Useful for Quantum Cellular Automata*, J. Am. Chem. Soc. **131**, p. 4969–14978, **2009**.
- [236] M. M. Bradford, *A Rapid and Sensitive Method for the Quantitation of Microgram Quantities of Protein Utilizing the Principle of Protein-Dye Binding*, Anal. Biochem. **72**, pp. 248-254, **1976**.
- [237] J. S. Compton und C. G. Jones, *Mechanism of Dye Response and Interference in the Bradford Protein Assay*, Anal. Biochem. **151**, pp. 369-374, **1985**.
- [238] J. M. Walker, *The Protein Protocols Handbook*, Humana Press, New York **2009**.
- [239] K. A. Majorek, P. J. Porebski, A. Dayal, M. D. Zimmermann, K. Jablonska, A. J. Stewart, M. Chruszcz und W. Minor, *Structural and immunologic characterization of bovine, horse, and rabbit serum albumins*, Mol. Immunol. **52**, pp. 174-182, **2012**.
- [240] H. Yamashige, S. Matsuo, T. Kurisaki, R. C. C. Perera und H. Wakita, *Electronic Structure Analysis of Iron(III)-Porphyrin Complexes by X-ray Absorption Spectra at the C, N and Fe K-Edges*, Anal. Sci. **21**, pp. 309-314, **2005**.

- [241] P. Gütlich, E. Bill und A. X. Trautwein, *Mössbauer Spectroscopy and Transition Metal Chemistry - Fundamentals and Applications*, Springer, Berlin Heidelberg **2011**.
- [242] M. Enamullah, F. Renz, U. El-Ayaan, G. Wiesinger und W. Linert, *Experimental spin-crossover investigations on charged and neutral iron(II) complexes with 4-substituted-2,6-bis-(benzimidazol-2'-yl)pyridine*, *Vib. Spectrosc.* **14**, pp. 95-104, **1997**.
- [243] F. Renz, M. Hasegawa, T. Hoshi, U. El-Ayaan, W. Linert und Y. Fukuda, *Anisotropic Effect after Stretching of the Spin-Crossover compound [Fe(II)(2,6-bis-(benzimidazol-2'-yl)pyridine)₂](ClO₄)₂ in Polyvinylalcohol Polymer Matrix*, *Mol. Cryst. and Liq. Cryst.* **335**, pp. 531-540, **1999**.
- [244] P. D'Angelo, A. Lapi, V. Migliorati, A. Arcovito, M. Benfatto, O. M. Roscioni, W. Meyer-Klaucke und S. Della-Longa, *X-ray Absorption Spectroscopy of Hemes and Heme proteins in Solution: Multiple Scattering Analysis*, *Inorg. Chem.* **47**, pp. 9905-9918, **2008**.
- [245] E. Amelingmeier, Römpp Online, Stichwort: *Strengit*, Thieme, im Internet: www.roempp.com [Zugriff am 19. Januar 2020].
- [246] P. Tang, N. A. W. Holzwarth und Y. A. Du, *Comparison of the electronic structures of four crystalline phases of FePO₄*, *Phys. Rev. B* **76**, p. 174118, **2007**.
- [247] J. V. Schubert, *Optimierung der Herstellung polymerer Referenzmaterialien für die Spurenanalyse*, Dissertation (vorgelegte Fassung), Leibniz Universität Hannover, vorgelegte Fassung **2019**.
- [248] G. R. Fulmer, A. J. M. Miller, N. H. Sherden, H. E. Gottlieb, A. Nudelman, B. M. Stoltz und J. E. G. K. I. Bercaw, *NMR Chemical Shifts of Trace Impurities: Common Laboratory Solvents, Organics, and Gases in Deuterated Solvents Relevant to the Organometallic Chemist*, *Organometallics* **29**, pp. 2176-2179 + Supporting Information, **2010**.
- [249] G. D. Bajju, S. Kundan, A. Kapahi und D. Gupta, *Synthesis and Spectroscopic Studies of Axially Ligated Zn(II)5,10,15,20-meso-tetra(p-chlorophenyl)porphyrin with Oxygen and Nitrogen Donors*, *J. Chem.* **2013**, 14 Seiten, **2013**.
- [250] S. Rayati, F. Nejabat und N. Naghashian, *Ultrasound promoted preparation of Mn(III)-porphyrin nanoparticles: An efficient heterogeneous catalyst for oxidation of alkenes, alkanes and sulfides*, *J. Porphyr. Phthalocya.* **19**, pp. 1232-1237, **2015**.

[251] R. L. Danheiser, *Organic Syntheses - Coll. Vol. 9 und 70*, Organic Syntheses , **1998 + 1992**.

[252] SDBS, *2,6-Bis(2-benzimidazolyl)pyridine (No 52682)*, im Internet: sdb.sdb.aist.go.jp [Zugriff am 29. November 2019].

[253] Thermo Fisher Scientific, *PageRuler Unstained Protein Ladder (Nr. 26614)*, im Internet: <https://www.thermofisher.com>. [Zugriff am 9. November 2019].

[254] SDBS, *Octaethylporphyrin (No 8491)*, im Internet: sdb.sdb.aist.go.jp [Zugriff am 29. November 2019].

Abbildungsverzeichnis

1:	Transmissionsexperiment	S. 12
2:	Röntgenabsorption	S. 16
3:	Feinstrukturen der Röntgenabsorption am Beispiel eines (normierten) XAFS-Spektrum von Eisen(III)-oxid im Bereich der Eisen-K-Kante	S. 18
4:	Quantenmechanische Ursachen der XAFS	S. 22
5:	Graphische Veranschaulichung der Normierung eines XAFS-Spektrums	S. 23
6:	Schematischer Aufbau der XAFS-Experimente mit Synchrotronstrahlung als Röntgenquelle	S. 28
7:	Optiken der XAFS-Laboraufbauten im Vergleich	S. 32
8:	Labor-XAFS-Spektrometer am IOAP der TU Berlin	S. 35
9:	Modifizierte VON HÁMOS-Geometrie und HAPG-Mosaikkristall als dispersierendes Element	S. 37
10:	Lösungsmittelfreie UV-strahlenhärtende Lacksysteme	S. 43
11:	Eisen	S. 45
12:	Eisengewinnung und -verwendung	S. 51
13:	Eisen(III)-oxid und Eisen(III)-oxidhydroxid	S. 54
14:	Eisen(II, III)-oxid	S. 56
15:	Eisen(II)-sulfid	S. 59
16:	Eisen(II)-disulfid	S. 61
17:	Olivin	S. 63
18:	Komplexbindungstheorien	S. 67
19:	Eigenschaften der Übergangsmetall-Komplexe am Beispiel des Eisen(II) ($3d^6$)	S. 69
20:	Eisen(II)-bzimpy-System	S. 72
21:	Porphyrin-Strukturen	S. 77
22:	Eigenschaften der Porphyrine	S. 79
23:	Porphyrinsynthesen im Überblick	S. 81
24:	Beispiele für Strukturen der meso-Tetraphenyl- und β -Octaalkylporphyrine	S. 83
25:	Strukturformel eines meso-substituierten Chlorins	S. 86
26:	Beispiele für Strukturen und Farben der Eisen(III)-Porphyrine	S. 88
27:	Strukturformeln einiger biologisch relevanter oder in Zusammenhang stehender Porphyrine	S. 90
28:	Übersicht zum aufbauenden Häm-Stoffwechsel des Menschen	S. 91
29:	Struktur des humanen Desoxy-Hämoglobins Hb A1 als Bändermodell	S. 94

30:	Ferrocen	S. 99
31:	Mittels Klebefilm-Methode präparierte Probe	S. 137
32:	Mittels <i>Pellet</i> -Methode präparierte Proben	S. 138
33:	Verwendete Basismethode zur Präparation der Reinstoffe nach der Polymer-Methode auf Basis UV-strahlenhärtender Lacke	S. 141
34:	Mittels Polymer-Methode auf PET-Substrat präparierte Probe	S. 142
35:	Ersteinschätzungen der erworbenen anorganischen Eisenverbindungen anhand der Farben	S. 150
36:	Licht- und Rasterelektronenmikroskopie zur Überprüfung der Partikelgrößen der Reinstoffe	S. 158
37:	Hämatit (Brasilien)	S. 160
38:	Goethit (Marokko)	S. 161
39:	Magnetit EK	S. 161
40:	Magnetit (Mexiko)	S. 161
41:	Pyrrhotin (Harz)	S. 162
42:	Pyrit (Peru)	S. 162
43:	Olivinsand	S. 162
44:	Fe ₂ O ₃ Mikropartikel im Lack	S. 181
45:	Schema zur Präparation verschiedener Reinstoffe der anorganischen Eisenverbindungen	S. 183
46:	Lichtmikroskopie zur Schichtdickenbestimmung der Polymer-Proben bei 700-facher Vergrößerung	S. 186
47:	Lichtmikroskopie zur Schichtdickenbestimmung der Polymer-Fe ₂ O ₃ -Proben (Konzentrationsabhängigkeit) bei 700-facher Vergrößerung	S. 190
48:	Lichtmikroskopie zur Schichtdickenbestimmung der Polymer-Fe ₂ O ₃ -Proben (Schichtdickenabhängigkeit) mit nominell $\omega_{\text{rel}}(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 5,72\%$ bei 700-facher Vergrößerung	S. 194
49:	Elementverteilungsbilder (Fe) der für die Labor-XAFS-Spektroskopie präparierten Fe ₂ O ₃ Mikropartikel	S. 200
50:	Elementverteilungsbilder (Fe) der für die Labor-XAFS-Spektroskopie präparierten Fe ₂ O ₃ Nanopartikel	S. 200
51:	Darstellung der meso-Tetraphenylporphyrine	S. 214
52:	Aufreinigung des TPP	S. 216
53:	Synthese des OEP	S. 218
54:	Synthese des Porphins	S. 219
55:	Synthese der Eisen(III)-meso-Porphyrine	S. 223
56:	Synthese des FeTCPP(Cl)	S. 224

57:	FeOEP(Cl) nach Umkristallisation	S. 225
58:	FePPIX(Cl) nach Umkristallisation	S. 226
59:	Lichtmikroskopie der Eisen(III)-Porphyrine	S. 233
60:	Darstellung des Bzimpy	S. 237
61:	Darstellung der Eisen(II)-bzimpy-Komplexe	S. 239
62:	Phänomenologische Untersuchung des SC-Verhaltens des [Fe(bzimpy) ₂](ClO ₄) ₂ · 0,25 H ₂ O	S. 242
63:	Lichtmikroskopie der Eisen(II)-bzimpy-Verbindungen	S. 244
64:	Versuch der Darstellung einer Eisen(III)-bzimpy-Spezies	S. 248
65:	Darstellung des 1-Acetylferrocens	S. 251
66:	Darstellung des 1-Formylferrocens	S. 253
67:	TFcP-Darstellung	S. 254
68:	Lichtmikroskopie der Ferrocene	S. 258
69:	Charakterisierung des humanen Hämoglobins	S. 261
70:	Präparation des FeTPP(Cl) nach der Polymer-Methode	S. 274
71:	Präparation der Fe-bzimpy-Verbindungen nach der Polymer-Methode	S. 275
72:	Elementverteilungsbild (Fe) eines <i>Pellets</i> des [Fe(bzimpy- _{1H}) ₂] · H ₂ O	S. 277
A1:	Lichtmikroskopie zur Überprüfung der Partikelgrößen der Reinstoffe	S. 346
A2:	Lichtmikroskopie zur Überprüfung der Partikelgrößen der Realproben	S. 347
A3:	μ-RFA- <i>Mappings</i> zur Homogenitätsbestimmung	S. 349
A4:	μ-RFA- <i>Mappings</i> zur Homogenitätsbestimmung (Untersuchung des Konzentrationseinflusses)	S. 349
A5:	μ-RFA- <i>Mappings</i> zur Homogenitätsbestimmung (Untersuchung des Schichtdickeneinflusses)	S. 350
A6:	Lichtmikroskopie zur Schichtdickenbestimmung der Polymer-Fe ₂ O ₃ - Proben (Konzentrationsabhängigkeit) bei 700-facher Vergrößerung	S. 350
A7:	Lichtmikroskopie zur Überprüfung der Partikelgrößen der Eisen(III)- Porphyrine	S. 368
A8:	Lichtmikroskopie zur Überprüfung der Partikelgrößen der Ferrocene	S. 369

Graphiken-/ Graphenverzeichnis

1:	Pulverdiffraktogramm der Eisen(III)-oxid Mikropartikel	S. 156
2:	Pulverdiffraktogramm der Eisen(III)-oxid Nanopartikel	S. 157
3:	Partikelgrößenverteilung des FeS ₂ (C2) als Anzahlverteilungssumme $Q_0(d)$ auf Basis lichtmikroskopischer Analysen	S. 159
4:	Pulverdiffraktogramm des Magnetit (Mexiko)	S. 168
5:	Labor-XAFS-Spektroskopie des Eisenpulvers (α -Fe)	S. 169
6:	Labor-XAFS-Spektroskopie der oxidisch-hydroxidischen Eisenverbindungen	S. 170
7:	Labor- und Synchrotron-XAFS-Spektroskopie der oxidisch-hydroxidischen Eisenverbindungen im direkten Vergleich des XANES-Bereichs	S. 171
8:	MÖßBAUER-Spektren der anorganischen Eisenverbindungen	S. 173
9:	Labor-XAFS-Spektroskopie der nanopartikulären oxidisch-hydroxidischen Eisenverbindungen im Vergleich	S. 175
10:	Labor-XAFS-Spektroskopie der sulfidischen Eisenverbindungen	S. 176
11:	Untersuchung auf Schichtdickengradienten der Polymer-Proben	S. 187
12:	Labor-XAFS-Spektroskopie der Polymer-Proben	S. 187
13:	Untersuchung auf Schichtdickengradienten der Polymer-Fe ₂ O ₃ -Proben (Konzentrationsabhängigkeit) mit nominell $d = 150 \mu\text{m}$	S. 191
14:	Untersuchung auf Schichtdickengradienten der Polymer-Fe ₂ O ₃ -Proben (Schichtdickeneinfluss) mit nominell $\omega_{\text{rel}}(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 5,72\%$	S. 195
15:	Labor-XAFS-Spektroskopie zur Untersuchung des Schichtdickeneinflusses am Beispiel eines Polymer-Systems der Fe ₂ O ₃ Mikropartikel mit $\omega_{\text{rel}}(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 5,72\%$	S. 195
16:	Röntgenabsorption als Extinktion A in Abhängigkeit von der Schichtdicke d am Beispiel eines Polymer-Systems der Fe ₂ O ₃ Mikropartikel mit $\omega_{\text{rel}}(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 5,72\%$	S. 196
17:	Labor-XAFS-Spektroskopie der nach Polymer-Methode und Klebefilm-Methode präparierten Fe ₂ O ₃ Mikropartikel	S. 199
18:	Labor-XAFS-Spektren der Eisen(III)-oxid/Eisen(II, III)-oxid-Mischungen	S. 202
19:	Labor-XAFS-Spektren der Mineralien im Vergleich zu den jeweiligen Reinstoffen	S. 205
20:	Labor-XAFS-Spektrum des Magnetit (Mexiko)	S. 207
21:	MÖßBAUER-Spektrum des Magnetit (Mexiko)	S. 208
22:	UV-Vis-Spektroskopie der Eisen(III)-Porphyrine	S. 228
23:	ATR-IR-Spektroskopie der Eisen(III)-Porphyrine	S. 230

24:	UV-Vis-Spektroskopie der Eisen(II)-bzimpy-Verbindungen in Methanol	S. 240
25:	ATR-IR-Spektroskopie der Eisen(II)-bzimpy-Verbindungen	S. 241
26:	Temperaturabhängige IR-Spektroskopie des $[\text{Fe}(\text{bzimpy})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 0,25 \text{ H}_2\text{O}$	S. 242
27:	UV-Vis-Spektroskopie der Eisen(II)-bzimpy-Verbindungen in Methanol zur Langzeitstabilitätsuntersuchung	S. 246
28:	ATR-IR-Spektroskopie der Ferrocene	S. 256
29:	Labor-XAFS-Spektroskopie der Eisen(III)-Porphyrine	S. 262
30:	Labor- und Synchrotron-XAFS-Spektroskopie des $\text{FeTPP}(\text{Cl})$ und $[\text{Fe}(\text{bzimpy})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 0,25 \text{ H}_2\text{O}$ im direkten Vergleich des XANES-Bereiches	S. 263
31:	Labor-XAFS-Spektroskopie der Eisen(III)-Porphyrine im direkten Vergleich des XANES- und Vorkanten-Bereiches	S. 265
32:	Labor-XAFS-Spektroskopie der Eisen(II)-bzimpy-Komplexe	S. 267
33:	Labor- und Synchrotron-XAFS-Spektroskopie der Eisen(II)-bzimpy-Komplexe im direkten Vergleich des XANES-Bereiches	S. 268
34:	MÖBBAUER-Spektren der Eisen(II)-bzimpy-Komplexe	S. 269
35:	Labor-XAFS-Spektroskopie der Ferrocene	S. 271
36:	UV-Vis-Spektrum der $\text{FeTPP}(\text{Cl})$ -Lack-Schicht ($d = 50 \mu\text{m}$, $\omega_{\text{rel}}(\text{FeTPP}(\text{Cl})) = 0,25 \%$)	S. 274
37:	UV-Vis-Spektren der Fe-bzimpy-Lackschichten ($d = 50 \mu\text{m}$)	S. 276
38:	Labor-XAFS-Spektroskopie des Roh- $\text{FeTCIPP}(\text{Cl})$	S. 280
39:	Labor-XAFS-Spektroskopie des humanen Hämoglobins	S. 281
40:	Labor- und Synchrotron-XAFS-Spektren des humanen Hämoglobins im direkten Vergleich des XANES-Bereiches	S. 282
A1:	μ -RFA-Spektren zur qualitativen Analyse der Reinstoffe	S. 338
A2:	μ -RFA-Spektren zur qualitativen Analyse der Realproben	S. 339
A3:	Pulverdiffraktogramm des Eisenpulvers	S. 340
A4:	Pulverdiffraktogramm der $\text{FeO}(\text{OH})$ Nanopartikel	S. 340
A5:	Pulverdiffraktogramm der Fe_3O_4 Mikropartikel	S. 341
A6:	Pulverdiffraktogramm der Fe_3O_4 Nanopartikel	S. 341
A7:	Pulverdiffraktogramm des FeS C2 (und C1)	S. 342
A8:	Pulverdiffraktogramm des FeS_2 C2 (und C1)	S. 342
A9:	Pulverdiffraktogramm des Hämatit (Brasilien)	S. 343
A10:	Pulverdiffraktogramm des Goethit (Marokko)	S. 343
A11:	Pulverdiffraktogramm der Magnetit Einkristalle	S. 344
A12:	Pulverdiffraktogramm des Pyrrhotin (Harz)	S. 344

A13:	Pulverdiffraktogramm des Pyrit (Peru)	S. 345
A14:	Pulverdiffraktogramm des Olivinsands	S. 345
A15:	Synchrotron-XAFS-Spektroskopie der Fe ₃ O ₄ Mikro- und Nanopartikel	S. 351
A16:	Labor-XAFS-Spektren der Fe ₂ O ₃ Mikropartikel Polymer-Proben zur Untersuchung des Konzentrationseinflusses ($d_{\text{soll}} \approx 150 \mu\text{m}$)	S. 352
A17:	Labor-XAFS-Spektren der auf Klebefilm applizierten mineralischen Realproben	S. 352
A18:	¹ H-NMR-Spektrum des käuflich erworbenen TPP (<i>Sigma</i>) in CDCl ₃ (bei 400 MHz)	S. 354
A19:	¹ H-NMR-Spektrum des dargestellten Roh-TPP in CDCl ₃ (bei 400 MHz)	S. 354
A20:	¹ H-NMR-Spektrum des aufgereinigten TPP in CDCl ₃ (bei 400 MHz)	S. 355
A21:	¹ H-NMR-Spektrum des TCIPP in CDCl ₃ (bei 400 MHz)	S. 355
A22:	¹ H-NMR-Spektrum des TMePP in CDCl ₃ (bei 400 MHz)	S. 356
A23:	¹ H-NMR-Spektrum des TMxPP in CDCl ₃ (bei 400 MHz)	S. 356
A24:	¹ H-NMR-Spektrum des TCPP in DMF-D ₇ (bei 400 MHz)	S. 357
A25:	¹ H-NMR-Spektrum des OEP in CDCl ₃ (bei 400 MHz)	S. 357
A26:	UV-Vis-Spektroskopie der freien Porphyrine und Eisen(III)-Porphyrine in 10 ⁻⁵ M Lösung	S. 358
A27:	ATR-IR-Spektrum des Roh-TPP	S. 359
A28:	ATR-IR-Spektroskopie der freien Porphyrine und Eisen(III)-Porphyrine	S. 359
A29:	ATR-IR-Spektren des OEP und FeOEP(Cl)	S. 360
A30:	ATR-IR-Spektrum des Porphins	S. 360
A31:	Pulverdiffraktogramm des bei der Eisen(III)-Porphyrin-Darstellung in großen Mengen entstehenden Nebenproduktes	S. 361
A32:	¹ H-NMR-Spektrum des käuflich erworbenen Bzimpy (<i>Sigma</i>) in DMSO-D ₆ (bei 400 MHz)	S. 362
A33:	¹ H-NMR-Spektrum des auf Basis der hausinternen Praktikumsvorschrift dargestellten Bzimpy in DMSO-D ₆ (bei 400 MHz)	S. 362
A34:	¹ H-NMR-Spektrum des auf Basis der neuen Vorschrift dargestellten Bzimpy in DMSO-D ₆ (bei 400 MHz)	S. 363
A35:	ATR-IR-Spektrum des auf Basis der hausinternen Praktikumsvorschrift dargestellten Bzimpy im Vergleich zur Referenzmessung des Bzimpy (<i>Sigma</i>)	S. 363
A36:	¹ H-NMR-Spektrum des Ferrocens (<i>Sigma</i>) in CDCl ₃ (bei 400 MHz)	S. 364
A37:	¹ H-NMR-Spektrum des 1-Acetylferrocens in CDCl ₃ (bei 400 MHz)	S. 365
A38:	¹ H-NMR-Spektrum des 1-Formylferrocens in DMSO-D ₆ (bei 400 MHz)	S. 365
A39:	¹ H-NMR-Spektrum des TFcP in DMSO-D ₆ (bei 400 MHz)	S. 366

A40:	ATR-IR-Spektrum des Ferrocens (<i>Sigma</i>)	S. 366
A41:	ATR-IR-Spektrum des 1-Formylferrocens	S. 367
A42:	ATR-IR-Spektrum des TFcP	S. 367
A43:	Labor-XAFS-Spektren der Eisen(II)-bzipy-Komplex-Mischungen	S. 370

Tabellenverzeichnis

1:	Wichtige Röntgentechniken der Analytik im Überblick	S. 10 – 11
2:	Spezielle Auswahlregeln für elektrische Dipol- (E1) und Quadrupol- übergänge (E2) bezogen auf Gesamtzustände	S. 20
3:	Übersicht der Silicat-Klassen und zugeordnete ausgewählte eisen- haltige (Alumo-)Silicatminerale	S. 62
4:	Anorganische Eisenverbindungen – Übersicht der in der Arbeit als Referenzsubstanzen sowie zum Darstellen einfacher Mischungen verwendeten Reinstoffe mit Herstellerangaben	S. 104
5:	Anorganische Eisenverbindungen – Übersicht der in der Arbeit als Realproben verwendeten Mineralien	S. 105
6:	ICP-OES zur Elementanalytik der anorganischen Eisenverbindungen - Einwaagen der Proben für den Aufschluss sowie die darauffolgende erste Verdünnungsstufe	S. 109
7:	Ermittelte Grenzpartikelgrößen ausgewählter anorganischer Eisenver- bindungen unter Anwendung der Substanz und Energie spezifischen Absorptionslänge μ^1	S. 113
8:	Eisen(III)-Porphyrin-Systeme – Übersicht der Zielverbindungen	S. 118 – 119
9:	Realprobe – humanes Hämoglobin	S. 119
10:	Eisen(II)-bzipy-Systeme – Übersicht der Zielverbindungen	S. 120
11:	Ferrocene – Übersicht der Zielverbindungen	S. 121
12:	Ermittelte Grenzpartikelgrößen der zwei Eisenkomplexe mit organischen Liganden FeTPP(Cl) und Ferrocen unter der Anwendung der Substanz und Energie spezifischen Absorptionslänge μ^1	S. 133
13:	μ -RFA-Ergebnisse zur qualitativen und approx. quantitativen Element- analytik der Reinstoffe	S. 151
14:	ICP-OES-Ergebnisse zur Bestimmung des Eisengehalts der Reinstoffe	S. 153
15:	Aus den ICP-OES-Ergebnissen ermittelte Speziesreinheiten der anor- ganischen Eisenverbindungen im Vergleich zu den Herstellerangaben	S. 154
16:	ICP-OES-Ergebnisse zur Bestimmung der Gehalte ausgewählter Spu- renelemente	S. 155
17:	μ -RFA-Punktmessungen der oxidisch-hydroxidischen Eisenminerale zur Bestimmung der Eisen- und anderer, ausgewählter für Mineralien typischen Elementgehalte	S. 163

- 18: μ -RFA-Punktmessungen der sulfidischen Eisenminerale zur Bestimmung der Eisen- und anderer, ausgewählter für (sulfid.) Minerale typischen Elementgehalte S. 164
- 19: μ -RFA-Punktmessungen des Olivinsands zur Bestimmung des Eisengehalts sowie des Gehalts an für Olivine typischen anderen Elementen S. 164
- 20: ICP-OES-Ergebnisse zur Bestimmung des Eisengehalts sowie der Gehalte ausgewählter Neben- und Spurenelemente in den verwendeten Mineralischen Realproben S. 166
- 21: Charakterisierung der Reinstoff-Polymer-Systeme S. 184
- 22: Charakterisierung der zur Untersuchung des Konzentrationseinflusses hergestellten Fe_2O_3 -Polymer-Systeme bei $d = 150 \mu\text{m}$ S. 189
- 23: Charakterisierung der zur Untersuchung des Schichtdickeneinflusses hergestellten Fe_2O_3 -Polymer-Systeme bei $\omega_{\text{rel}}(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 5,72\%$ S. 193
- 24: Auswertung der Schichtdickenabhängigkeit der Röntgenabsorption am Beispiel des Polymer-Systems der Fe_2O_3 Mikropartikel S. 197
- 25: Verhältnisquantifizierung der Fe_2O_3 - Fe_3O_4 -Mischungen mittels Labor-XAFS-Spektroskopie S. 203
- 26: Quantitative Analyse des Magnetit (Mexiko) mittels Labor-XAFS-Spektroskopie anhand zweier Messungen S. 209
- 27: Darstellungen der meso-Tetraphenylporphyrine auf Basis der für TPP entwickelten Methode im Überblick S. 213 – 214
- 28: Darstellungen des $\text{FeTPP}(\text{Cl})$, $\text{FeTCIPP}(\text{Cl})$, $\text{FeTMePP}(\text{Cl})$ und $\text{FeTMxPP}(\text{Cl})$ auf Basis der für $\text{FeTPP}(\text{Cl})$ entwickelten Methode im Überblick S. 222
- 29: UV-Vis-Spektroskopie zur Speziation der Porphyrine und Eisen(III)-Porphyrine S. 227 – 228
- 30: ATR-IR-Spektroskopie zur Speziation der Porphyrine und Eisen(III)-Porphyrine S. 229
- 31: ICP-OES-Ergebnisse zur Bestimmung des Eisengehalts der dargestellten Eisen(III)-Porphyrine S.231 – 232
- 32: ICP-OES-Ergebnisse zur Bestimmung des Eisengehalts der synthetisierten Eisen(II)-bziropy-Verbindungen S. 243
- 33: ^1H -NMR- und ATR-IR-Spektroskopie zur Speziation der Ferrocene S. 255
- 34: ICP-OES-Ergebnisse zur Bestimmung des Eisengehalts der erworbenen oder synthetisierten Ferrocene S. 257
- 35: Ergebnisse der Charakterisierung des humanen Hämoglobins hinsichtlich des Eisengehalts und der Reinheit im Überblick S. 259

A1:	Realeinwaagen der Lackformulierungen zur Präparation der Polymer-Proben	S. 348
A2:	Realeinwaagen der Lackformulierungen zur Präparation der Polymer-Proben für die Untersuchung des Konzentrationseinflusses	S. 348
A3:	¹ H-NMR-Spektren der dargestellten freien Porphyrine im Vergleich zur Referenz und Literatur	S. 353
A4:	¹ H-NMR-Spektren des dargestellten Bzimpys im Vergleich zur Referenz und Literatur	S. 361
A5:	ATR-IR-Spektren des dargestellten Bzimpys im Vergleich zur Referenz und Literatur	S. 364
A6:	Statistische Kenngrößen der verwendeten BRADFORD-Assay-Kalibration	S. 369
A7:	Bestimmung des Eisengehalts in den anorganischen und organischen Reinstoffen und Realproben – Statistische Kenngrößen	S. 371 – 372
A8:	Bestimmung des Eisengehalts in den Polymer-Proben – Statistische Kenngrößen	S. 373
A9:	Bestimmung der Neben-/ Spurenbestandteile in den oxidischen Reinstoffen – Statistische Kenngrößen	S. 373 – 374
A10:	Bestimmung der Neben-/ Spurenbestandteile in den sulfidischen Reinstoffen – Statistische Kenngrößen	S. 374 – 375
A11:	Bestimmung der Neben-/ Spurenbestandteile in den Mineralien – Statistische Kenngrößen	S. 375 - 376

Anhang

Abkürzungsverzeichnis und Verzeichnis spezifischer Einheiten

ADP:	Adenosin-5'-diphosphat
A _E :	elektrophile Addition
δ-ALA:	δ-Aminolävulinat
A _N :	nucleophile Addition
APS:	Ammoniumperoxodisulfat (Ammoniumpersulfat)
Ar:	Aryl
ATP:	Adenosin-5'-triphosphat
ATR:	Abgeschwächte Totalreflexion (<i>attenuated total reflection</i>)
BAM:	Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung
bcc:	<i>body centered cubic</i> (kubisch innenzentriert)
BSA:	Bovines Serumalbumin (<i>bovine serum albumin</i>)
bzimpy:	2, 6-Bis(benzimidazol-2-yl)pyridin
CBCA:	<i>cylindrically bent analyzer crystal</i>
CCD:	<i>Charge-coupled Device</i>
ccp:	<i>cubic closest packing</i> (kubisch dichteste Kugelpackung)
CF:	Kristallfeld(-theorie) (<i>Crystal Field Theory</i>)
CN:	Koordinationszahl (<i>coordination number</i>)
CO-Hb:	Carboxy-Hämoglobin
CT:	<i>Charge-Transfer</i> (-Effekt/ Komplexe) Computertomographie
DC:	Dünnschichtchromatographie
DCM:	Dichlormethan
DDQ:	2, 3-Dichlor-5, 6-dicyano-1, 4-benzochinon
DIN:	Deutsches Institut für Normung
DMF:	N, N-Dimethylformamid
dtm:	Totzeit (<i>deathtime</i>)
E:	Eliminierung
ED:	energiedispersiv
EI:	Elektronenstoß-Ionisation (<i>electron impact ionization</i>)
EPDM:	Ethylen-Propylen-Dien
ESI:	Elektrospray-Ionisation (<i>electrospray ionization</i>)
Et:	Ethyl(-Rest)
EtOH:	Ethanol

EXAFS:	<i>Extended X-ray Absorption Fine Structure (Spectroscopy)</i>
Fe(Cp) ₂ :	Ferrocen
FFF (F ³):	Feld-Fluss-Fraktionierung
FP:	Fundamentalparameter
(FT)-IR:	(FOURIER-Transform-)Infrarot (-Spektrskopie)
HAc:	Essigsäure (Ethansäure)
HAPG:	<i>Highly Annealed Pyrolytic Graphite</i>
Hb:	Hämoglobin
HBV:	Hepatitis-B-Virus
hcp:	<i>hexagonal closest packing</i> (hexagonal dichteste Kugelpackung)
HIV:	Humanes Immundefizienz-Virus (<i>human immunodeficiency virus</i>)
HOMO:	<i>Highest Occupied Molecular Orbital</i> (höchstes besetztes Orbital eines Moleküls)
HOPG:	<i>Highly Oriented Pyrolytic Graphite</i>
HPLC:	Hochleistungsflüssigchromatographie (<i>High performance liquid chromatography</i>)
hs:	<i>high spin</i>
HV:	hochviskos
ICP:	induktiv gekoppeltes Plasma (<i>Inductively Coupled Plasma</i>)
ISO:	International Organization for Standardization (Internationale Organisation für Normung)
LA:	Laserablation (<i>laser ablation</i>)
LF:	Ligandenfeld(-theorie)
LFSE:	Ligandenfeldstabilisierungsenergie
LIESST:	<i>Light Induced Excited Spin State Trapping</i>
ls:	<i>low spin</i>
ltm:	<i>lifetime</i>
LUMO:	<i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i> (niedrigstes unbesetztes Orbital eines Moleküls)
Me:	Methyl(-Rest)
MEK:	Methylethylketon
MeO:	Methoxy(-Rest)
MeOH:	Methanol
Met-Hb:	Methämoglobin
MO:	Molekülorbital

MOF:	<i>Metal-organic framework(s)</i> (Metallorganische Gerüstverbindung(en))
MS:	Massenspektrometrie
NAD(P) ⁺ (NAD(P)H+H ⁺):	Nicotinsäureamid-adenin-dinucleotid(-phosphat)
NIST:	National Institute of Standards and Technology
NMR:	Kernspinresonanz(-spektroskopie) (<i>Nuclear magnetic resonance</i>)
NV:	niederviskos
OEP:	β-Octaethylporphyrin
OES:	optische Emissionsspektroskopie
P:	Porphin
PBS:	Phosphatgepufferte Salzlösung (<i>Phosphate buffered saline</i>)
PE:	Polyethylen
PET:	Polyethylenterephthalat
Ph:	Phenyl
PFA:	Perfluoralkoxy-Kunststoffe (Teflon-ähnlich)
PPIX:	Protoporphyrin IX
PPA:	Polyphosphorsäure (<i>Polyphosphoric acid</i>)
ppb:	<i>parts per billion</i> (µg/kg)
ppm:	<i>parts per million</i> (mg/kg)
ppq:	<i>parts per quadrillion</i> (pg/kg)
ppt:	<i>parts per trillion</i> (ng/kg)
PSE:	Periodensystem der Elemente
PTFE:	Polytetrafluorethylen (Teflon)
REM:	Rasterelektronenmikroskop(ie)
RFA:	Röntgenfluoreszenzanalyse
RM:	Referenzmaterial
SBCA:	<i>spherically bent analyzer crystal</i>
SCO (oder SC):	<i>Spin Crossover</i>
SDBS:	<i>Spectral Database for Organic Compounds</i>
SDS-PAGE:	Natriumdodecylsulfat-Polyacrylamid-Gelelektrophorese (<i>Sodium dodecyl sulfate Polyacrylamide gel electrophoresis</i>)
S _E Ar:	elektrophile Substitution am Aromaten
SEM:	<i>Scanning Electron Microscope</i> (engl. REM)
S _N :	nucleophile Substitution
S/N:	Signal-zu-Rausch-Verhältnis (<i>signal-to-noise ratio</i>)
SR:	<i>Synchrotron Radiation</i> (Synchrotronstrahlung)

TC:	<i>Thin layer chromatography</i> (engl. für DC)
TCPP:	meso-Tetra(p-carboxyphenyl)porphyrin
TCIPP:	meso-Tetra(p-chlorophenyl)porphyrin
TEA:	Triethylamin
TEM:	Transmissionselektronenmikroskop(ie)
TFcP:	meso-Tetraferrocenylporphyrin
THF:	Tetrahydrofuran
TMePP:	meso-Tetra(p-methylphenyl)porphyrin
TMxPP:	meso-Tetra(p-methoxyphenyl)
TOF:	<i>Time of flight</i> (Flugzeit-Massenspektrometrie)
TPC:	meso-Tetraphenylchlorin
TPP:	meso-Tetraphenylporphyrin
Tris:	Tris(hydroxymethyl)-aminomethan
UV:	ultraviolettes Licht
WD:	wellenlängendispersiv
Vis:	sichtbares Licht (Licht im sichtbaren Wellenlängenbereich)
XAFS:	<i>X-ray Absorption Fine Structure (Spectroscopy)</i>
XANES:	<i>X-ray Absorption Near Edge Structure Spectroscopy</i> (Röntgen-Nahkanten-Absorptionsspektroskopie)
XAS:	<i>X-ray Absorption Spectroscopy</i> (Röntgenabsorptions-Spektroskopie)
XRD:	<i>X-ray powder Diffraction</i> (Röntgenpulver-Diffraktometrie)
ZRM:	zertifiziertes Referenzmaterial

Chemikalienliste

Aceton (Propanon, CH_3COCH_3), $\omega_{\text{rel}} \geq 99,5\%$, zur Synthese, *Roth*

Acetonitril (Essigsäurenitril, Ethansäurenitril, CH_3CN), Rotisolv® HPLC Gradient Grade, *Roth*

Additive BYK-1790, BYK-350 und DisperBYK-111, *BYK Additives & Instruments*

Aktivkohle (C), p. a., Pulver, *Roth*

Albumin Fraktion V (Bovines Serumalbumin, *bovine serum albumin*, BSA), $\omega_{\text{rel}} \geq 98\%$, pulv. für Molekularbiologie, *Roth*

Aluminium-Standard-Lösung, $\beta(\text{Al}) = 1000 \text{ mg/L}$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ in 2 – 3% HNO_3 , Certipure®, *Merck*

Ammoniak ($\text{NH}_3(\text{aq})$), konz., $\omega_{\text{rel}}(\text{NH}_3) = 30 - 33\%$, reinst, *Roth*

(L)-(+)-Ascorbinsäure ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$), $\geq 99\%$, p. a., *Roth*

Benzaldehyd ($\text{C}_7\text{H}_6\text{O}$), $\geq 99\%$, ReagentPlus®, *Sigma-Aldrich*

2, 6-Bis-(benzimidazol-2-yl)pyridin (bzimpy, $\text{C}_{19}\text{H}_{13}\text{N}_5$), *Sigma-Aldrich*

BRADFORD-Reagenz, Roti®-Quant, 5x Konzentrat, *Roth*

Calciumchlorid (CaCl_2), $\geq 93,0\%$, wasserfrei, Granulat, $d \leq 7,00 \text{ mm}$, *Sigma-Aldrich*

Calciumchlorid-hexahydrat ($\text{CaCl}_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$), $\geq 97\%$, Ph. Eur., *Roth*

Calciumhydroxid ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), Rectapur, *VWR*

Cer – Standard-Lösung, $\beta(\text{Ce}) = 1000 \text{ mg/L}$, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ in 2% HNO_3 , Roti®Star, *Roth*

4-Chlorbenzaldehyd (p-Chlorbenzaldehyd, $\text{C}_7\text{H}_5\text{ClO}$), 97%, *Sigma-Aldrich*

Chlorsulfonsäure (HSO_3Cl), 99%, *Sigma-Aldrich*

Chrom-Standard-Lösung, $\beta(\text{Cr}) = 1000 \text{ mg/L}$, $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ in 2 – 3% HNO_3 , Certipure®, *Merck*

Cobalt-Standard-Lösung, $\beta(\text{Co}) = 1000 \text{ mg/L}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ in 2 – 3% HNO_3 , Certipure®, *Merck*

2, 3-Dichlor-5, 6-dicyano-1, 4-benzochinon (DDQ, $\text{C}_8\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_2$), 98%, *Sigma-Aldrich*

Dichlormethan (DCM, CH_2Cl_2), $\geq 99,5\%$, zur Synthese, *Roth*

Diethylether ($(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{O}$), $\geq 99,5\%$, zur Synthese, stabilisiert, *Roth*

3, 4-Diethylpyrrol ($\text{C}_8\text{H}_{13}\text{N}$), 98%, *abcr*

N, N-Dimethylformamid (DMF, $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$), $\geq 99,5\%$, zur Synthese, *Roth*

N, N-Dimethylformamid, deuteriert (DMF-D₇, $\text{C}_3\text{D}_7\text{NO}$), 99,5%, *deutero*

Dimethylsulfoxid, deuteriert (DMSO-D₆, $\text{C}_2\text{D}_6\text{OS}$), 99,8%, *deutero*

Eisen (Fe), $\geq 99,5\%$, p. a., pulv., *Roth*

Eisen(II)-chlorid-hydrat ($\text{FeCl}_2 \cdot x \text{ H}_2\text{O}$), $\geq 98\%$, reinst, *Roth*

Eisen(II)-chlorid-tetrahydrat ($\text{FeCl}_2 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$), 98%, ReagentPlus®, *Sigma-Aldrich*

Eisen(II)-chlorid-tetrahydrat ($\text{FeCl}_2 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$), $\geq 99,0\%$, puriss. p. a., *Sigma-Aldrich*

Eisen(III)-chlorid-hexahydrat ($\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$), $\geq 99\%$, p. a., *Roth*

Eisen(II)-disulfid (FeS_2), 99,8% trace metals basis, pulv. $d < 325 \text{ mesh}$, *Sigma-Aldrich*

Eisen(II, III)-oxid (Fe_3O_4), 95%, Pulver, $d < 5 \mu\text{m}$, *Sigma-Aldrich*

Eisen(II, III)-oxid (Fe_3O_4), 97% trace metals basis, Nanopulver, $d = 50 - 100 \text{ nm}$, *Sigma-Aldrich*

Eisen(III)-oxid (Fe_2O_3), $\geq 99\%$, Pulver, $d < 5 \mu\text{m}$, *Sigma-Aldrich/ Honeywell*

Eisen(III)-oxid (Fe_2O_3), Nanopulver, $d < 50 \text{ nm}$ (BET), *Sigma-Aldrich*

Eisen(II)-perchlorat-hydrat ($\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$), 98% , *Sigma-Aldrich*

Eisen(III)-perchlorat-hydrat ($\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$), kristallin, *Sigma-Aldrich*

Eisen-Standard-Lösung, $\beta(\text{Fe}) = 1000 \text{ mg/L}$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ in $0,5 \text{ M HNO}_3$, Certipur®, *Merck*

Eisen(II)-sulfat-heptahydrat ($\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$), $\geq 99\%$, p. a., ACS, *Roth*

Eisen(II)-sulfid (FeS), $99,9\%$ (trace) metals basis, $d < 100 \text{ mesh}$, *Sigma-Aldrich & Alfa Aesar*

Epoxidharz-System: EpoThin 2 Epoxy Resin 20-3440-032 (Harz) und EpoThin 2 Epoxy Härter 20-3442-064 (Härter), *Buehler*

Essigsäure (Ethansäure, CH_3COOH), $\omega_{\text{rel}}(\text{CH}_3\text{COOH}) = 100\%$ (Eisessig), Rotipuran®, p. a., *Roth*

Essigsäureanhydrid (Acetanhydrid, Ethansäureanhydrid, $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3$), $\geq 99\%$, zur Synthese, *Roth*

Ethanol (Ethylalkohol, EtOH, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$), $\omega_{\text{rel}} \geq 99,8\%$, vergällt mit ca. $1\% \text{ MEK}$, *Roth*

Ferrocen (Bis(η^5 -cyclopentadienyl)eisen(II), $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{Fe}$), 98% , *Sigma-Aldrich*

Flusssäure ($\text{HF}_{(\text{aq})}$), $\omega_{\text{rel}}(\text{HF}) = 40 - 50\%$, p.a., *Merck*

Formaldehyd (Methanal, HCHO), als wässrige Lösung (Formalin), $\omega_{\text{rel}}(\text{HCHO}) = 37\%$, zur Synthese, *Roth*

4-Formylbenzoesäure (4-Carboxybenzaldehyd, $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_3$), 97% , *Sigma-Aldrich*

Glaswolle

Hexan (n-Hexan, C_6H_{14}), $\geq 99\%$, zur Synthese, *Roth*

Hoechst Wachs C, Mikropulver, *Merck*

humanes Hämoglobin, lyophilisiertes Pulver, $\omega_{\text{rel}}(\text{Fe}) = 0,25 - 0,35\%$, $\leq 15\% \text{ H}_2\text{O}$, *Sigma-Aldrich*

Iod (I_2), $\geq 99,8\%$, *Riedel-de-Haen*

iso-Propanol (2-Propanol, Propan-2-ol, iso-Propylalkohol, $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$), Rotisolv® HPLC, *Roth*

Kaliumbromid (KBr), p.a., *Sigma-Aldrich*

Kaliumhydroxid (KOH), für Analyse, Plätzchen, *Merck*

Kaliumiodid (KI), $99,99 + \%$, *Aldrich*

Kieselgel 60 (SiO_2), $d = 0,04 - 0,063 \text{ mm}$, *Roth*

Lack (hochviskos), Glanzlack 49827, *Schekolin AG*

Lack (niederviskos), Glanzlack 4982700002, *Schekolin AG*

Lanthan-Standard-Lösung, $\beta(\text{La}) = 1000 \text{ mg/L}$, La_2O_3 in $2\% \text{ HNO}_3$, Roti®Star, *Roth*

Magnesiumsulfat (MgSO_4), $\geq 97\%$, reagent grade, wasserfrei, *Sigma-Aldrich*

Mangan-Standard-Lösung, $\beta(\text{Mn}) = 1000 \text{ mg/L}$, $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ in $2 - 3\% \text{ HNO}_3$, Certipure®, *Merck*

meso-Tetraphenylporphyrin (TPP, $\text{C}_{44}\text{H}_{30}\text{N}_4$), $\geq 99\%$, *Sigma-Aldrich*

meso-Tetraphenylporphyrin (TPP, $\text{C}_{44}\text{H}_{30}\text{N}_4$), $\geq 99,0\%$ (HPLC), *Sigma-Aldrich*

Methanol (Methylalkohol, MeOH, CH₃OH), ≥ 99,8% (GC), puriss. p. a., ACS reagent, *Sigma-Aldrich & Merck*

Methanol (Methylalkohol, MeOH, CH₃OH), Rotisolv® HPLC Gradient, *Roth*

Methanol, deuteriert (Methanol-D₄, CD₃OD), 99,8%, *deutero*

4-Methoxybenzaldehyd (p-Methoxybenzaldehyd, p-Anisaldehyd, C₈H₈O₂), 98%, *Sigma-Aldrich*

4-Methylbenzaldehyd (p-Methylbenzaldehyd, p-Tolualdehyd, C₈H₈O), 97%, *Sigma-Aldrich*

Molekularsieb 4 Å (Metall-Alumosilicate, Sodalith / Zeolith), Typ 514, *d (Pore) = 0,4 nm*, Perforform, *Roth*

Multielement-Standard-Lösung IV (Multi IV), $\beta = 1000 \text{ mg/L}$, $\rho = 1,09 \text{ g/cm}^3$, Elemente: Ag, Al, B, Ba, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, In, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Sr, Tl, Zn, *Merck*

Natriumcarbonat (Na₂CO₃), ≥ 99,5%, p. a., ACS, *Roth*

Natriumchlorid (NaCl), reinst, *Merck*

Natriumdihydrogenphosphat-monohydrat (NaH₂PO₄ · H₂O), für Analyse, *Merck*

Natriumdithionit (Natriumhydrosulfit, Na₂S₂O₄), ≥ 82%, *Sigma-Aldrich*

Natriumhydrogenphosphat-dihydrat (Na₂HPO₄ · 2 H₂O), für Analyse, *Merck*

Natriumhydroxid (NaOH), ≥ 99%, p. a., ISO, Plätzchen, *Roth*

Natriumsulfat (Na₂SO₄), ≥ 99,0%, ACS reagent, wasserfreies Granulat, *Sigma-Aldrich*

Natriumsulfit (Na₂SO₃), wasserfrei, 98,7%, *VWR*

Natronlauge (NaOH_(aq)), Maßlösung $c(\text{NaOH}) = 0,1 \text{ mol/L}$, $f = 1$, *AppliChem Panreac*

Nickel-Standard-Lösung, $\beta(\text{Ni}) = 1000 \text{ mg/L}$, Ni(NO₃)₂ in 2 – 3% HNO₃, Certipure®, *Merck*

Öl, für Ölbäder, *Acros Organics*

o-Phenylendiamin (C₆H₈N₂), 99,5%, Flakes, *Sigma-Aldrich*

Phosphorsäure (H₃PO_{4(aq)}), $\omega_{\text{rel}}(\text{H}_3\text{PO}_4) = 85\%, \dots$

Phosphorylchlorid (Phosphor(V)-chloridoxid, Phosphor(V)-oxochlorid, POCl₃), 99%, ReagentPlus®, *Sigma-Aldrich*

Polyphosphorsäure (PPA, H_{n+2}P_nO_{3n+1}), 105%- & 115%-Basis, reagent grade, *Sigma-Aldrich & Honeywell / Fluka*

Propansäure (Propionsäure, CH₃CH₂COOH), ≥ 99,5%, reagent grade, *Sigma-Aldrich & Honeywell / Fluka*

Protein-Längen-Standard, PageRuler unstained Protein Ladder, 10 – 200 kDa, *Thermo Scientific*

Protoporphyrin IX (PPIX, C₃₄H₃₄N₄O₄), ≥ 95%, *Sigma-Aldrich*

Pyridin (C₅H₅N), ≥ 99%, zur Synthese, *Roth*

2, 6-Pyridindicarbonsäure (Pyridin-2, 6-dicarbonsäure, Dicolinsäure, C₇H₅NO₄), 99%, *Sigma-Aldrich*

Pyrrol (C₄H₅N), 98%, reagent grade, *Sigma-Aldrich*

Salpetersäure ($\text{HNO}_{3(\text{aq})}$), $\omega_{\text{rel}}(\text{HNO}_3) = 65\%$, subboiled aus p. a., Emsure®, Merck

Salzsäure ($\text{HCl}_{(\text{aq})}$), konz., $\omega_{\text{rel}}(\text{HCl}) = 32\%$, p. a., Emsure®, Merck

Salzsäure ($\text{HCl}_{(\text{aq})}$), konz., $\omega_{\text{rel}}(\text{HCl}) = 32\%$, p. a., Rotipuran®, ISO, Roth

Salzsäure ($\text{HCl}_{(\text{aq})}$), konz. rauchend, $\omega_{\text{rel}}(\text{HCl}) = 37\%$, p. a., Emsure®, Merck

Schwefelsäure ($\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{aq})}$), konz., $\omega_{\text{rel}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 95 - 97\%$, zur Analyse, Kraft

SDS-Laufpuffer (25 mM Tris, 192 mM Glycin, 0,1% SDS, pH = 8,3)

SDS-Probenpuffer (20 mM Tris/HCl, 2 mM Na-EDTA, 5% SDS, 0,02% Bromphenolblau in 90 mL H_2O → vor Gebrauch: + 10% 2-Mercaptoethanol, 10% Glycerin)

SDS-Sammelgel (Polyacrylamid/Bisacrylamid, 40%: ; SDS::; Tris/HCl, 1,5 M, pH = 6,8;; TEMED::; APS, 10%:)

SDS-Trenngel (Polyacrylamid/Bisacrylamid, 40%: 6 mL; SDS, 1%: 1,5 mL; Tris/HCl, 1,5 M, pH = 8,8: 4,2 mL; H_2O , reinst: 3,3 mL; TEMED: 30 μL ; APS, 10%: 75 μL)

Silberfärbung-Lösungen: Entfärber / Fixierer (40% EtOH, 10% Essigsäure in H_2O), Farmers Reducer (jeweils 1 Spatelspitze Kaliumhexacyanoferrat(III) und Natriumthiosulfat in H_2O), Natriumcarbonat-Lösung (2,5%), Entwickler (Formaldehyd: 400 μL in 100 mL Na_2CO_3 -Lösung), Essigsäure (5% in H_2O), Silbernitrat-Lösung (0,1% in H_2O)

Tetrahydrofuran (THF, $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$), extra pure, stabilisiert mit 0,025% BHT, Acros Organics

Tetrahydrofuran (THF, $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$), 99,7+%, HPLC Grade, unstabilisiert, Alfa Aesar

Toluol (C_7H_8), $\geq 99,5\%$, zur Synthese, Roth

Triethylamin (TEA, $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}$), $\geq 99\%$, Sigma-Aldrich

Trichlormethan (Chloroform, CHCl_3), $\geq 99\%$, Rotipuran®, p. a., Roth

Trichlormethan, deuteriert (Chloroform-D, CDCl_3), 99,8%, deuterio

Trockenperlen (Silica-Basis mit Indikator), verschiedene

Wasser (H_2O), VE

Wasser (H_2O), reinst

Wasserstoffperoxid ($\text{H}_2\text{O}_{2(\text{aq})}$), $\omega_{\text{rel}}(\text{H}_2\text{O}_2) = 30\%$, Rotipuran®, p. a., ISO, stabilisiert, Roth

Xylol (C_8H_{10}), Isomerengemisch, reagent grade, Sigma-Aldrich

Geräte- und Materialliste

Analysenwaage:	<i>Adventurer Pro</i> , $d = 0,0001$ g, <i>Ohaus</i> , Greifensee, Schweiz.
DC-Platten:	ALUGRAM® SIL G, <i>Machery-Nagel</i> , Düren, Deutschland.
Dispergiergerät:	<i>Ultra-Turrax® TUBE DRIVE CONTROL</i> , mit Dispergiergefäßen, <i>IKA-Werke GmbH & Co. KG</i> , Staufen, Deutschland.
Einbettformen:	zylindrisch, <i>Buehler</i> , Lake Bluff, IL, USA.
Einwegspatel:	<i>smartSpatula®</i> , 210 mm, blue, <i>LevGo, Inc.</i> , Berkeley, CA, USA.
Einwegspritzen:	5 mL und 10 mL, dazugehörige Kanülen, verschiedene Hersteller.
Elektrophoresekammer	
Eppendorf-Gefäße:	1,5 mL und 2 mL, <i>Eppendorf</i> , Deutschland.
Filmaufziehgerät:	<i>Automatisches Filmaufziehgerät S</i> , <i>BYK Additives & Instruments</i> , Wesel, Deutschland.
Filterpapier:	Rundfilter für qualitative Analyse, Basic, $d = 70$ mm, 90 mm & 110 mm, <i>IDL GmbH & Co. KG</i> , Nidderau, Deutschland.
Glasgeräte:	Rundkolbenkolben, Kühler, Schliffstopfen, Bechergläser, Erlenmeyer-Kolben, Uhrgläser, Messzylinder, Messkolben, Saugflasche (mit Porzellan-Büchnertrichter), Schütteltrichter, Trichter, Tropftrichter, Woulfe'sche Flasche, Glasschalen, Exsikkatoren, Trockenrohre.
Grobwaage:	<i>Kern 572</i> , Maximalgewicht 6100 g, $d = 0,1$ g, <i>Kern & Sohn GmbH</i> , Balingen-Frommern, Deutschland.
Hammer	
ICP-OES:	<i>Spectro ARCOS</i> , <i>Spectro Analytical Instruments GmbH</i> , Kleve, Deutschland.
IR-Spektrometer:	<i>Tensor 27</i> , mit ATR- und KBr-Messzelle, <i>Bruker Corporation</i> , Billerica, MA, USA.
Klebefilm:	<i>Tesafilm® Kristall-Klar</i> , <i>tesa®</i> , Norderstedt, Deutschland <i>Ultralen Film</i> , <i>Ultralen Film GmbH</i> , Weil am Rhein, Deutschland

Korkringe	
Kunststoffgeräte (für HF):	Bechergläser, Messzylinder, Trichter.
Küvetten:	<i>Halb-Mikroküvetten</i> , PS, $d = 10$ mm, $h = 45$ mm, $V = 1,6$ mL, <i>Sarstedt</i> , Nümbrecht, Deutschland.
Lichtmikroskop:	<i>Digital Microscope VHX 600</i> , Objektiv 100x – 1000x <i>VH-Z100R</i> , Keyence Corporation, Osaka, Japan.
Magnetrührer / Heizplatte:	mit Temperatursensor, <i>Heidolph Instruments GmbH & Co. KG</i> , Schwabach, Deutschland.
Massenspektrometer:	<i>ESI-TOF LCT Premier</i> , Waters, Milford, USA.
Mikro-RFA:	<i>μProbe EAGLE II</i> , mit Rhodium-Röhre, <i>EDAX</i> , Mawah, NJ, USA. <i>Fischerscope® X-ray XDV® -SDD</i> , Fischer, Sindelfingen, Deutschland. <i>M4 Tornado</i> , Bruker Corporation, MA, USA.
Mikrowelle:	<i>μPREP-A</i> , MWS, <i>Mikrowellen Laborsysteme GmbH</i> , Leutkirch, Deutschland. <i>turboWAVE</i> , <i>Mikrowellen Laborsysteme GmbH</i> , Leutkirch, Deutschland.
Mörser:	Achat
MÖßBAUER-Spektrometer:	<i>MIMOS II</i> , ^{57}Co -Quelle (in Rhodiummatrix).
NMR-Röhrchen:	<i>ST500</i> , <i>Norell</i> , Morganton, NC, USA.
NMR-Spektrometer:	<i>Ascend 400 MHz</i> mit Avance III Konsole, Sample Xpress und Prodigy BBFO Probenkopf, <i>Bruker Corporation</i> , MA, USA. <i>Ascend 400 MHz</i> mit Avance IIIHD Konsole, BACS und BB, <i>Bruker Corporation</i> , MA, USA. <i>Ultrashield 400 MHz</i> mit Avance I Konsole, BACS und DUL, <i>Bruker Corporation</i> , MA, USA.
Ölbad:	Siliconöl, <i>ACROS Organics/ Thermo Fisher Scientific</i> , Watham, MA, USA.
<i>Parafilm M</i> :	<i>American National Can</i> bzw. <i>Pechiney Plastic Packaging</i> , Chicago, IL, USA.
Pasteur-Pipetten:	Glas und PE
PE-Gefäße:	HDPE, 30 mL und 50 mL, <i>Nalgene</i> , Rochester, NY, USA.
PE-Schläuche:	verschiedene Maße
PET-Folien (Substrat):	<i>byko-charts Clear Polyester</i> , $d = 100$ μm, <i>BYK Additives & Instruments</i> , Wesel, Deutschland.

Petrischalen	
PFA-Gefäße	
pH-Elektrode:	<i>GPHR 1400 Digital-pH/mV-Meter, Greisinger Electronic, Regenstauf, Deutschland.</i>
pH-Papier:	Universalindikatorpapier pH = 0 – 14, verschiedene Hersteller.
Photometer (UV/Vis-Spektrom.):	<i>UV-1600 PC Spectrophotometer, VWR, Radnor, PA, USA.</i>
Pipetten:	5 µL, 10 – 100 µL, 100 – 1000 µL, <i>Eppendorf, Deutschland.</i>
Pipetten-Spitzen	
Planetenkugelmühle:	<i>Pulverisette 6, mit ZrO₂-Mahlwerkzeug, Fritsch, Idar-Oberstein, Deutschland.</i>
Plastikschalen	
Präzisionssäge:	<i>IsoMet 1000 Precision Saw, Buehler, Lake Bluff, IL, USA.</i>
Presswerkzeug	
Pulverdiffraktometer:	<i>D4 ENDEAVOR, mit Graphit-Monochromator, Bruker Corporation, Billerica, MA, USA.</i> <i>Stadi P, PSD-Detektor, STOE & Cie GmbH, Darmstadt, Deutschland.</i>
Quarzglasküvetten:	$d = 10 \text{ mm}$
REM:	<i>JSM-6610LV, Jeol, Akishima, Japan.</i>
Rotationsverdampfer:	<i>Rotavapor® R-100, mit Heizbad B-100, Vakuumpumpe V-100 und Interface I-100, Büchi Labortechnik GmbH, Essen, Deutschland.</i>
Rührfische	
Schleif-/ Poliermaschine:	<i>EcoMet 250, Buehler, Lake Bluff, IL, USA.</i>
Schliff fett	
Schliffklemmen	
Schnappdeckelgläser	
Schutzgas:	Argon
Septen	
Spiralraketel:	Stahl, nominelle Schichtdicken: $d = 25 \text{ µm}$, $d = 50 \text{ µm}$ und $d = 100 \text{ µm}$
Spritzenvorsatzfilter:	25 mm 0,45 µm Nylon Membran, <i>VWR, Radnor, PA, USA</i> + metallfreie Filter
<i>Sputter Coater:</i>	<i>Sputter Coater 108Auto, EO Elektronen-Optik-Service GmbH, Dortmund, Deutschland.</i>

Stoppuhr	
Styropor-Kisten (für Eis)	
Tablettenpresse	
Taschenmesser:	<i>Schweizer Armeemesser Hunstman (1.3713), Victorinox AG, Ibach, Schweiz.</i>
Teflonringe (für Schliffe)	
Trockenschrank:	<i>Thermo Fisher Scientific, Watham, MA, USA.</i>
Tücher:	<i>Light-Duty Tissue Wipers, One-Ply White Wipers, VWR, Radnor, PA, USA.</i>
Ultraschallbad:	<i>Elmasonic S-Klasse, 37 kHz Leistungultraschall, Elma, Singen, Deutschland.</i>
Ultraschallsonde:	<i>UP100H, Hielscher Ultrasonics, Teltow, Deutschland (und Wanaque, NJ, USA).</i>
<i>Ultra-Turrax®:</i>	<i>Ultra-Turrax®, IKA-Werke GmbH & Co. KG, Staufen, Deutschland.</i>
Vortexer:	<i>VV3, VWR, Radnor, PA, USA.</i>
Vakuumpumpe	
Vakuumschläuche	
XAFS-Spektrometer:	Labora Aufbau im Transmissionsmodus mit Optik in VON HÁMOS-Gemoetrie, TU Berlin. <i>μSR-XFM/μXAS Beamline ID21, European Synchrotron Radioation Facility, Grenoble, Frankreich.</i>
Zentrifugenröhrchen:	<i>50 mL, PP, mit Schraubverschluss, VWR, Radnor, PA, USA.</i>

Liste verwendeter spezieller Software

ATHENA [205]

ChemSketch (*ACD/Labs*, Toronto, Kanada), Version 2017.1.2 (C40E41)

Fold_it! (Johannes Gutenberg Universität Mainz)

ImageJ (*National Institutes of Health*, USA), Version 1.52a

Jmol, Version 14.2.12_2015.01.22

Python [204], darauf aufbauender *in-house*-Algorithmus der TU Berlin

Recoil (Department of Physics, Ottawa, Kanada)

Strukturformel Editor bzw. *Formel-Editor* (*SimpleSoft*, Braunschweig), Version 4.1

SpinWorks 4 (University of Manitoba, Kanada), Version 4.2.3.0

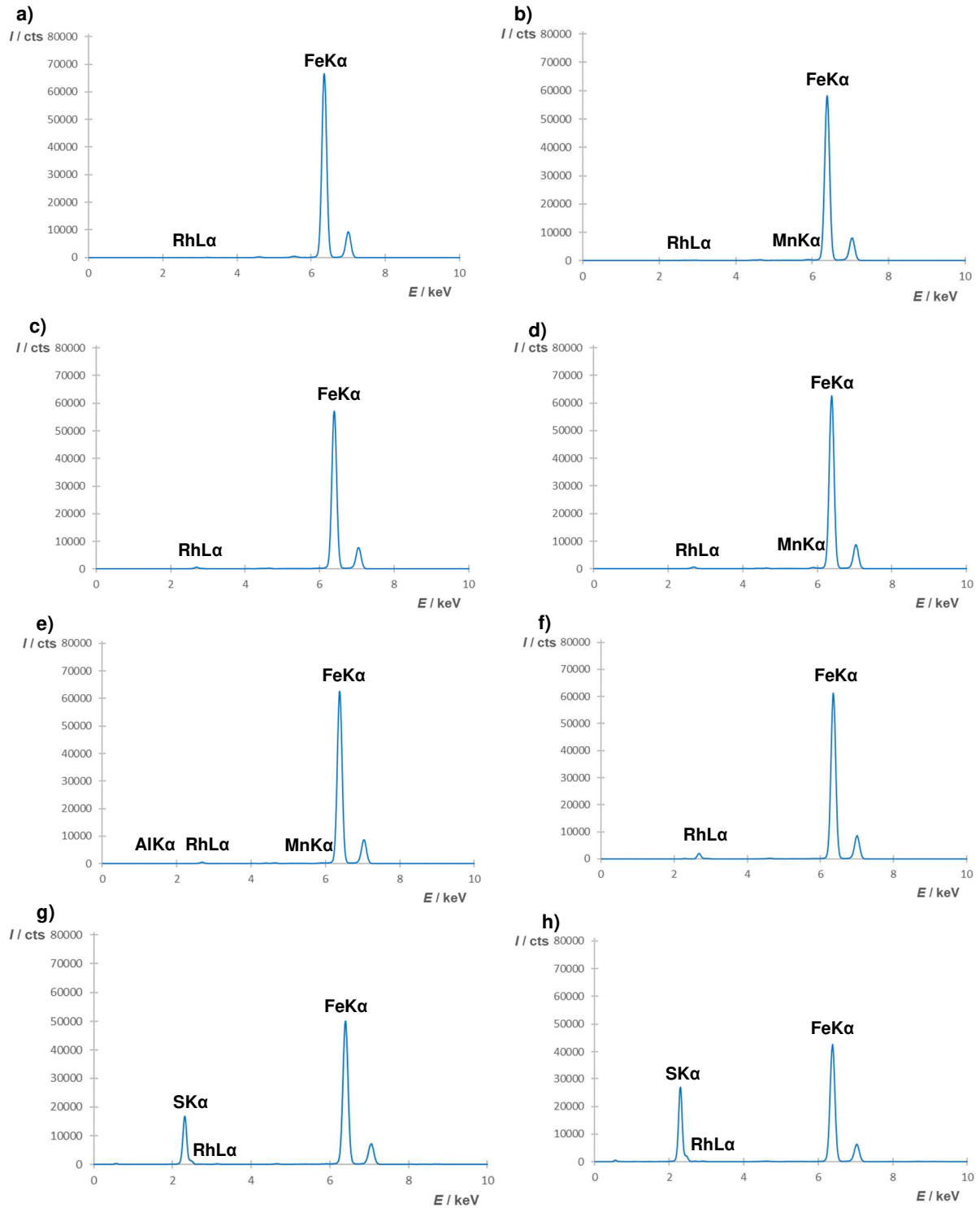
Swiss-Pdb Viewer / Deep View (Swiss Institute of Bioinformatics, Lausanne, Schweiz), Version 4.1.0

WinXPow (*STOE & Cie GmbH*, Darmstadt), Version 1.08

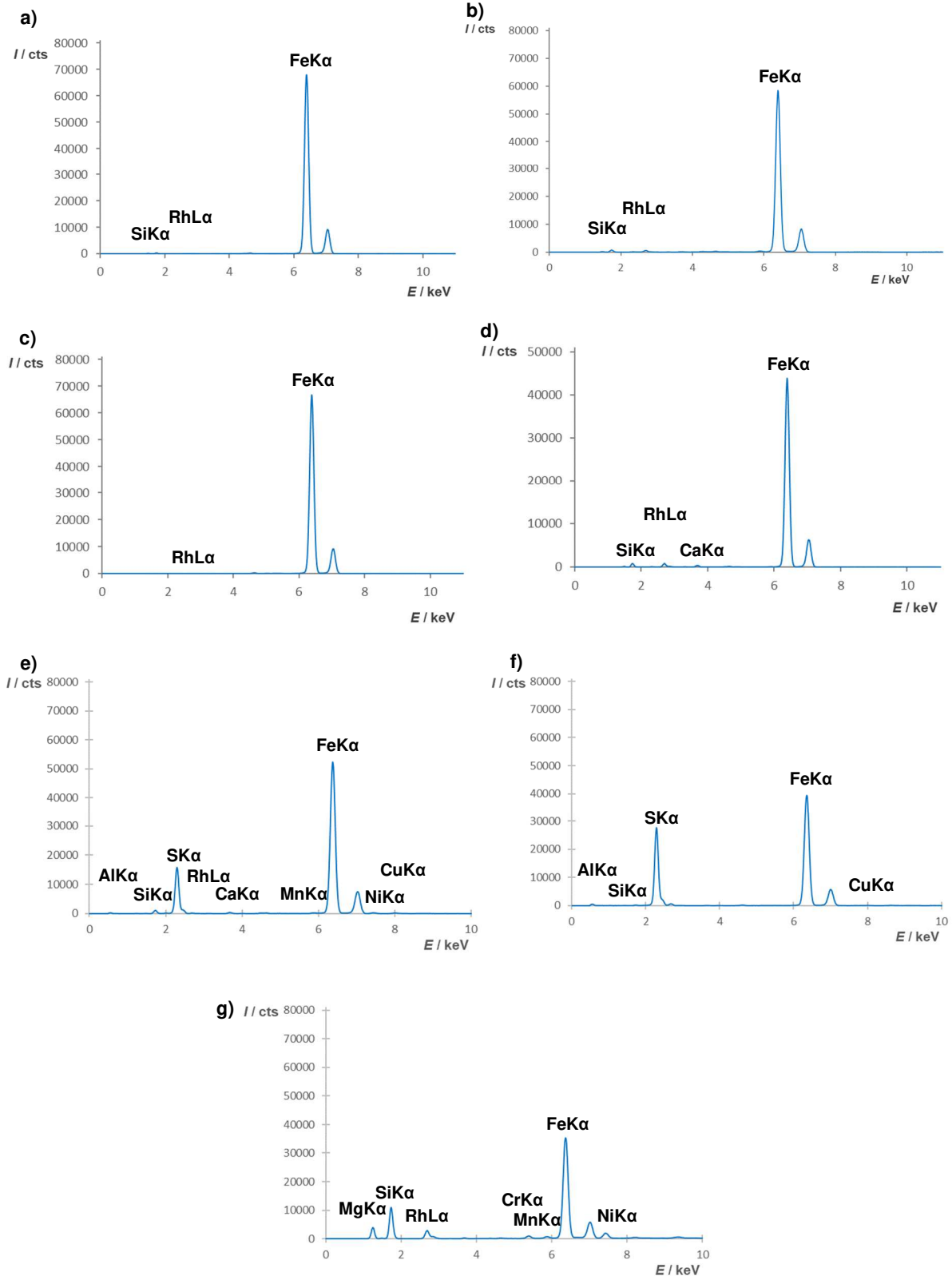
Weiteres: Die zu den genutzten Analysegeräten jeweils spezifisch dazugehörigen Softwarepakete (*M.Wave Professional* in der UV-Vis- und *OPUS* in der IR-Spektroskopie, *Spectro ICP Analyzer Pro* in der ICP-OES, *Vision 32* und *EAGLE Image* zur Durchführung der μ -RFA) sowie *Microsoft Office* und *Paint*.

Weitere Messwerte, Tabellen und Kalibrationen

Elementanalytik der anorganischen Eisenverbindungen:

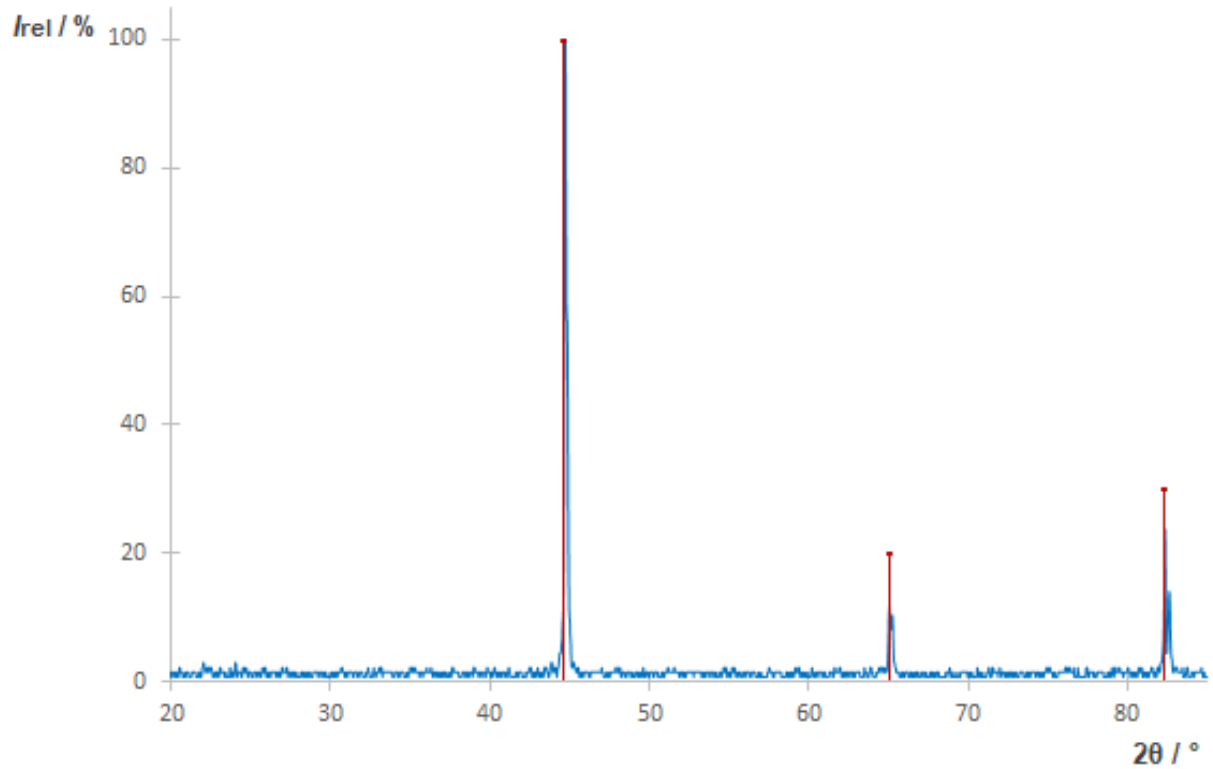


Graph. A1: μ -RFA-Spektren zur qualitativen Analyse der Reinstoffe – Aufgetragen ist die Fluoreszenzintensität I in Abhängigkeit von der Energie E , a) Eisenpulver, b) Fe₂O₃ Mikropartikel, c) Fe₂O₃ Nanopartikel, d) Fe₃O₄ Mikropartikel, e) Fe₃O₄ Nanopartikel, f) FeO(OH) Nanopartikel, g) FeS (C1), h) FeS₂ (C1). In allen Spektren ist das Signal der Röntgenröhre (Rh) mit gekennzeichnet.

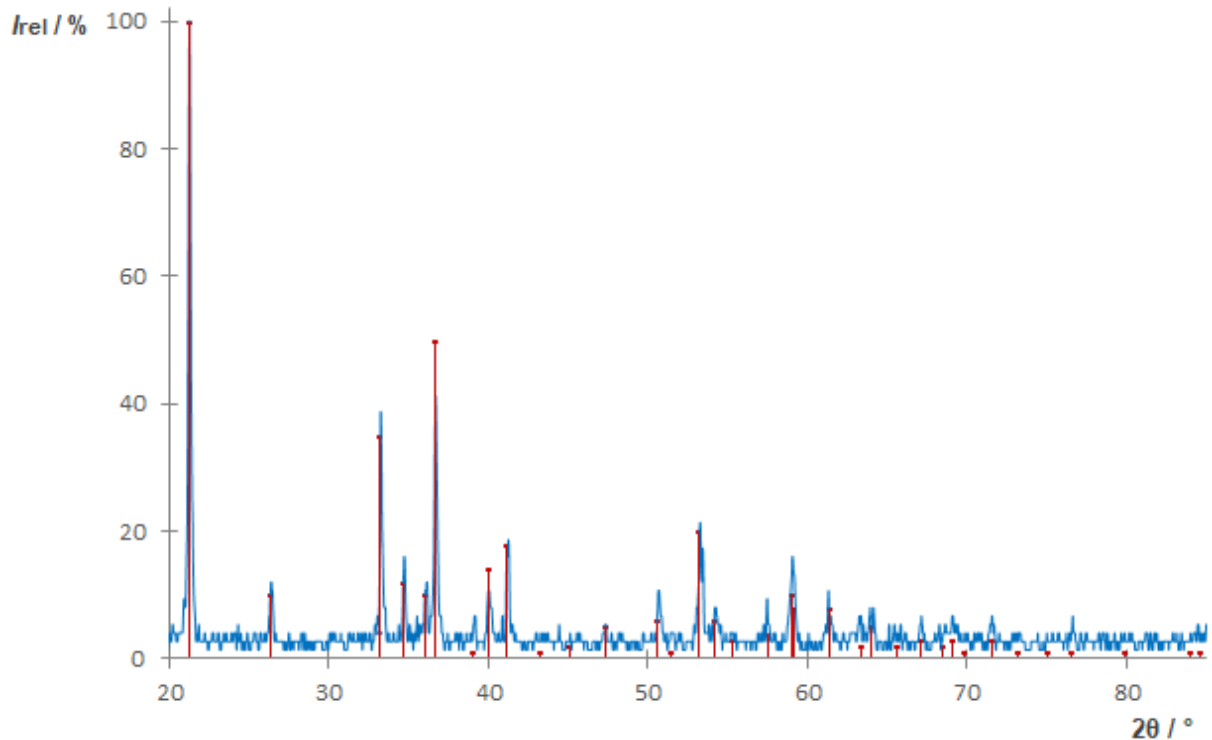


Graph. A2: μ -RFA-Spektren zur qualitativen Analyse der Realproben – Aufgetragen ist die Fluoreszenzintensität I in Abhängigkeit von der Energie E , a) Hämatit (Brasilien), b) Goethit (Marokko), c) Magnetit Einkristalle, d) Magnetit (Mexiko), e) Pyrrhotin (Harz), f) Pyrit (Peru), g) Olivinsand. In allen Spektren ist das Signal der Röntgenröhre (Rh) mit gekennzeichnet. Für die Spektren a) – d) vgl. Motz 2014 [180].

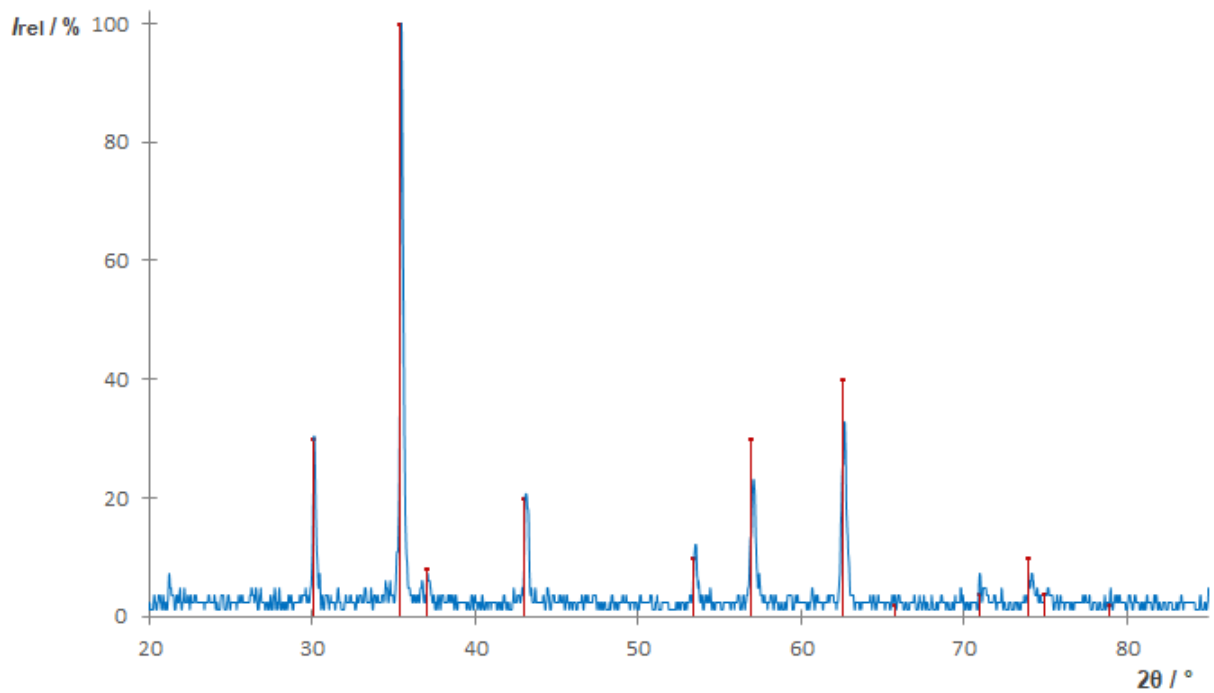
Speziation der anorganischen Eisenverbindungen:



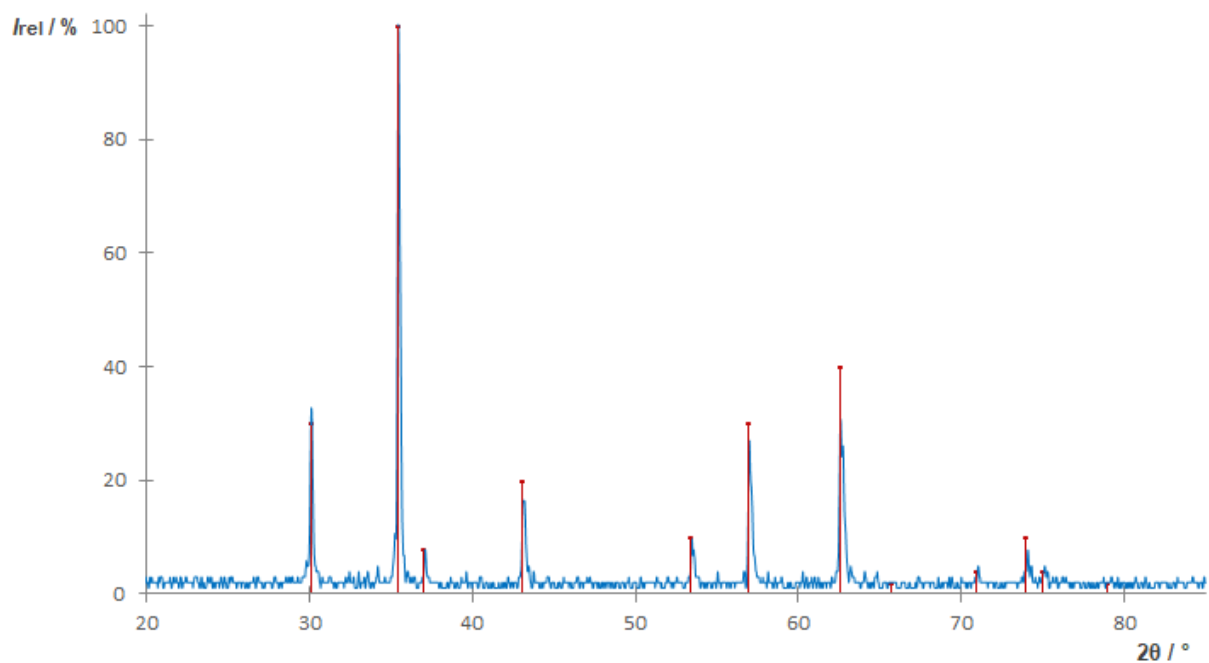
Graph. A3: Pulverdiffraktogramm des Eisenpulvers – Aufgetragen ist die relative Intensität in Abhängigkeit vom Beugungswinkel 2θ . Dargestellt ist das Probendiffraktogramm (blau) im Vergleich zum Referenzdiffraktogramm des α -Fe (PDF: [6-696]) (rot).



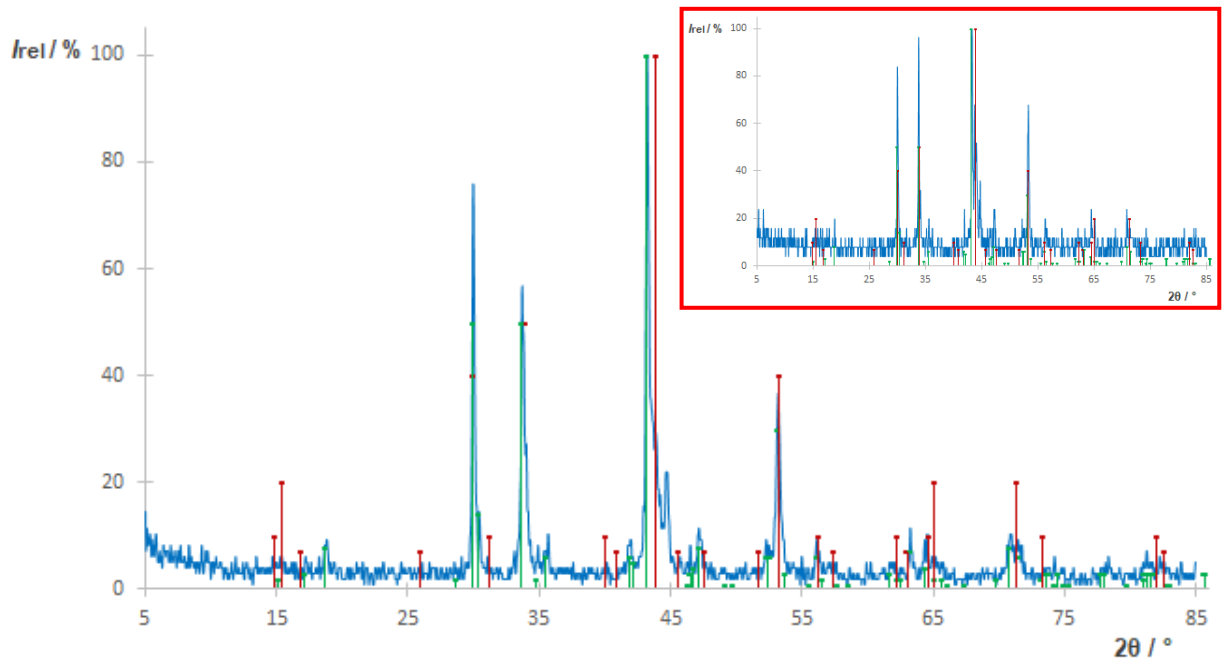
Graph. A4: Pulverdiffraktogramm der FeO(OH) Nanopartikel– Aufgetragen ist die relative Intensität in Abhängigkeit vom Beugungswinkel 2θ . Dargestellt ist das Probendiffraktogramm (blau) im Vergleich zum Referenzdiffraktogramm des α -FeO(OH) bzw. Goethits (PDF: [29-713]) (rot).



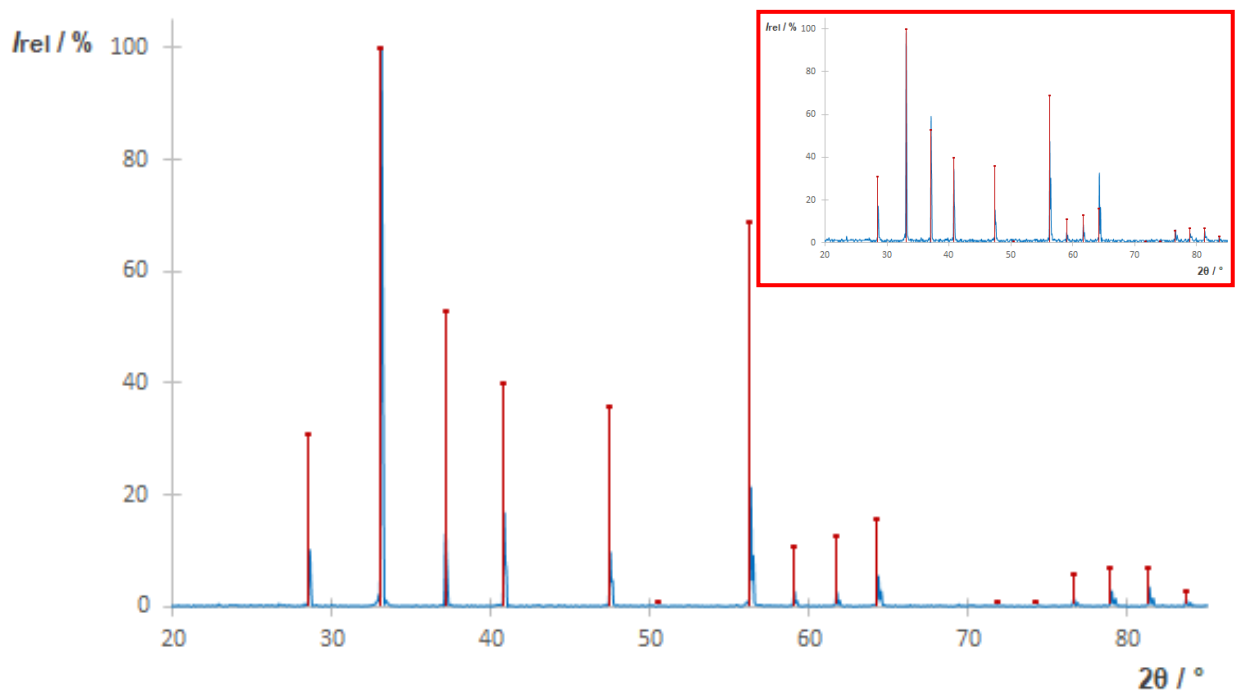
Graph. A5: Pulverdiffraktogramm der Fe_3O_4 Mikropartikel – Aufgetragen ist die relative Intensität in Abhängigkeit vom Beugungswinkel 2θ . Dargestellt ist das Probendiffraktogramm (blau) im Vergleich zum Referenzdiffraktogramm des Fe_3O_4 bzw. Magnetits (PDF: [19-629]) (rot).



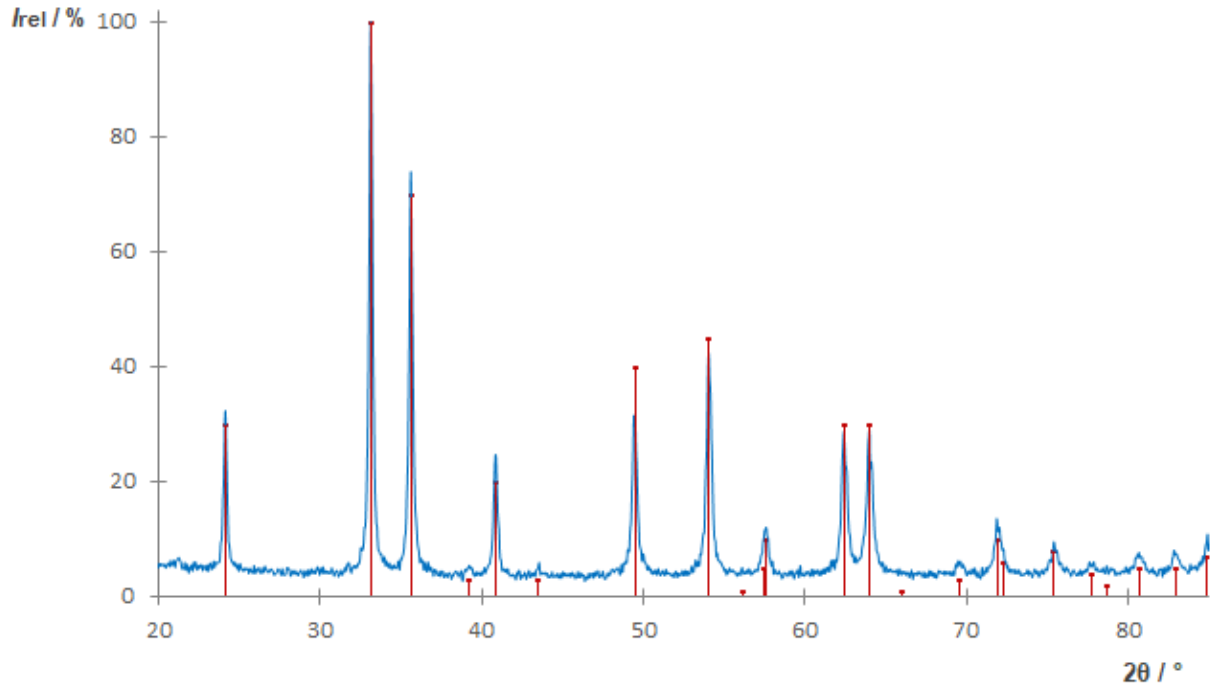
Graph. A6: Pulverdiffraktogramm der Fe_3O_4 Nanopartikel – Aufgetragen ist die relative Intensität in Abhängigkeit vom Beugungswinkel 2θ . Dargestellt ist das Probendiffraktogramm (blau) im Vergleich zum Referenzdiffraktogramm des Fe_3O_4 bzw. Magnetits (PDF: [19-629]) (rot).



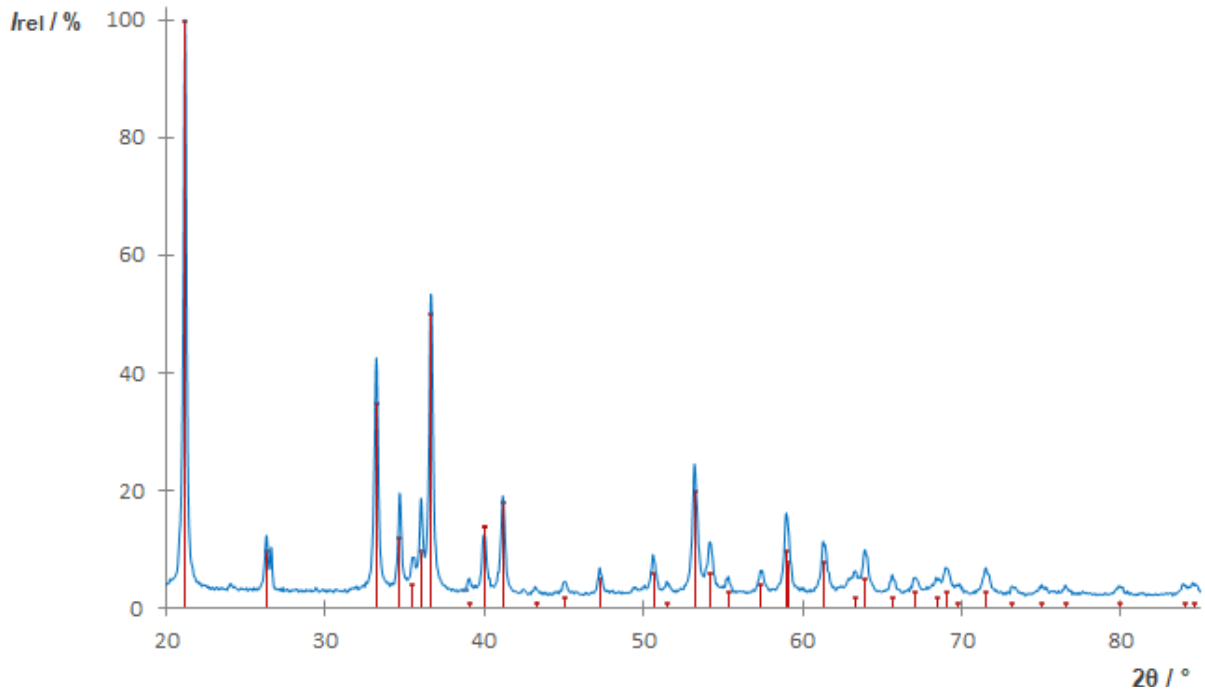
Graph. A7: Pulverdiffraktogramm des FeS C2 (und C1 im roten Kasten)– Aufgetragen ist die relative Intensität in Abhängigkeit vom Beugungswinkel 2θ . Dargestellt ist das Probendiffraktogramm (blau) im Vergleich zu den Referenzdiffraktogrammen des Fe_{1-x}S bzw. Pyrrhotin (PDF: [22-1120]) (rot) und des FeS als Troilit (PDF: [37-477]) (grün).



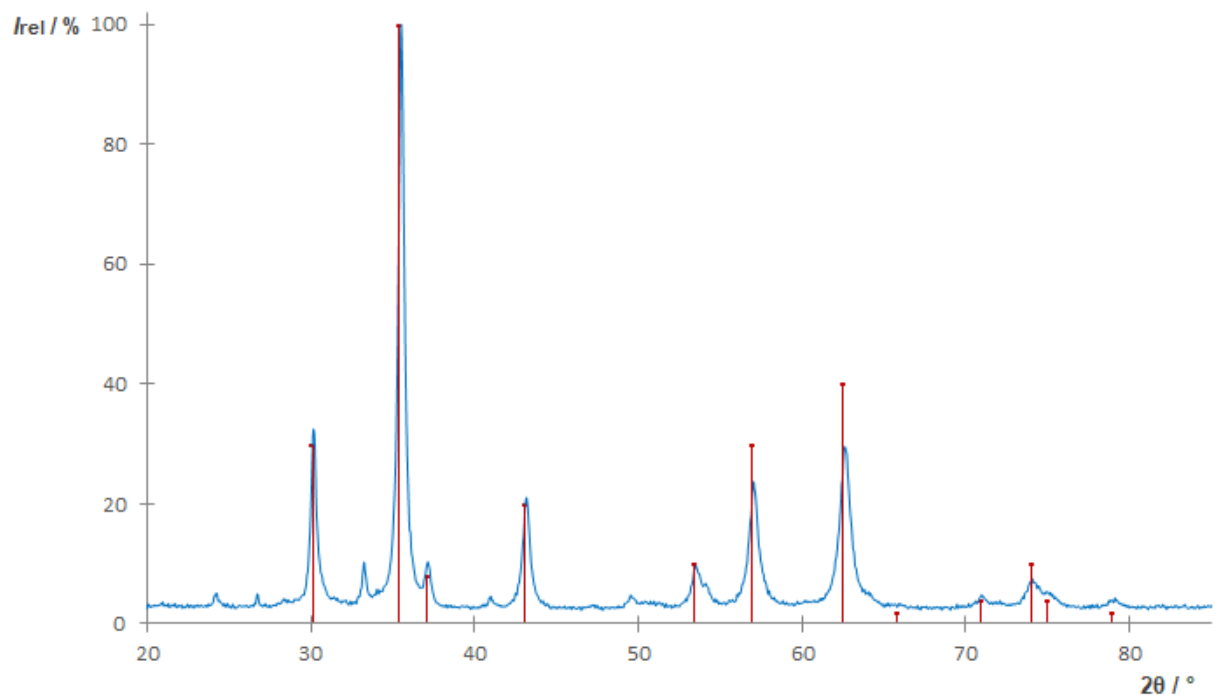
Graph. A8: Pulverdiffraktogramm des FeS_2 C2 (und C1 im roten Kasten) – Aufgetragen ist die relative Intensität in Abhängigkeit vom Beugungswinkel 2θ . Dargestellt ist das Probendiffraktogramm (blau) im Vergleich zum Referenzdiffraktogramm des FeS_2 bzw. Pyrits (PDF: [42-1340]) (rot).



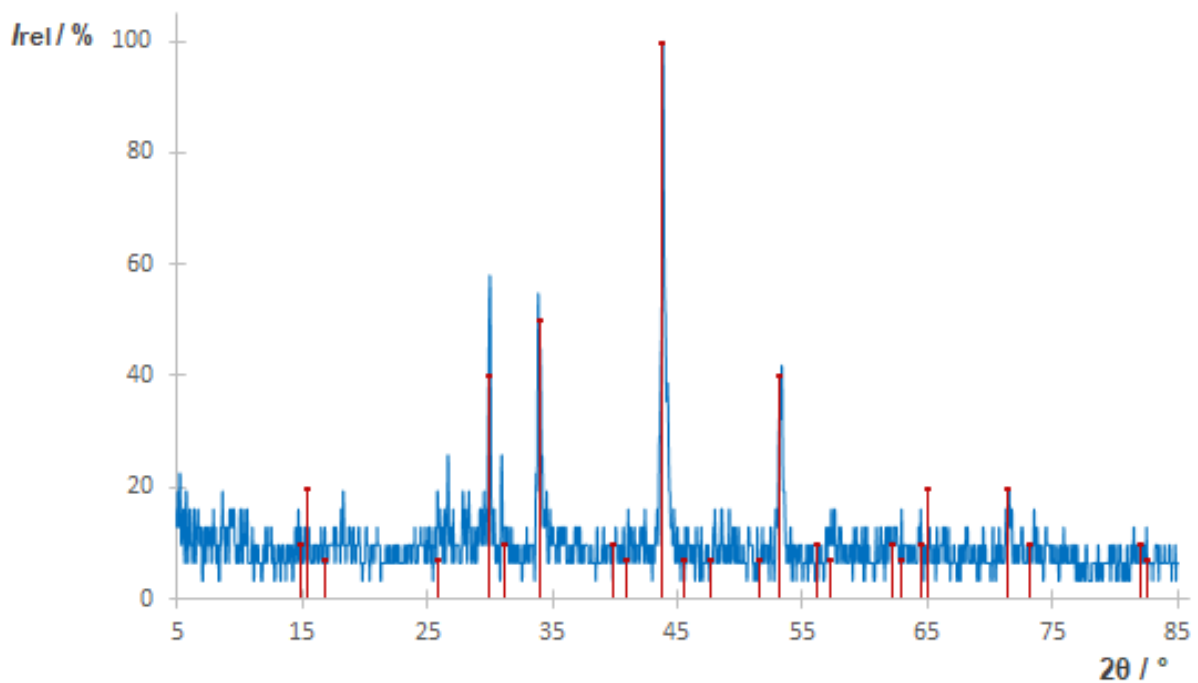
Graph. A9: Pulverdiffraktogramm des Hämatit (Brasilien) – Aufgetragen ist die relative Intensität in Abhängigkeit vom Beugungswinkel 2θ . Dargestellt ist das Probendiffraktogramm (blau) im Vergleich zum Referenzdiffraktogramm des Hämatits (PDF: [33-664]) (rot) (vgl.: Motz 2014 [180]).



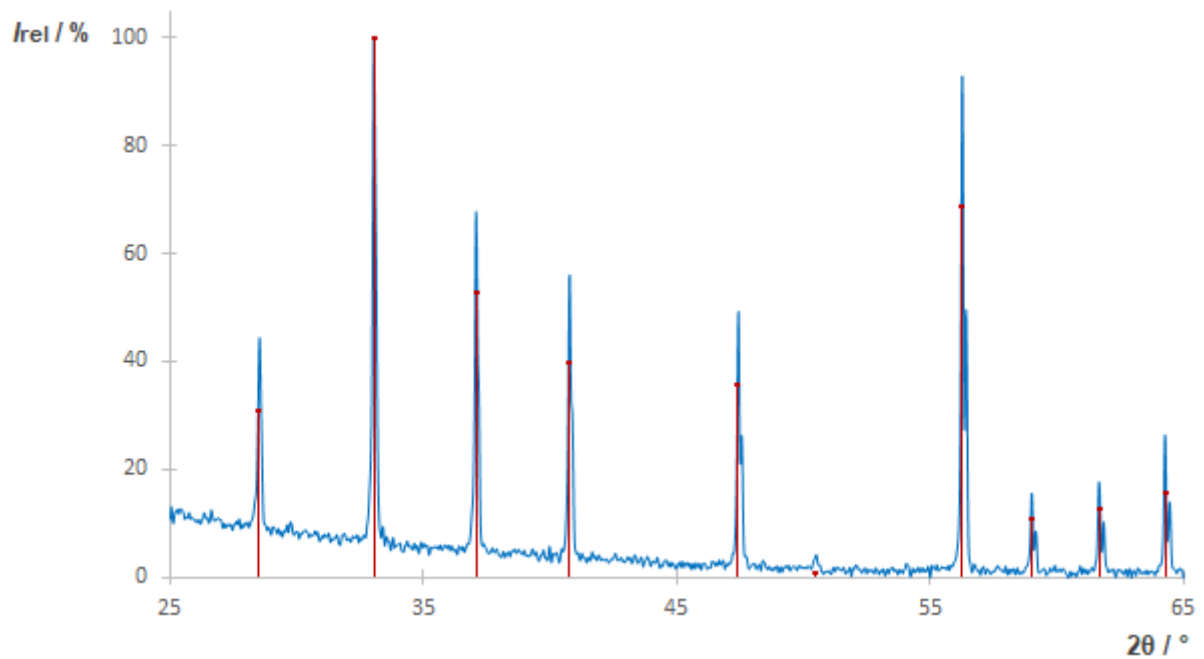
Graph. A10: Pulverdiffraktogramm des Goethit (Marokko) – Aufgetragen ist die relative Intensität in Abhängigkeit vom Beugungswinkel 2θ . Dargestellt ist das Probendiffraktogramm (blau) im Vergleich zum Referenzdiffraktogramm des Goethits (PDF: [29-713]) (rot) (vgl.: Motz 2014 [180]).



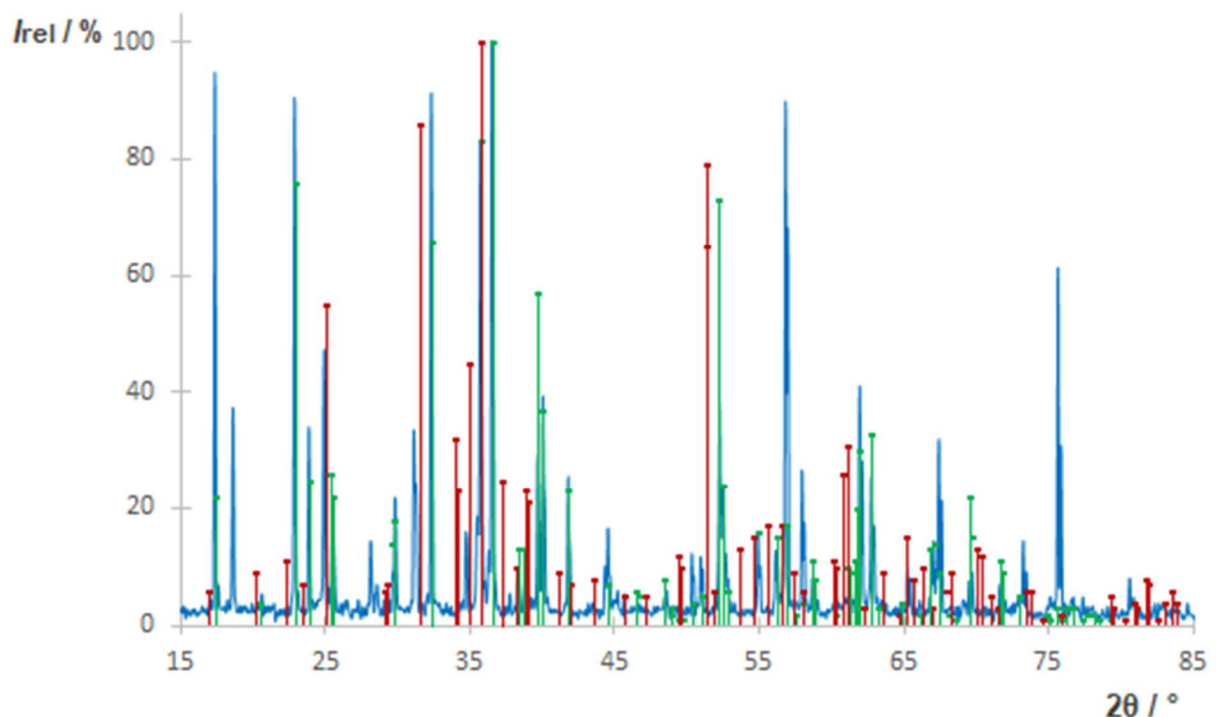
Graph. A11: Pulverdiffraktogramm der Magnetit Einkristalle – Aufgetragen ist die relative Intensität in Abhängigkeit vom Beugungswinkel 2θ . Dargestellt ist das Probendiffraktogramm (blau) im Vergleich zum Referenzdiffraktogramm des Magnetits (PDF: [19-629]) (rot) (vgl.: Motz 2014 [180]).



Graph. A12: Pulverdiffraktogramm des Pyrrhotin (Harz) – Aufgetragen ist die relative Intensität in Abhängigkeit vom Beugungswinkel 2θ . Dargestellt ist das Probendiffraktogramm (blau) im Vergleich zum Referenzdiffraktogramm des Pyrrhotins (PDF: [22-1120]) (rot).



Graph. A13: Pulverdiffraktogramm des Pyrits (Peru) – Aufgetragen ist die relative Intensität in Abhängigkeit vom Beugungswinkel 2θ . Dargestellt ist das Probendiffraktogramm (blau) im Vergleich zum Referenzdiffraktogramm des Pyrits (PDF: [42-1340]) (rot).



Graph. A14: Pulverdiffraktogramm des Olivinsands – Aufgetragen ist die relative Intensität in Abhängigkeit vom Beugungswinkel 2θ . Dargestellt ist das Probendiffraktogramm (blau) im Vergleich zu den Referenzdiffraktogrammen des Fayalits (PDF: [34-178]) (rot) und des Forsterits (PDF: [34-189]) (grün).

Partikelgrößenanalytik der anorganischen Eisenverbindungen:

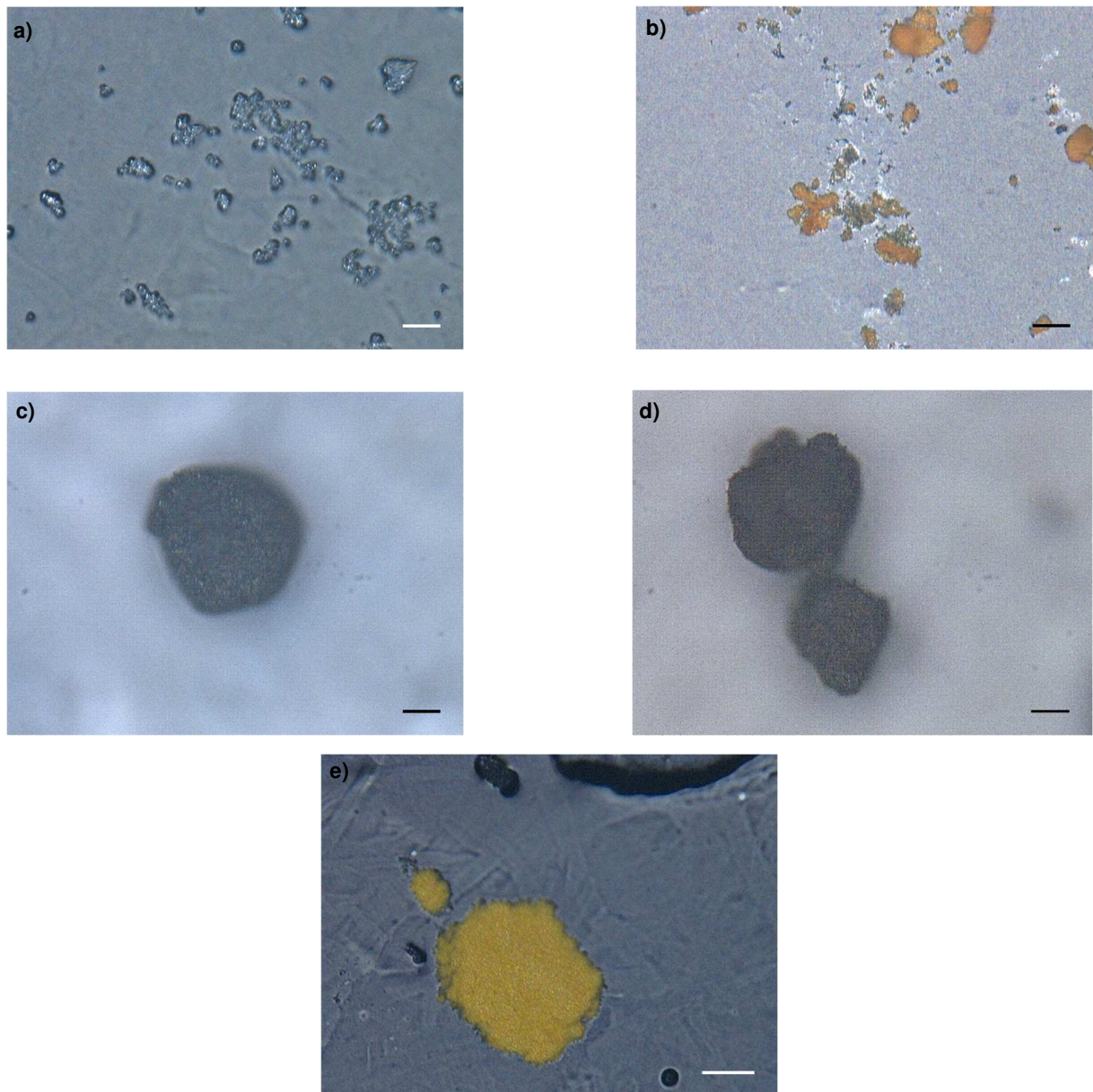


Abb. A1: Lichtmikroskopie zur Überprüfung der Partikelgrößen der Reinstoffe – a) Eisenpulver bei 1000-facher Vergrößerung (Skala in weiß, $d = 25 \mu\text{m}$), b) Fe_2O_3 Nanopartikel bei 1000-facher Vergrößerung (Skala in schwarz, $d = 25 \mu\text{m}$), c) Fe_3O_4 Mikropartikel bei 1000-facher Vergrößerung (Skala in schwarz, $d = 25 \mu\text{m}$), d) Fe_3O_4 Nanopartikel bei 1000-facher Vergrößerung (Skala in schwarz, $d = 25 \mu\text{m}$), e) FeO(OH) Nanopartikel bei 700-facher Vergrößerung (Skala in weiß, $d = 50 \mu\text{m}$).

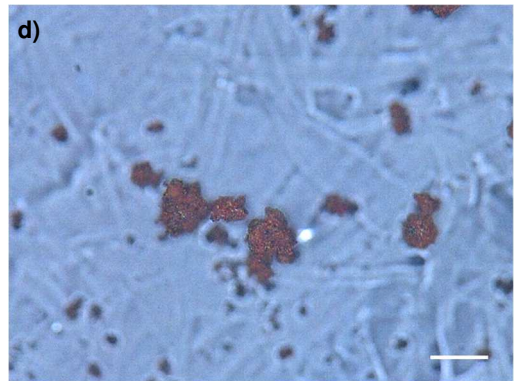
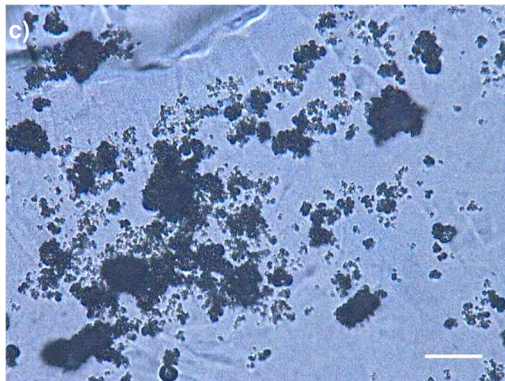
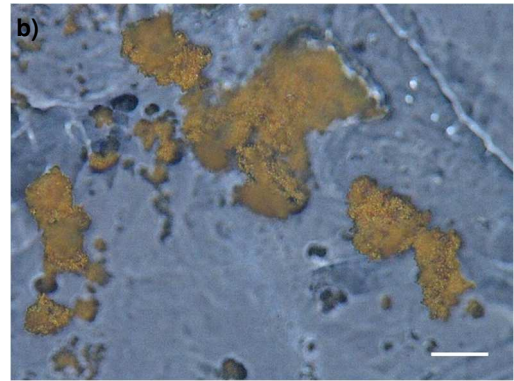
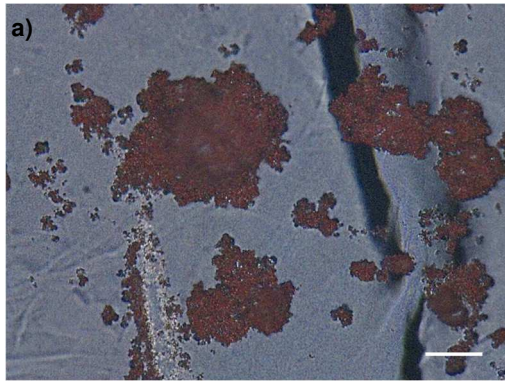


Abb. A2: Lichtmikroskopie zur Überprüfung der Partikelgrößen der Realproben (nach dem Zermahlen/Zermörsern) – a) Hämatit (Brasilien) bei 700-facher Vergrößerung (Skala in weiß, $d = 25 \mu\text{m}$), b) Goethit (Marokko) bei 700-facher Vergrößerung (Skala in weiß, $d = 50 \mu\text{m}$), c) Magnetit (Einkristalle) bei 700-facher Vergrößerung (Skala in weiß, $d = 50 \mu\text{m}$), d) Magnetit (Mexiko) bei 700-facher Vergrößerung (Skala in weiß, $d = 50 \mu\text{m}$), e) Pyrit (Peru) bei 700-facher Vergrößerung (Skala in weiß, $d = 50 \mu\text{m}$), f) Olivinsand bei 100-facher Vergrößerung nach dem ersten Mahldurchgang (Skala in weiß, $d = 250 \mu\text{m}$).

Ansätze der Polymer-Proben:

Tab. A1: Realeinwaagen der Lackformulierungen zur Präparation der Polymer-Proben (anorganische Reinstoffe) – Anmerkung: Die Polymer-Proben zur Untersuchung des Schichtdickeneinflusses wurden dem Fe₂O₃ Mikropartikel System entnommen.

	Fe₂O₃ Mikro (5,72%, 150 µm u.a.)	Fe₃O₄ Mikro (5,53%, 50 µm)	FeS (2,36%, 25 µm)	FeS₂ (3,22%, 25 µm)
Konzentrat				
NV	14,6098 g	29,2224 g	17,2368 g	16,7122 g
BYK-1790	0,1617 g	0,2975 g	0,1346 g	0,1500 g
BYK-111	0,2574 g	0,5217 g	0,1298 g	0,1714 g
Füllstoff	5,0029 g	10,0036 g	2,4996 g	3,0571 g
Verdünnung				
Konzentrat	9,1598 g	8,9537 g	3,7747 g	4,3000 g
HV	29,7733 g	29,8615 g	15,4577 g	15,3076 g
NV	0,7557 g	0,9955 g	0,6549 g	0,2551 g
BYK-1790	0,1396 g	0,1465 g	0,0738 g	0,0843 g
BYK 350	0,2036 g	0,4430 g	0,1039 g	0,2123 g

Tab. A2: Realeinwaagen der Lackformulierungen zur Präparation der Polymer-Proben (anorganische Reinstoffe) für die Untersuchung des Konzentrationseinflusses ($d_{\text{soll}} = 150 \mu\text{m}$) – Anmerkung: Die einzelnen Verdünnungen mit den fünf Zielkonzentrationen wurden aus demselben Konzentrat angesetzt.

	1,72% Fe₂O₃	2,72% Fe₂O₃	3,72% Fe₂O₃	4,72% Fe₂O₃	5,72% Fe₂O₃
Konzentrat					
NV	29,2374 g				
BYK-1790	0,2931 g				
BYK-111	0,5058 g				
Füllstoff	10,0042 g				
Verdünnung					
Konzentrat	2,8179 g	4,3604 g	5,9542 g	7,5363 g	9,1867 g
HV	31,1017 g	30,7857 g	30,4410 g	30,0867 g	29,7535 g
NV	5,8333 g	4,5264 g	3,3363 g	2,0337 g	0,7531 g
BYK-1790	0,1851 g	0,2163 g	0,1677 g	0,1566 g	0,1488 g
BYK 350	0,2030 g	0,2141 g	0,2139 g	0,2139 g	0,2237 g

μ -RFA-Mappings der Polymer-Proben:

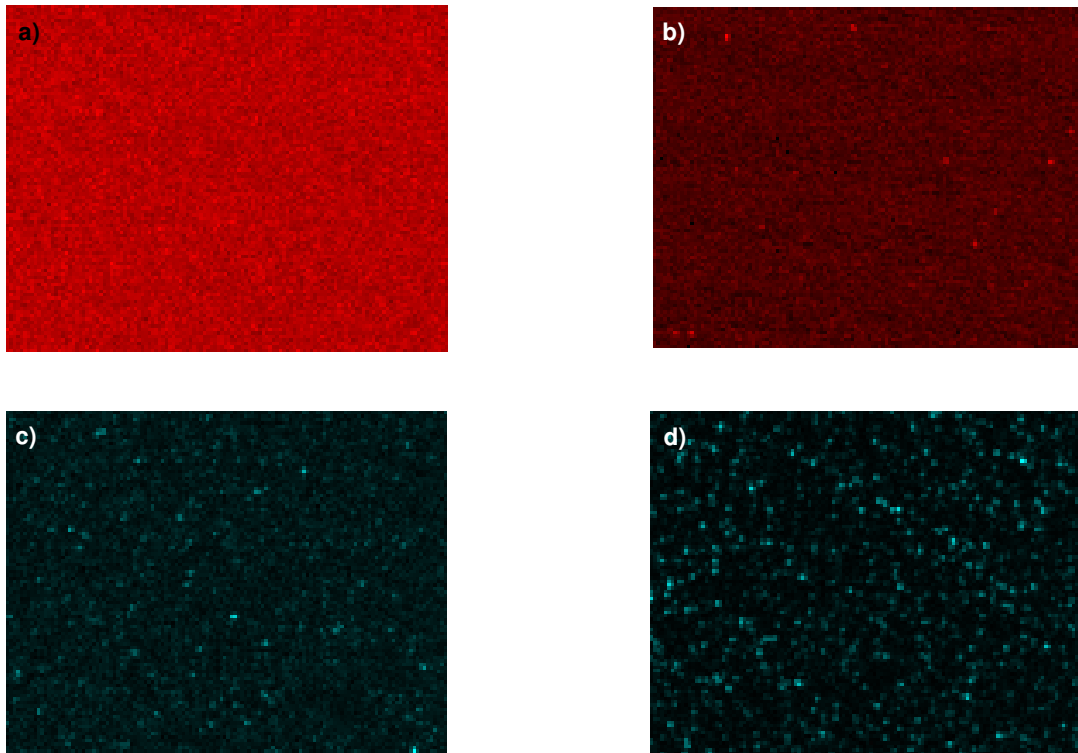


Abb. A3: μ -RFA-Mappings zur Homogenitätsbestimmung – Eisen-Verteilungsbilder in Farbe, a) Eisen(III)-oxid Mikropartikel im Lack ($\omega_{\text{rel}}(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 5,72\%$, $d = 150 \mu\text{m}$), b) Eisen(II, III)-oxid Mikropartikel im Lack ($\omega_{\text{rel}}(\text{Fe}_3\text{O}_4) = 5,53\%$, $d = 50 \mu\text{m}$), c) Eisen(II)-sulfid im Lack ($\omega_{\text{rel}}(\text{FeS}) = 2,36\%$, $d = 25 \mu\text{m}$), d) Eisen(II)-disulfid im Lack ($\omega_{\text{rel}}(\text{FeS}_2) = 3,22\%$, $d = 25 \mu\text{m}$).

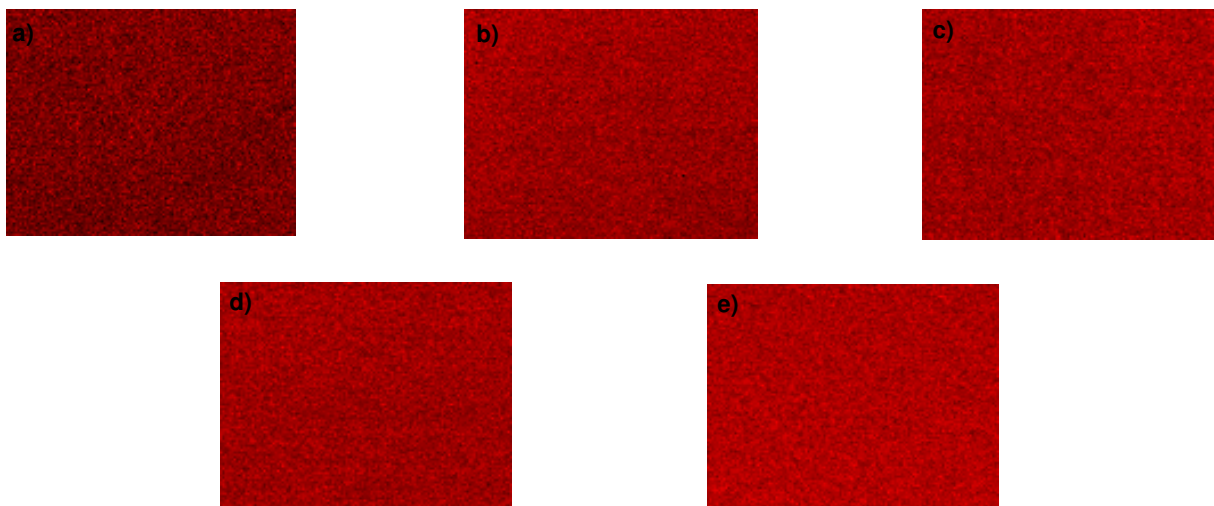


Abb. A4: μ -RFA-Mappings zur Homogenitätsbestimmung (Untersuchung des Konzentrationseinflusses) – Eisen-Verteilungsbilder in Farbe der Fe_2O_3 Mikropartikel im Lack bei $d = 150 \mu\text{m}$, a) $\omega_{\text{rel}}(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 1,72\%$, b) $\omega_{\text{rel}}(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 2,72\%$, c) $\omega_{\text{rel}}(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 3,72\%$, d) $\omega_{\text{rel}}(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 4,72\%$, e) $\omega_{\text{rel}}(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 5,72\%$.

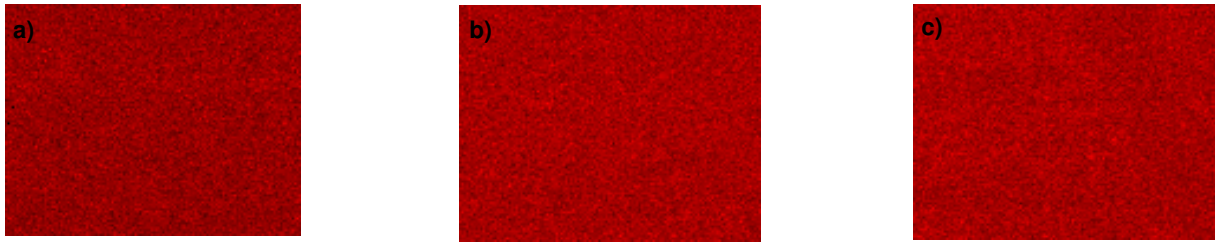


Abb. A5: μ -RFA-Mappings zur Homogenitätsbestimmung (Untersuchung des Schichtdickeneinflusses) – Eisen-Verteilungsbilder in Farbe der Fe_2O_3 Mikropartikel im Lack bei $\omega_{\text{rel}}(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 5,72\%$, a) $d = 50 \mu\text{m}$, b) $d = 75 \mu\text{m}$, c) $d = 100 \mu\text{m}$. Für $d = 150 \mu\text{m}$ sei auf Abb. A3a verwiesen, da für das Schichtdickenexperiment dieselbe Probe verwendet wurde.

Schichtdickenbestimmungen der Polymer-Proben:

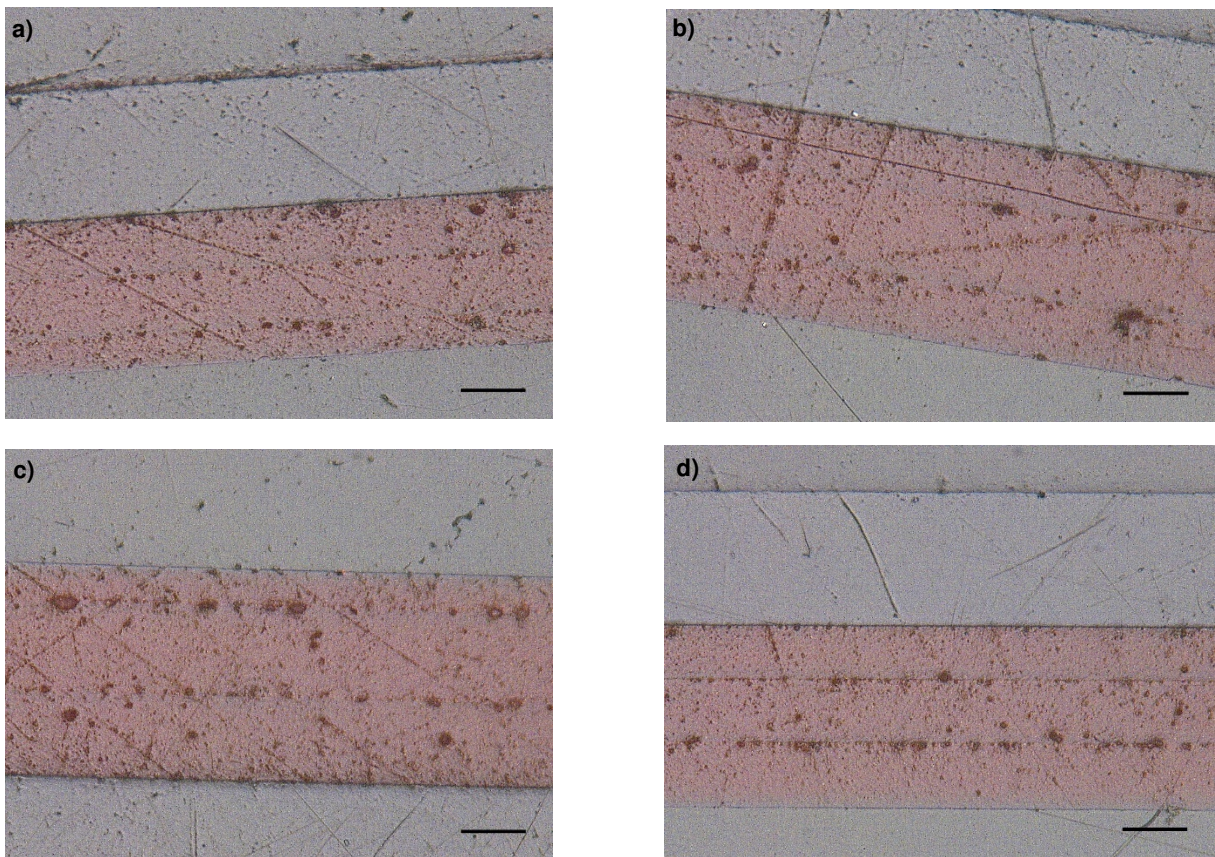
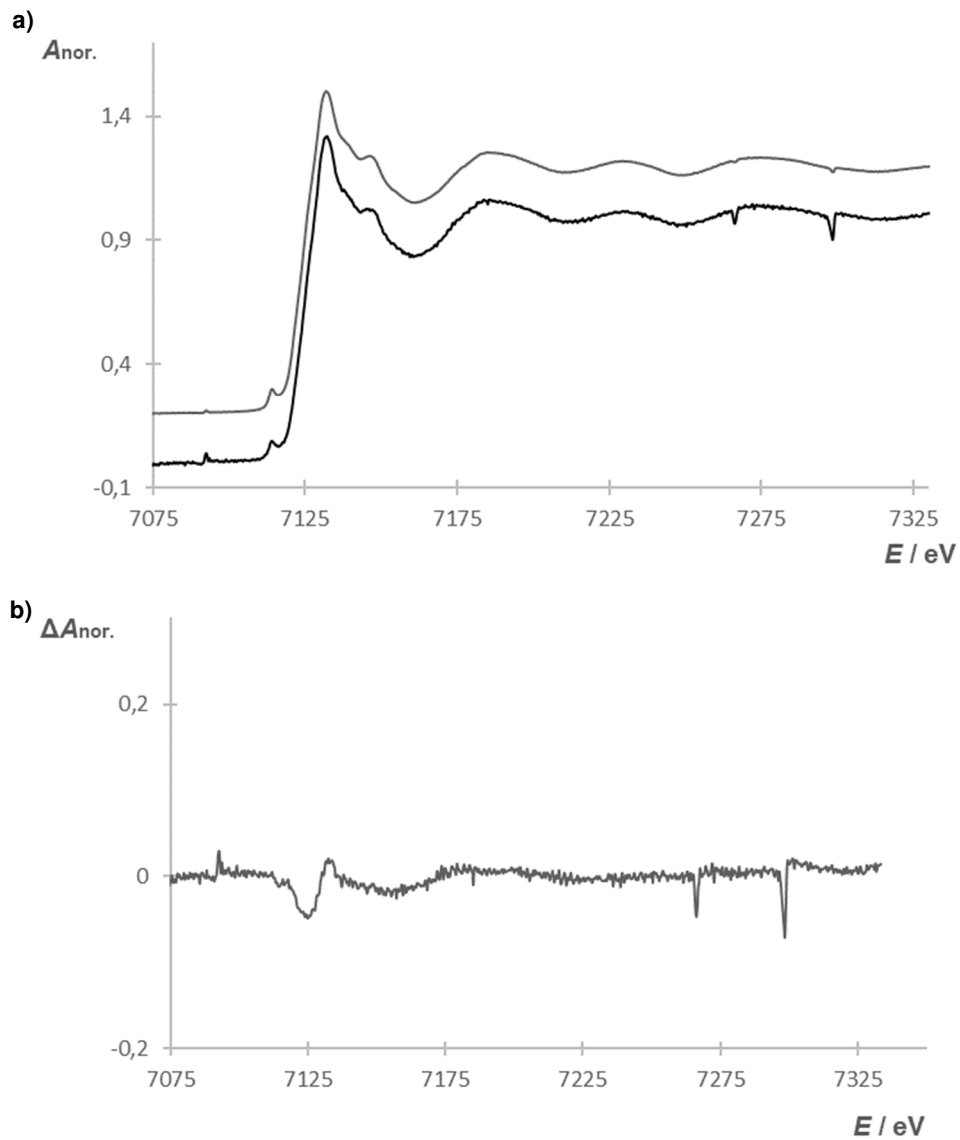
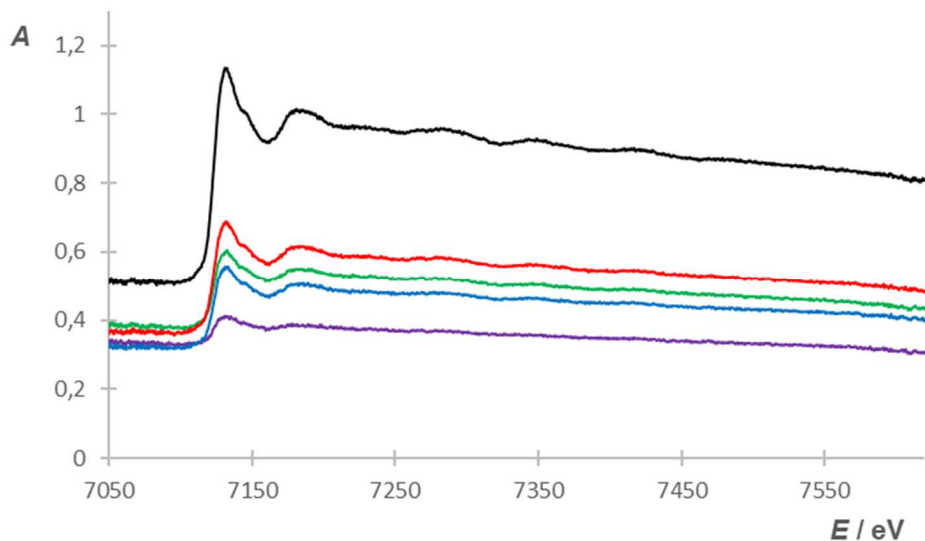


Abb. A6: Lichtmikroskopie zur Schichtdickenbestimmung der Polymer- Fe_2O_3 -Proben (Konzentrationsabhängigkeit) bei 700-facher Vergrößerung (Skala in schwarz: $d = 50 \mu\text{m}$) – Die nominelle Schichtdicke beträgt in allen Fällen $d = 150 \mu\text{m}$, a) und b) $\omega_{\text{rel}}(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 3,72\%$ (a) stammt vom Startpunkt der Messungen, b) stammt vom rechten äußeren Ende, also dem Endpunkt der Messung – der Schichtdickengradient wird demnach bereits beim direkten Vergleich der beiden Bilder deutlich), c) $\omega_{\text{rel}}(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 4,72\%$, d.) $\omega_{\text{rel}}(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 5,72\%$.

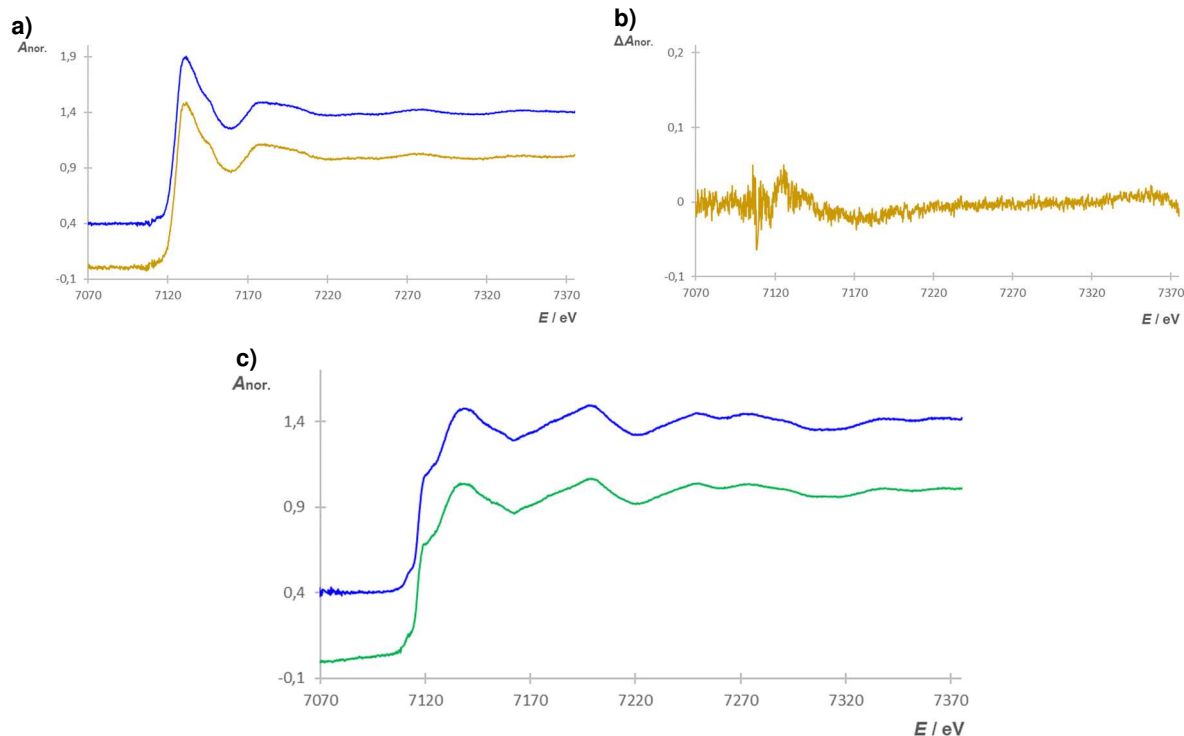
Labor- und Synchrotron-XAFS-Spektren der anorganischen Eisenverbindungen:



Graph. A15: Synchrotron-XAFS-Spektroskopie der Fe_3O_4 Mikro- und Nanopartikel – Die Spektren sind normiert ($A_{\text{nor.}}$) und versetzt dargestellt, a) Spektren der Fe_3O_4 Mikropartikel (schwarz) und Nanopartikel (grau), b) Residuen der Spektren (als Differenz Mikro zu Nano).



Graph. A16: Labor-XAFS-Spektren der Fe_2O_3 Mikropartikel Polymer-Proben zur Untersuchung des Konzentrationseinflusses ($d_{\text{Soll}} \approx 150 \mu\text{m}$) – 1,72% Fe_2O_3 (violett), 2,72% Fe_2O_3 (grün), 3,72% Fe_2O_3 (blau), 4,72% Fe_2O_3 (rot) und 5,72% Fe_2O_3 (schwarz). Anhand der Spektren ist gut zu erkennen, dass aufgrund der real erhaltenen stark abweichenden Konzentrationen und abweichenden sowie im Gradienten verlaufenden Schichtdicken, keine systematische Untersuchung des Konzentrationseinflusses oder gar das Erkennen linearer Abhängigkeiten möglich war.



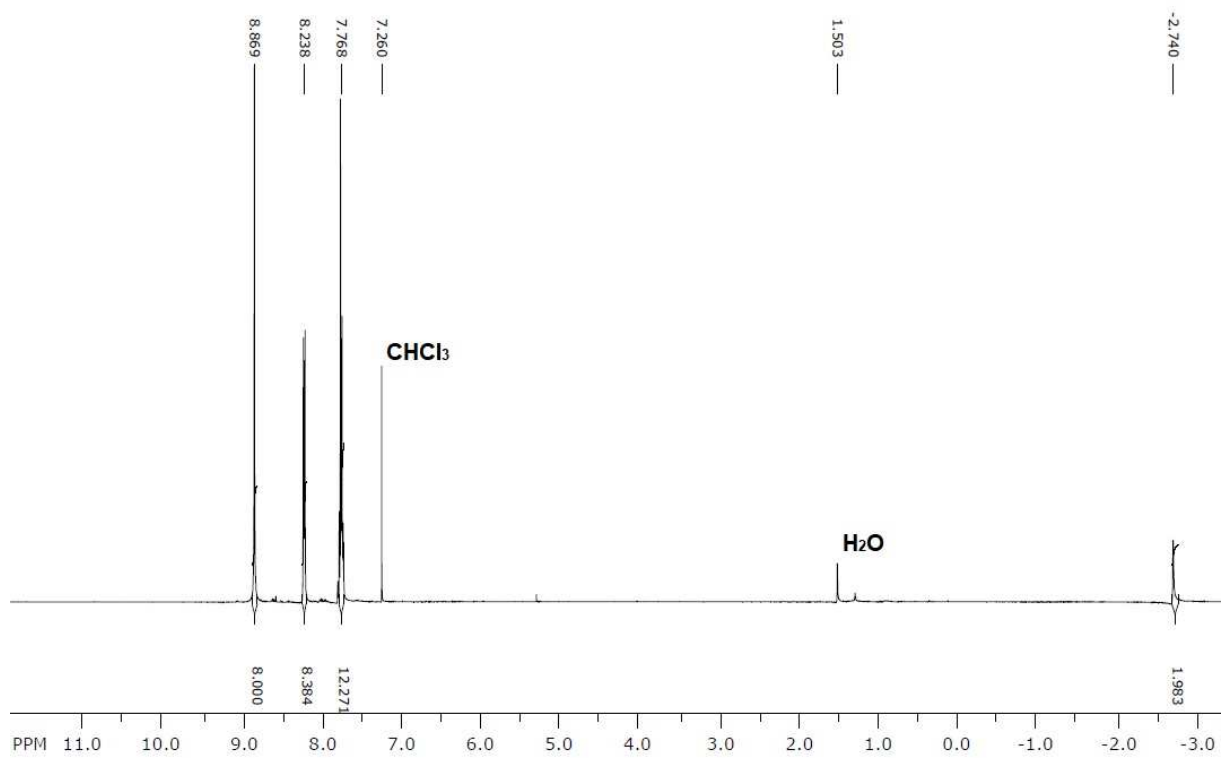
Graph. A17: Labor-XAFS-Spektren der auf Klebefilm applizierten mineralischen Realproben (normiert und versetzt) – a) Spektren der $\text{FeO}(\text{OH})$ Nanopartikel (ockerfarben) und des Goethit (Marokko) (blau) im Vergleich, b) Residuen der Spektren der $\text{FeO}(\text{OH})$ Nanopartikel und des Goethit (Marokko) (als Differenz Goethit zu $\text{FeO}(\text{OH})$ Nanopartikel), c) Spektren des FeS_2 (grün) und des Pyrit (Peru) im Vergleich.

Speziation der Eisenkomplexe mit organischen Liganden:

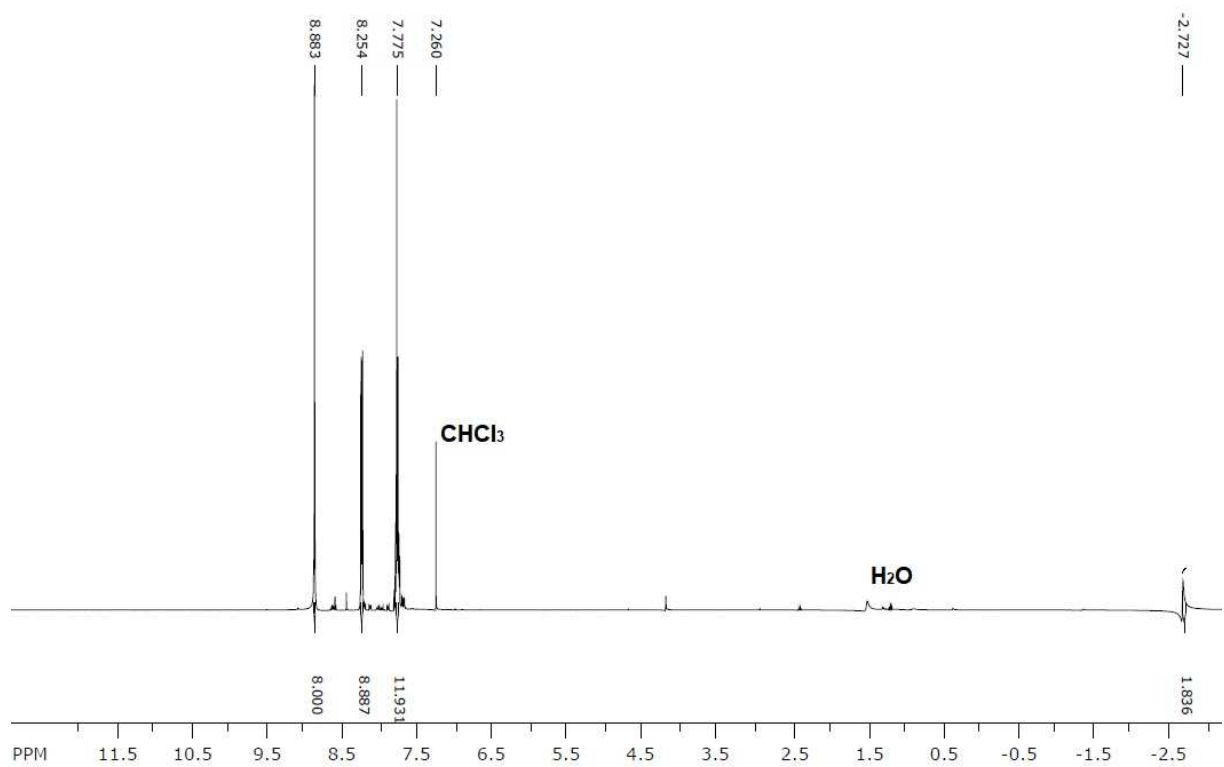
Anmerkung zu den ¹H-NMR-Spektren: Die Zuordnung der Lösungsmittelsignale (sowie anderer möglicher Verunreinigungen) erfolgte nach FULMER et al. 2010 [248].

Tab. A3: ¹H-NMR-Spektren der dargestellten freien Porphyrine im Vergleich zur Referenz und Literatur.

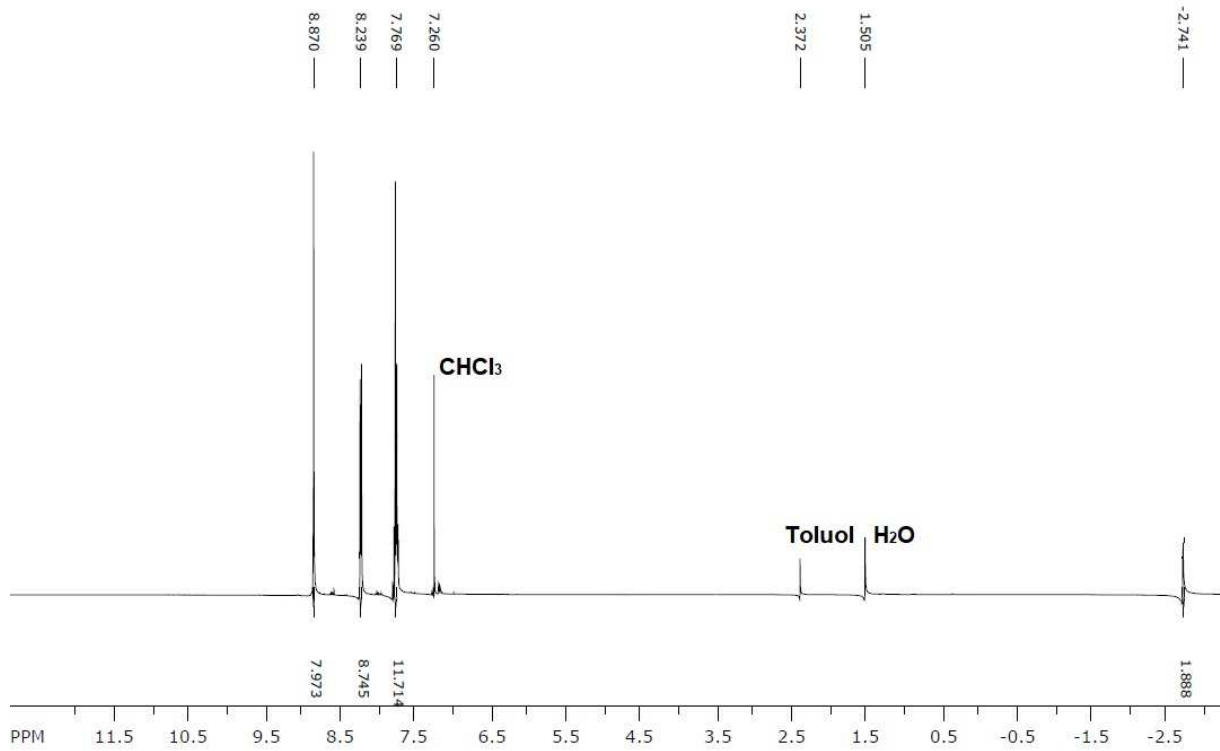
Stoff	¹ H-NMR (δ in ppm)	¹ H-NMR (δ in ppm), Literaturangaben
TPP (<i>Sigma</i>)	in CDCl ₃ bei 400 MHz: 8.87 (s, 8 H), 8.24 (d, 8 H), 7.77 (2x d, 12 H), -2.74 (s, 2 H)	in CDCl ₃ bei 270 MHz: 8.85 (s, 8 H, β -H-Pos.), 8.28 (d, 8 H, ortho-H), 7.77 – 7.75 (m, 12 H, meta- u. para-H), -2.89 (s, 2 H, N-H) [142]
TPP (roh)	in CDCl ₃ bei 400 MHz: 8.88 (s, 8 H), 8.25 (d, 8 bzw. 9 H), 7.77 (2x d, 12 H), -2.73 (s, 2 H)	s. o.
TPP (rein)	in CDCl ₃ bei 400 MHz: 8.87 (s, 8 H), 8.24 (d, 8 bzw. 9 H), 7.77 (2x d, 12 H), -2.74 (s, 2 H)	s. o.
TCIPP	in CDCl ₃ bei 400 MHz: 8.85 (s, 8 H), 8.13 (d, 8 H), 7.75 (d, 8 H), -2.85 (s, 2 H)	in CDCl ₃ : 8.89 (s, 8 H), 8.25 (d, 8 H), 7.75 (d, 8 H), -2.93 (s, 2 H) [249]
TMePP	in CDCl ₃ bei 400 MHz: 8.86 (s, 8 H), 8.10 (d, 8 H), 7.56 (d, 8 H), 2.71 (s, 12 H), -2.76 (s, 2 H)	in CDCl ₃ bei 270 MHz: 8.85 (s, 8 H), 8.09 (d, 8 H), 7.54 (d, 8 H), 2.70 (s, 12 H), -2.76 (s, 2 H) [142]
TMxPP	in CDCl ₃ bei 400 MHz: 8.87 (s, 8 H), 8.13 (d (8 bzw. 9 H), 7.53 (d, 8 H) 4.10 (s, 12 H), -2.75 (s, 2 H)	in CDCl ₃ bei 270 MHz: 8.85 (s, 8 H), 8.11 (d, 8 H), 7.28 (d, 8 H), 4.09 (s, 12 H), -2,76 (s, 2 H) [142]
T CPP	in DMF-D ₇ bei 400 MHz: 8.99 (s, 8 H), 8.50 (m, 16 bzw. 17 H), -2.76 (s, 2 H)	In DMSO-D ₆ bei 500 MHz: 8.69 (br, 8 H), 8.33 – 8.31 (d, 8 H, 8.11 – 8.08 (d, 8 H) [250]
OEP	in CDCl ₃ bei 400 MHz: 10.14 (s, 4 H), 4.12 (q, 16 H), 1.94 (t, 24 H), keine Aussage zum N-H-Signal (Messbereich nur bis -3.0 ppm)	in CDCl ₃ bei 300 MHz: 10.12 (s, 4 H, meso-H) 4.12 (q, 16 H), 1.95 (t, 24 H), -3.72 (s, 2 H) [251]



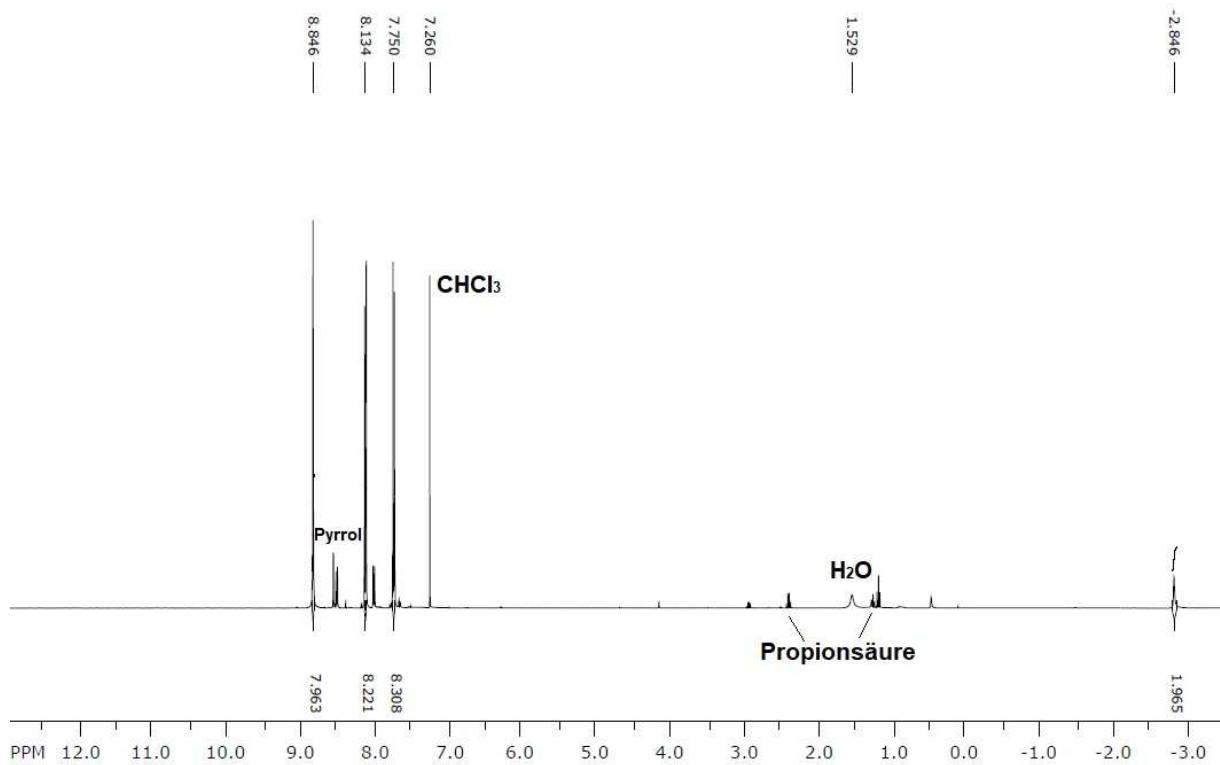
Graph. A18: ¹H-NMR-Spektrum des käuflich erworbenen TPP (Sigma) in CDCl₃ (bei 400 MHz).



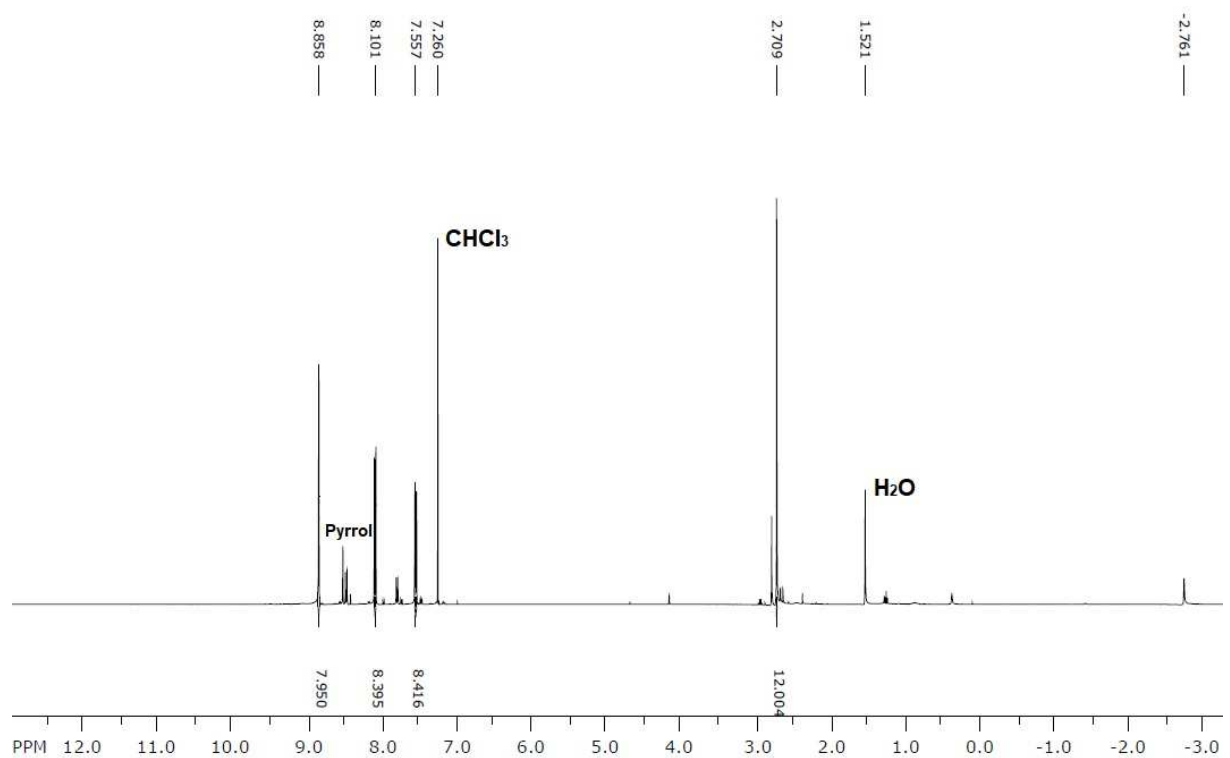
Graph. A19: ¹H-NMR-Spektrum des dargestellten Roh-TPP in CDCl₃ (bei 400 MHz).



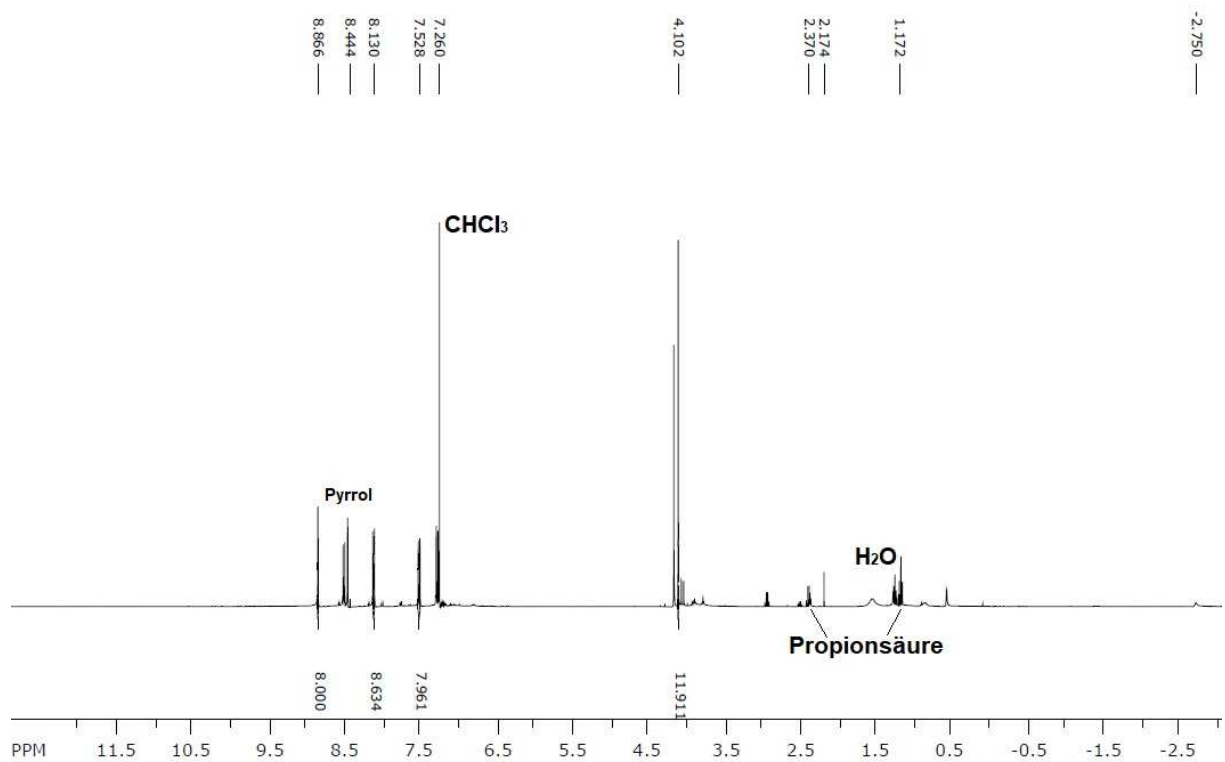
Graph. A20: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des aufgereinigten TPP in CDCl_3 (bei 400 MHz). Gut zu erkennen ist ein Toluol-Signal, das Lösungsmittel, in welchem der Umsatz mit DDQ stattfand.



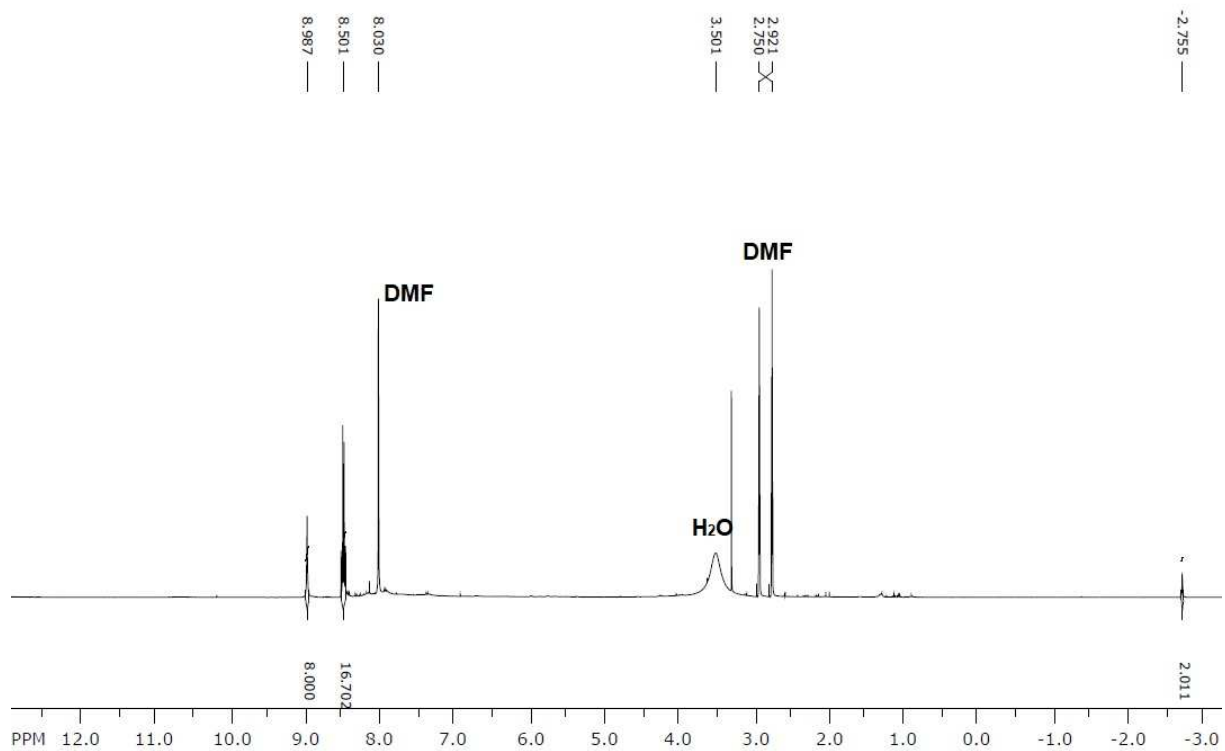
Graph. A21: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des TCIPP in CDCl_3 (bei 400 MHz). Gut zu erkennen sind hier Edukt- (Pyrrol) und Lösungsmittelreste (Propionsäure) der Synthese.



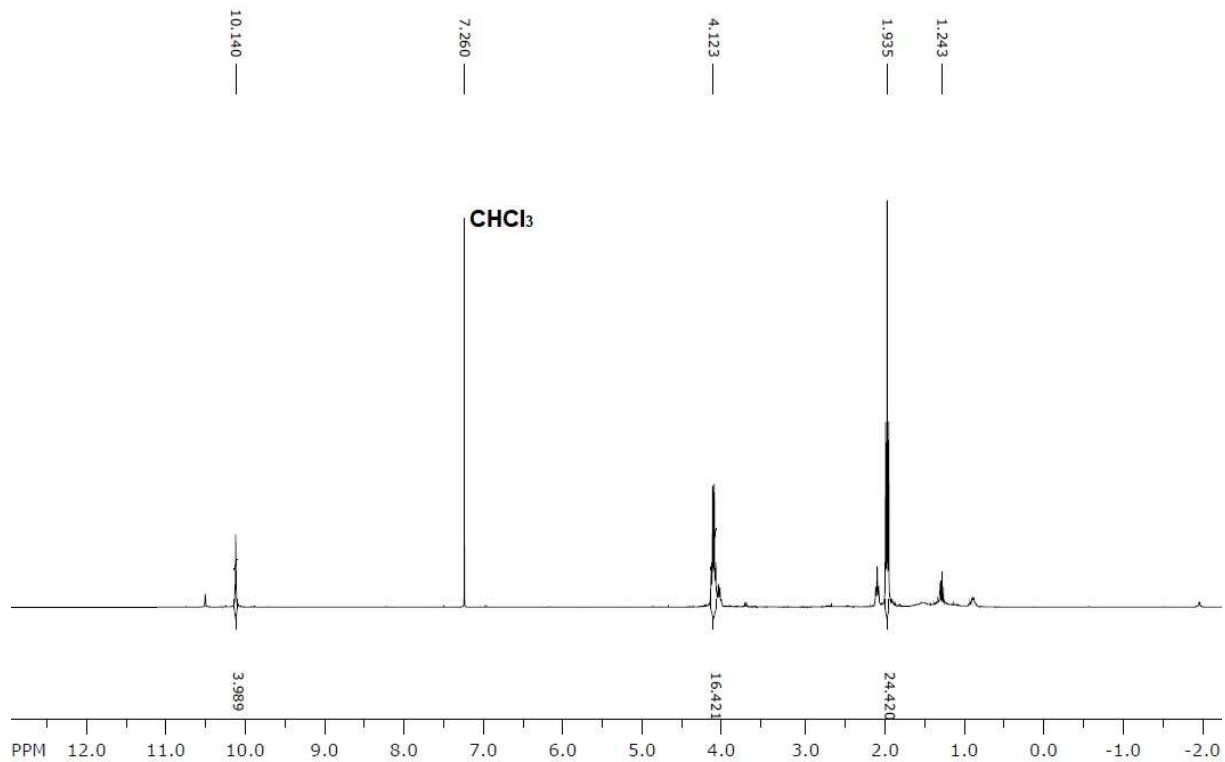
Graph. A22: ¹H-NMR-Spektrum des TMePP in CDCl₃ (bei 400 MHz).



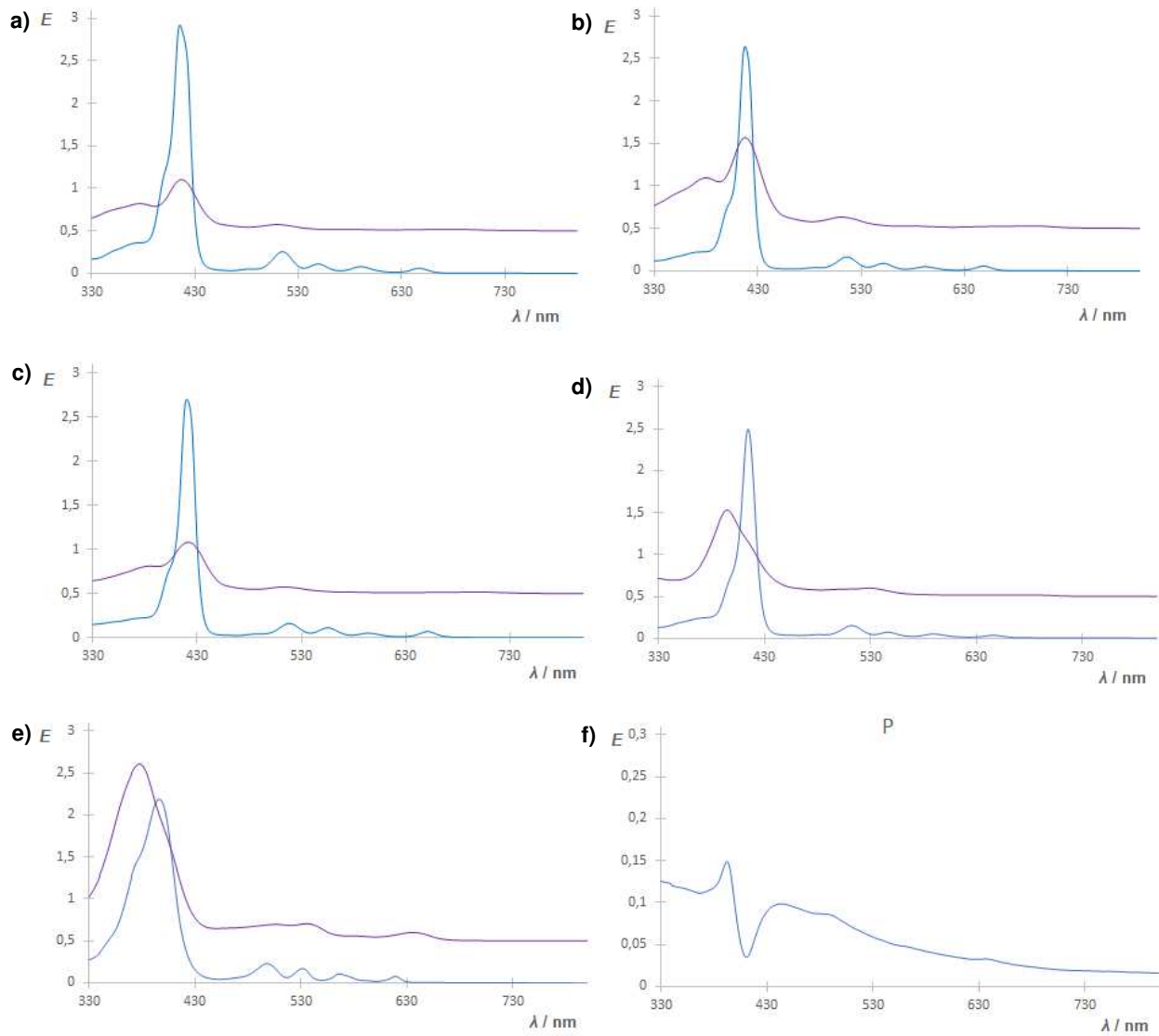
Graph. A23: ¹H-NMR-Spektrum des TMxPP in CDCl₃ (bei 400 MHz). Hier sind besonders Reste des Eduktes Pyrrol sowie des Lösungsmittels Propionsäure zu erkennen.



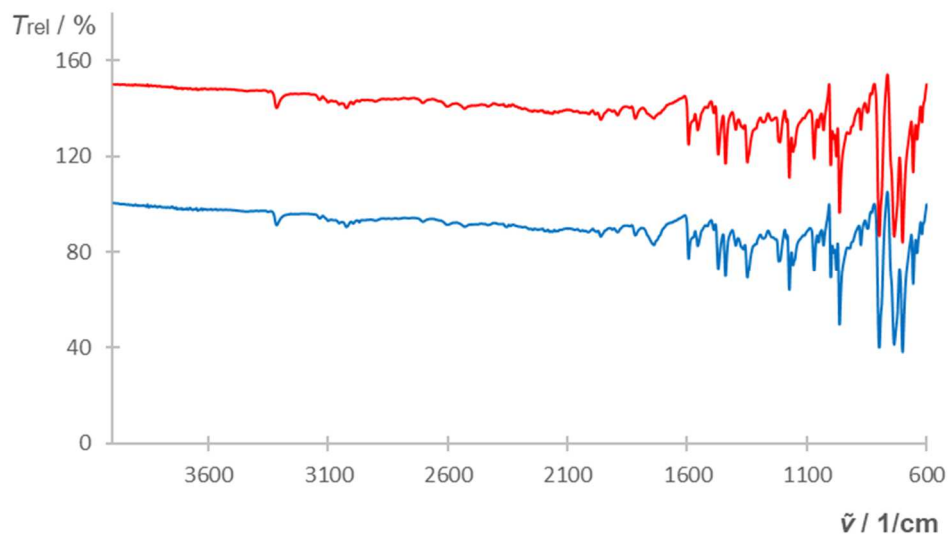
Graph. A24: ¹H-NMR-Spektrum des TCPP in DMF-D₇ (bei 400 MHz).



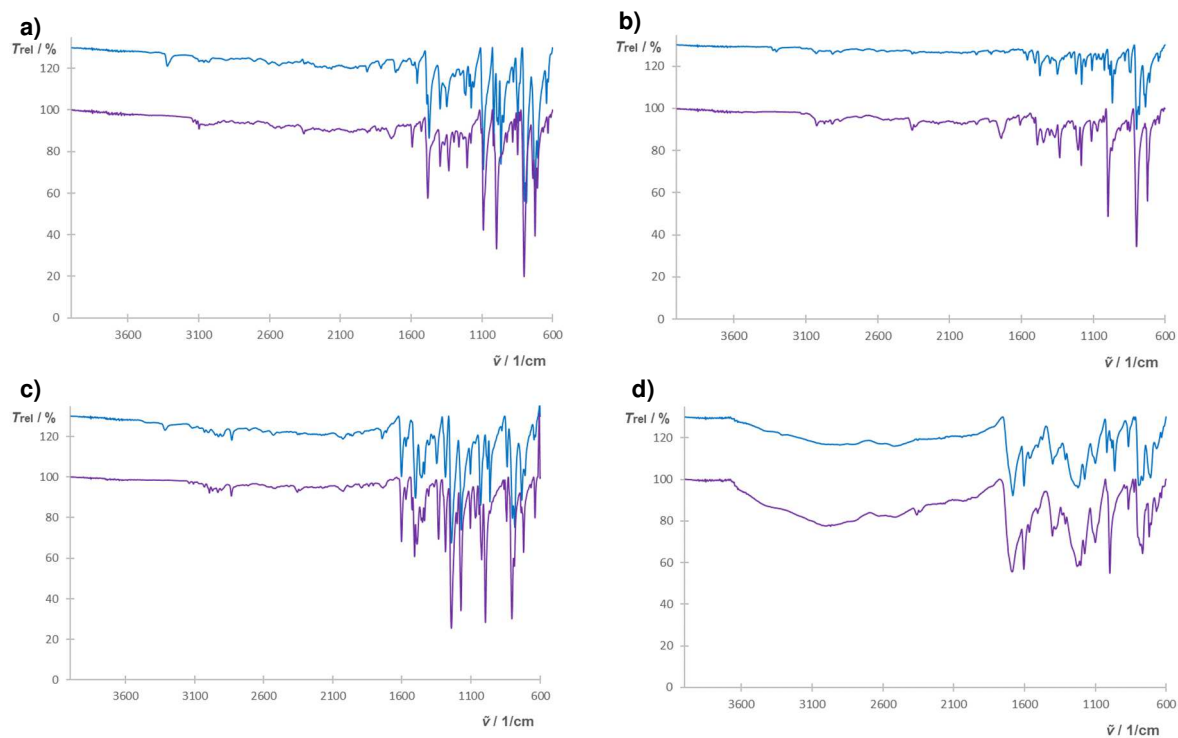
Graph. A25: ¹H-NMR-Spektrum des OEP in CDCl₃ (bei 400 MHz).



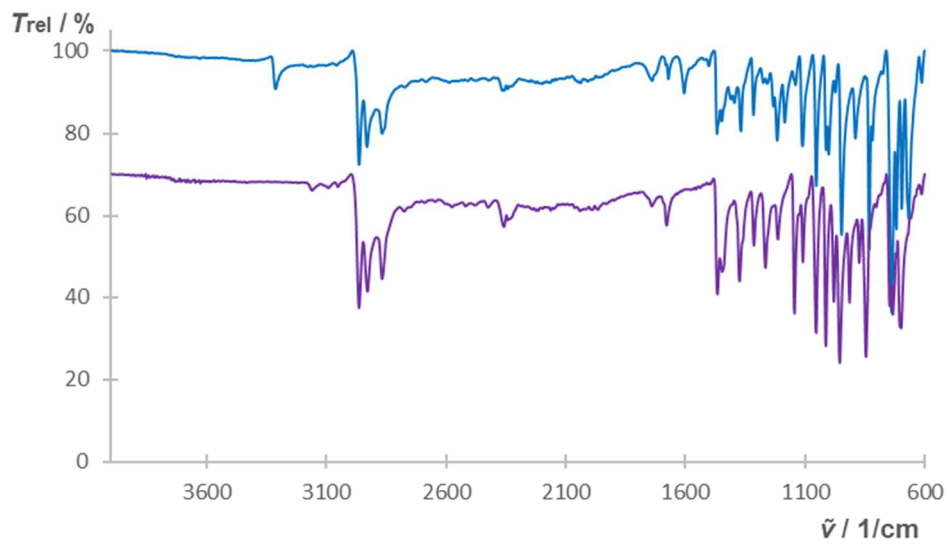
Graph. A26: UV-Vis-Spektroskopie der freien Porphyrine und Eisen(III)-Porphyrine in 10⁻⁵ M Lösung – Extinktion E gegen die Wellenlänge λ . Freies Porphyrin (blau) im Vergleich mit dem jeweiligen Eisen(III)-Porphyrin (violett) als versetzte Darstellungen, a) TCIPP und FeTCIPP(Cl) in DCM, b) TMePP und FeTMePP(Cl) in DCM, c) TMxPP und FeTMxPP(Cl) in DCM, d) TCPP und FeTCPP(Cl) in MeOH, e) OEP und FeOEP(Cl) in DCM, f) Porphin in DCM (mit Pyridin).



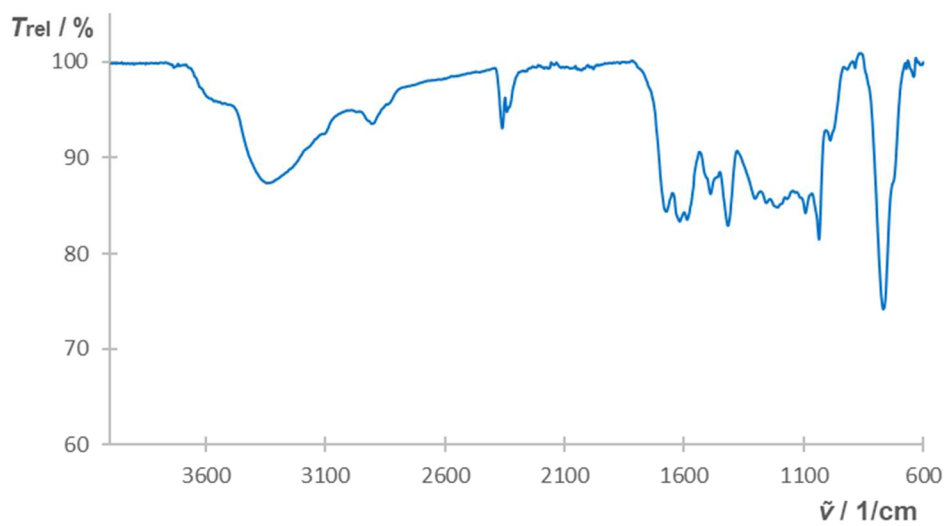
Graph. A27: ATR-IR-Spektrum des Roh-TPP – relative Transmission T_{rel} in Abhängigkeit von der Wellenzahl $\tilde{\nu}$. Zwei verschiedene Synthesechargen (rot und blau) im Vergleich.



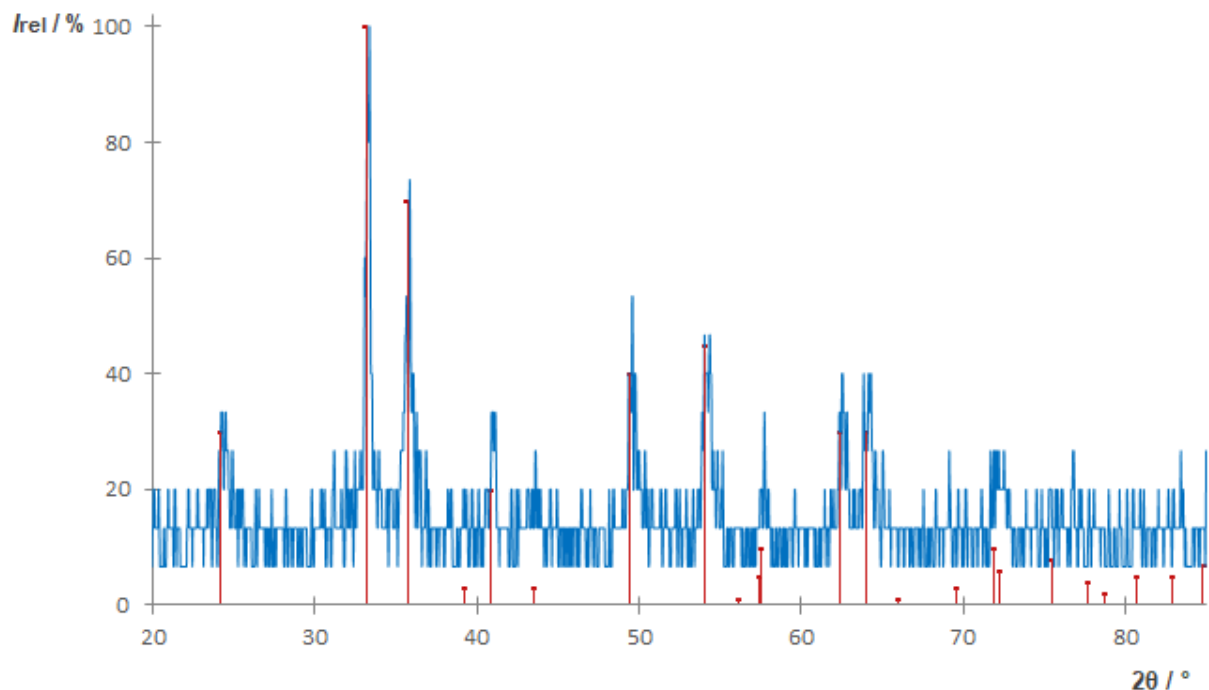
Graph. A28: ATR-IR-Spektroskopie der freien Porphyrine und Eisen(III)-Porphyrine – relative Transmission T_{rel} in Abhängigkeit von der Wellenzahl $\tilde{\nu}$. Freies Porphyrin (blau) im Vergleich mit dem jeweiligen Eisen(III)-Porphyrin (violett) als versetzte Darstellungen, a) TCIPP und FeTCIPP(Cl), b) TMePP und FeTMePP(Cl), c) TMxPP und FeTMxPP(Cl), d) TCPP und FeTCPP(Cl).



Graph. A29: ATR-IR-Spektren (relative Transmission T_{rel} in Abhängigkeit von der Wellenzahl $\tilde{\nu}$) des OEP (blau) und des FeOEP(Cl) (violett), versetzte Darstellung.



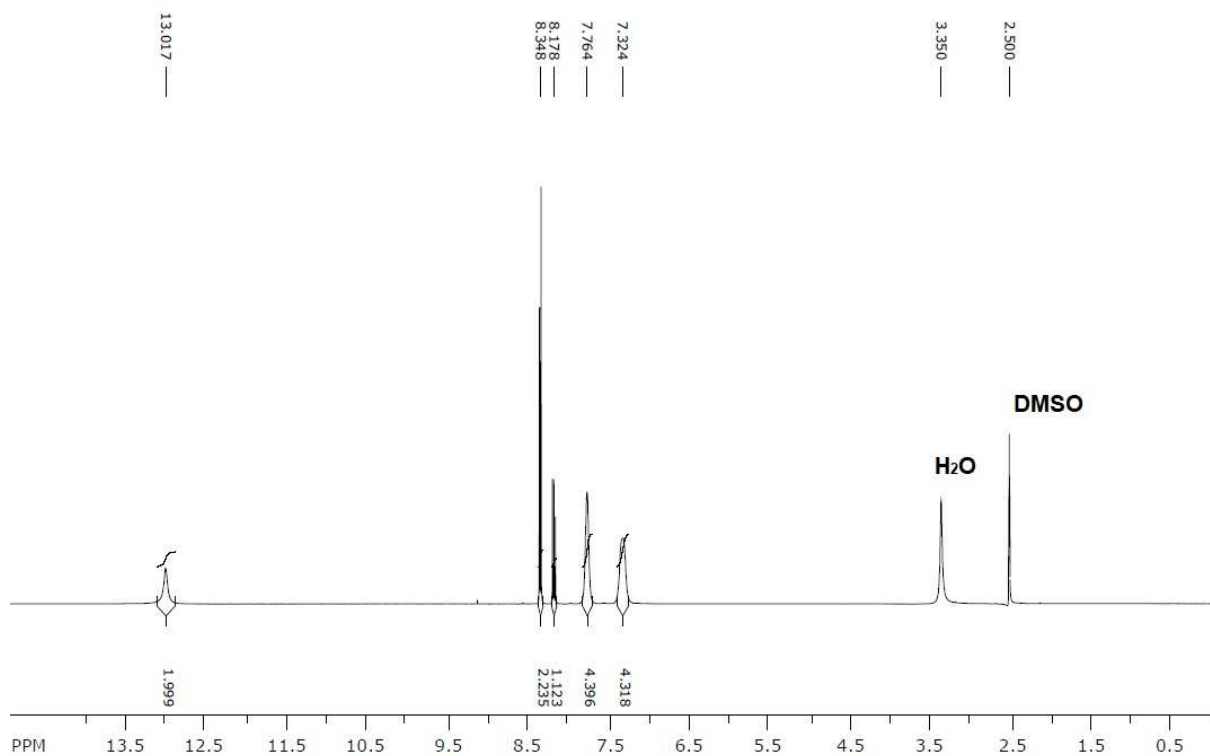
Graph. A30: ATR-IR-Spektrum (relative Transmission T_{rel} in Abhängigkeit von der Wellenzahl $\tilde{\nu}$) des Porphins.



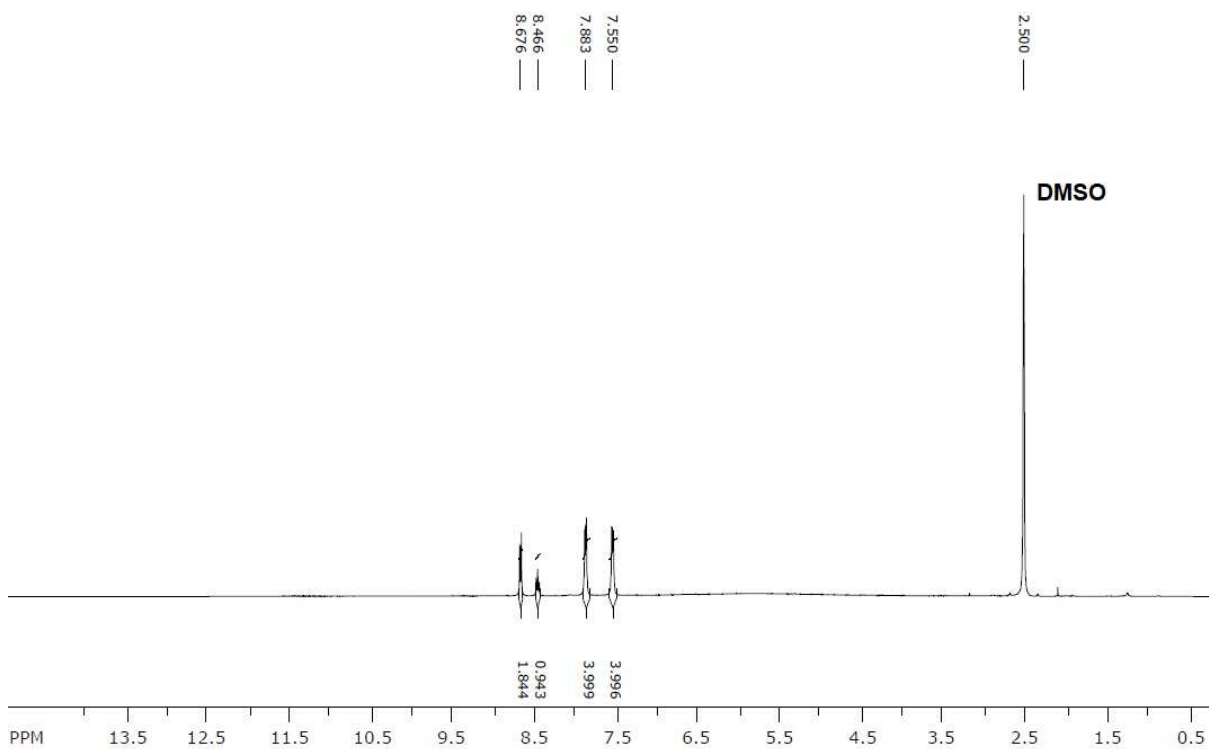
Graph. 31: Pulverdiffraktogramm des bei der Eisen(III)-Porphyrin-Darstellung in großen Mengen entstehenden Nebenproduktes – Aufgetragen ist die relative Intensität in Abhängigkeit vom Beugungswinkel 2θ . Dargestellt ist das Probendiffraktogramm (blau) im Vergleich zum Referenzdiffraktogramm des $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ bzw. Hämatits (PDF: [33-664]) (rot). Die beobachteten Reflexe der Proben stimmen hierbei hinsichtlich Lage und auch eingeschränkt Intensitätsverhältnissen mit der Referenz überein, sodass das Nebenprodukt als ein Eisen(III)-oxid identifiziert werden konnte.

Tab. A4: $^1\text{H-NMR}$ -Spektren des dargestellten Bzimpy im Vergleich zur Referenz und Literatur.

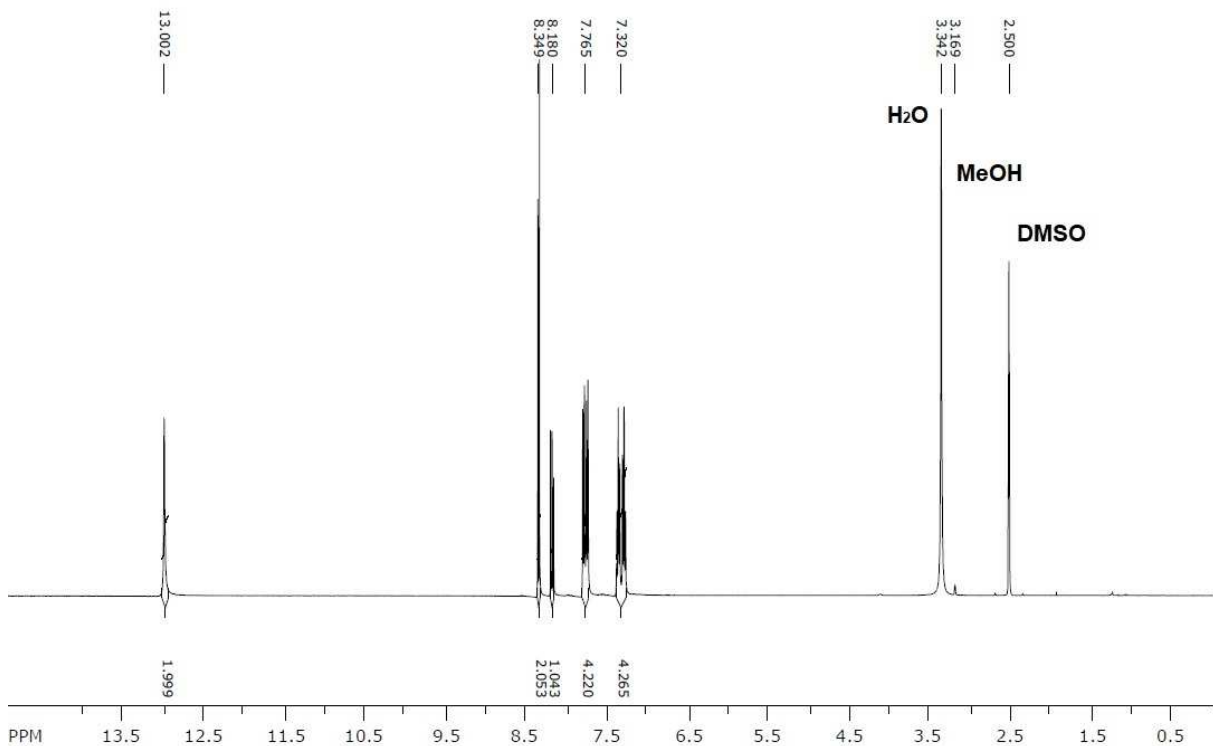
Bzimpy	$^1\text{H-NMR}$ (δ in ppm)
ADDISON & BURKE 1981 [106]	in DMSO- D_6 bei 60 MHz: 13.2 (s, N-H-Protonen), 8.5 – 7.3 (m, Protonen des aromat. Systems)
Li et al. 2008 [107]	in DMSO- D_6 bei 300 MHz: 13.00 (br, 2 H), 8.36 (d, 2 H), 8.19 (t, 1 H), 7.78 (m, 4 H), 7.34 (m, 4 H)
Bzimpy (<i>Sigma</i>) in Referenzmessung	in DMSO- D_6 bei 400 MHz: 13.02 (br, 2 H), 8.35 (d, 2 H), 8.18 t, 1 H), 7.76 (m, 4 H), 7.32 (m, 4 H)
Bzimpy (nach hausinterner Praktikumsvorschrift)	in DMSO- D_6 bei 400 MHz: 8.68 (d, 2 H), 8.47 (t, 1H), 7.88 (m, 4 H), 7.55 (m, 4 H)
Bzimpy (nach neuer Vorschrift)	in DMSO- D_6 bei 400 MHz: 13.00 (br, 2 H), 8.35 (d, 2H), 8.18 (t, 1 H), 7.76 (m, 4 H), 7.32 (m, 4 H)



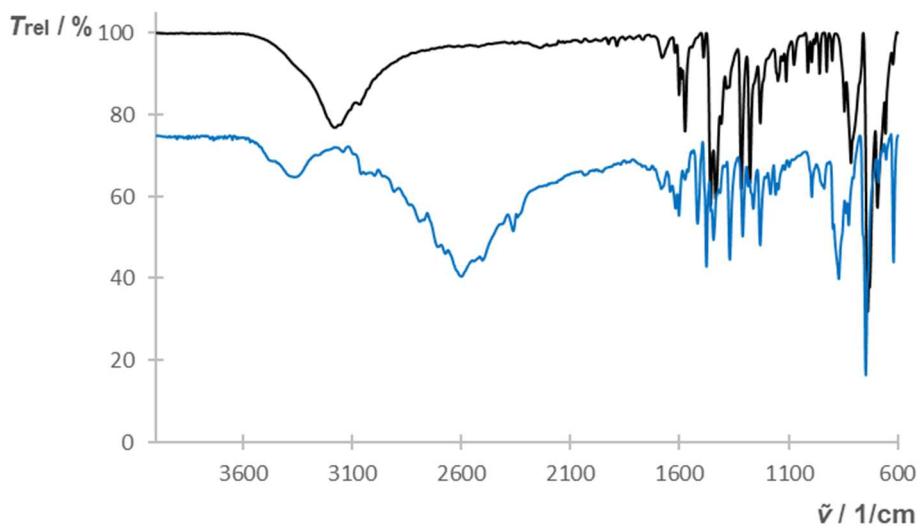
Graph. A32: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des käuflich erworbenen Bzimpy (*Sigma*) in DMSO-D_6 (bei 400 MHz).



Graph. A33: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des auf Basis der hausinternen Praktikumsvorschrift dargestellten Bzimpy in DMSO-D_6 (bei 400 MHz). Das Signal der N-H-Protonen bei etwa 13 ppm ist nicht vorhanden; die Abweichungen der chem. Verschiebungen zur Referenz (Graph. A32) und Literatur sind signifikant, allerdings stimmen die Aufspaltungsmuster und Integrale weitgehend überein (vgl. Tab. A4).



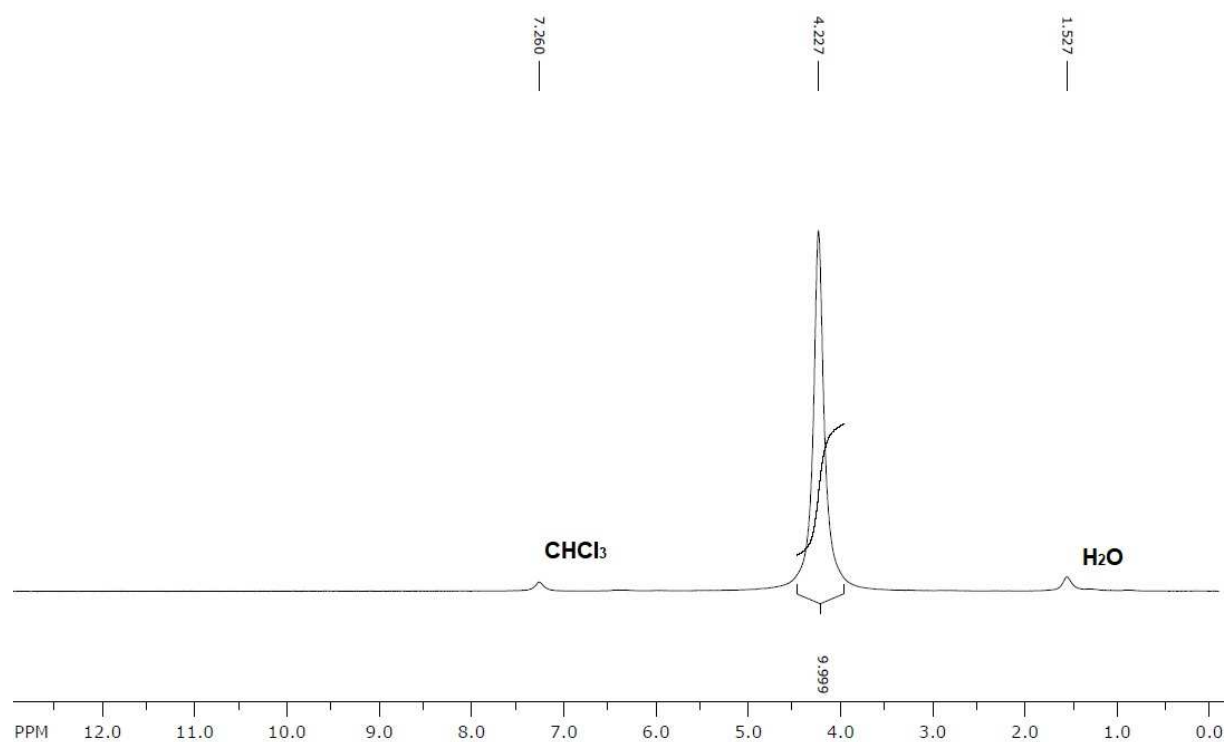
Graph. A34: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des auf Basis der neuen Vorschrift dargestellten Bzimpy in DMSO-D_6 (bei 400 MHz). Die deutlich vorhandenen Lösungsmittelsignale (MeOH und H_2O) zeigen, dass das Syntheseprodukt zum Zeitpunkt der Messung noch nicht ganz getrocknet war. Ansonsten ist die Übereinstimmung mit der gemessenen Referenz (Graph. A32) sowie der Literatur hinsichtlich Verschiebung, Aufspaltung und Integrale sehr gut (vgl. Tab. A4).



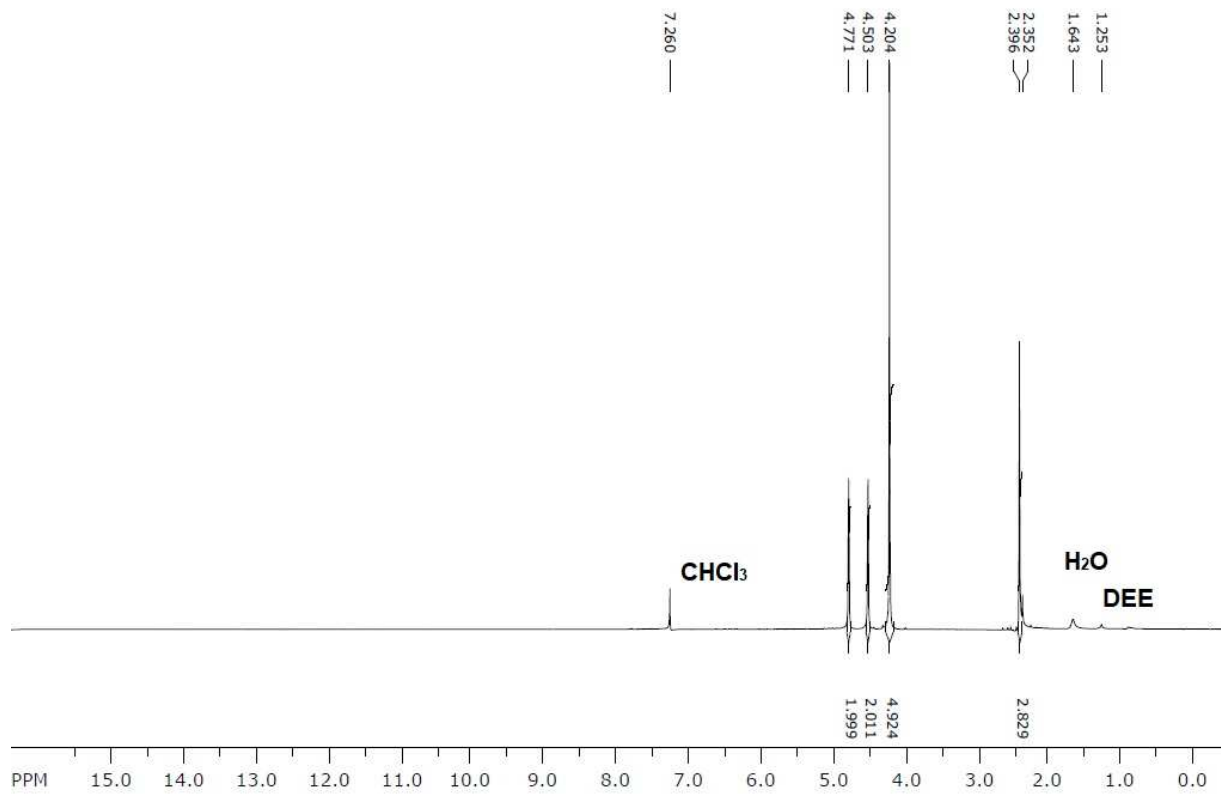
Graph. A35: ATR-IR-Spektrum (relative Transmission T_{rel} in Abhängigkeit von der Wellenzahl $\tilde{\nu}$) des auf Basis der hausinternen Praktikumsvorschrift dargestellten Bzimpy (blau) im Vergleich zur Referenzmessung des Bzimpy (Sigma).

Tab. A5: ATR-IR-Spektren des dargestellten Bzimpy's im Vergleich zur Referenz und Literatur.

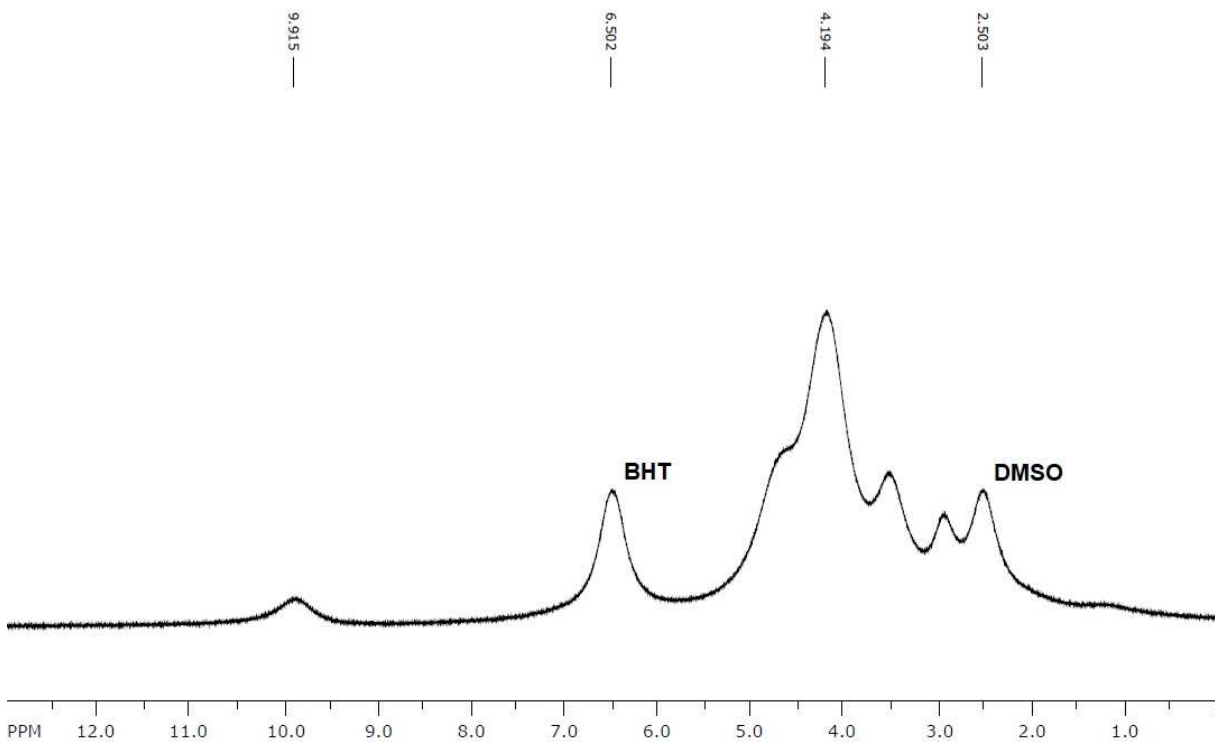
Bzimpy	IR ($\tilde{\nu}$ in cm^{-1})
SDBS (No 52682) [252]	IR (Nujol): 2925, 2854, 1601, 1572, 1461, 1434, 1377, 1319, 1276, 1230, 1155, 822, 743 (Auswahl) IR (KBr): 3195, 1600, 1573, 1460, 1435, 1381, 1319, 1277, 1230, 1148, 822, 742 (Auswahl)
Bzimpy (<i>Sigma</i>) in Referenzmessung	ATR: ~3500 – 2600, 1600, 1570, 1456, 1434, 1377, 1317, 1276, 1230, 820, 730 (Auswahl)
Bzimpy (nach hausinterner Praktikumsvorschrift)	ATR: 3600 – 3100, 3100 – 2100, 1600, 1517, 1480, 1450, 1370, 1313, 1230, 870, 820, 746 (Auswahl)
Bzimpy (nach neuer Vorschrift)	ATR: ~3500 – 2600, 1600, 1570, 1456, 1434, 1377, 1317, 1276, 1230, 820, 730 (Auswahl)



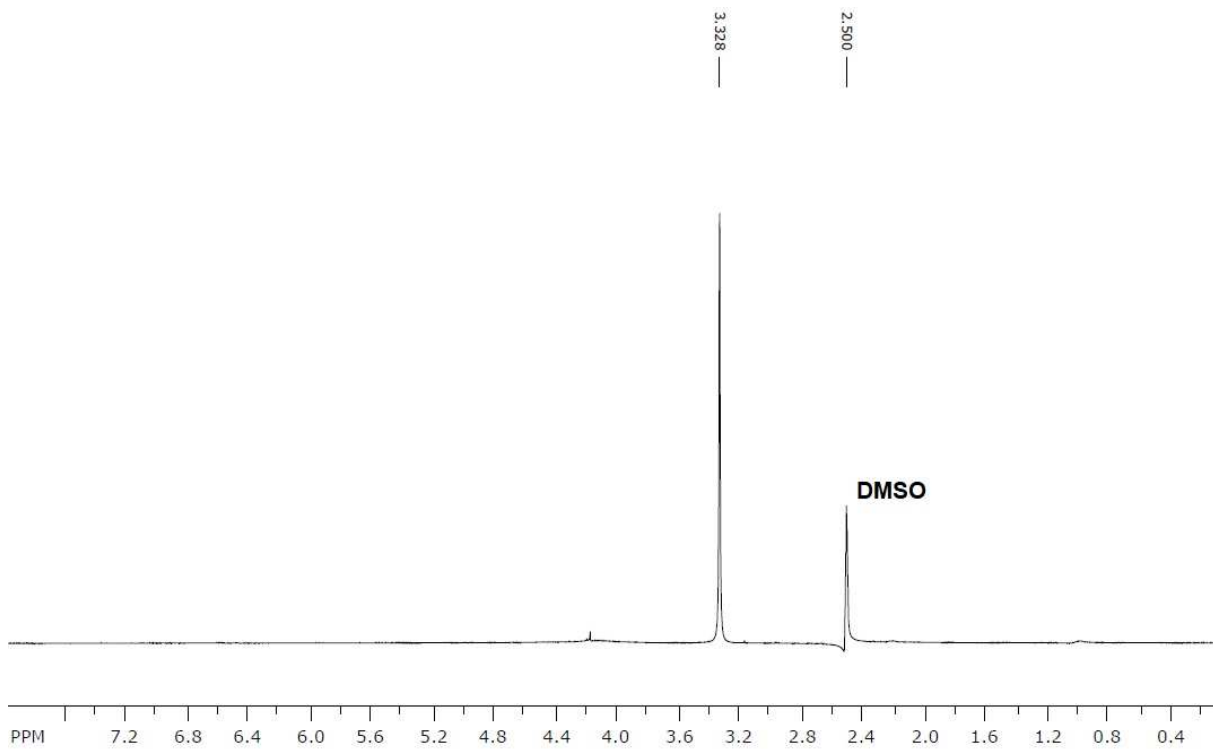
Graph. A36: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Ferrocens (*Sigma*) in CDCl_3 (bei 400 MHz). Lösungsmittelsignale sind gekennzeichnet.



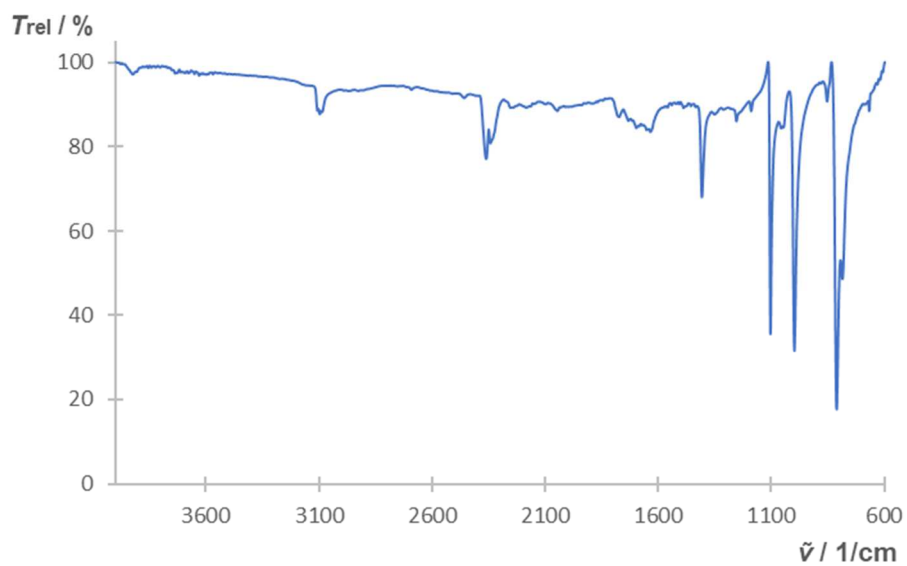
Graph. A37: ¹H-NMR-Spektrum des 1-Acetylferrocens in CDCl₃ (bei 400 MHz). Lösungsmittelsignale sind gekennzeichnet.



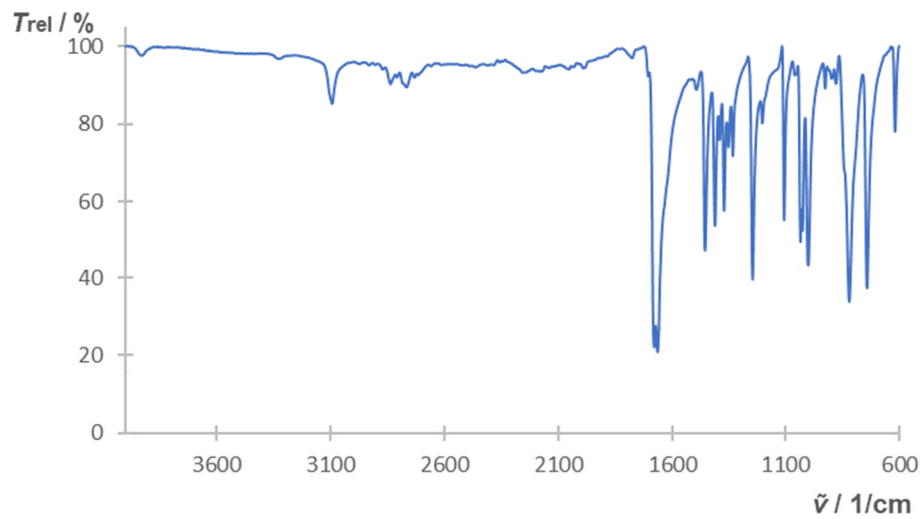
Graph. A38: ¹H-NMR-Spektrum des 1-Formylferrocens in DMSO-D₆ (bei 400 MHz). Lösungsmittelsignale sind gekennzeichnet.



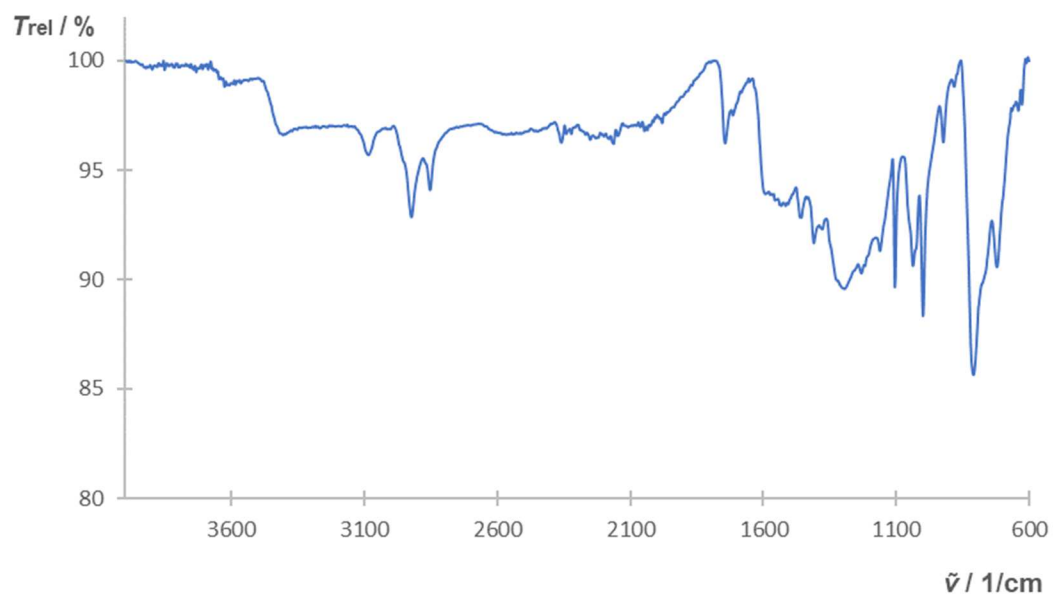
Graph. A39: ^1H -NMR-Spektrum des TFcP in DMSO-D_6 (bei 400 MHz). Lösungsmittelsignale sind gekennzeichnet.



Graph. A40: ATR-IR-Spektrum (relative Transmission T_{rel} in Abhängigkeit von der Wellenzahl $\tilde{\nu}$) des Ferrocens (*Sigma*).



Graph. A41: ATR-IR-Spektrum (relative Transmission T_{rel} in Abhängigkeit von der Wellenzahl $\tilde{\nu}$) des 1-Formylferrocens.



Graph. A42: ATR-IR-Spektrum (relative Transmission T_{rel} in Abhängigkeit von der Wellenzahl $\tilde{\nu}$) des TFCP.

Partikelgrößenanalytik der Eisenkomplexe mit organischen Liganden:

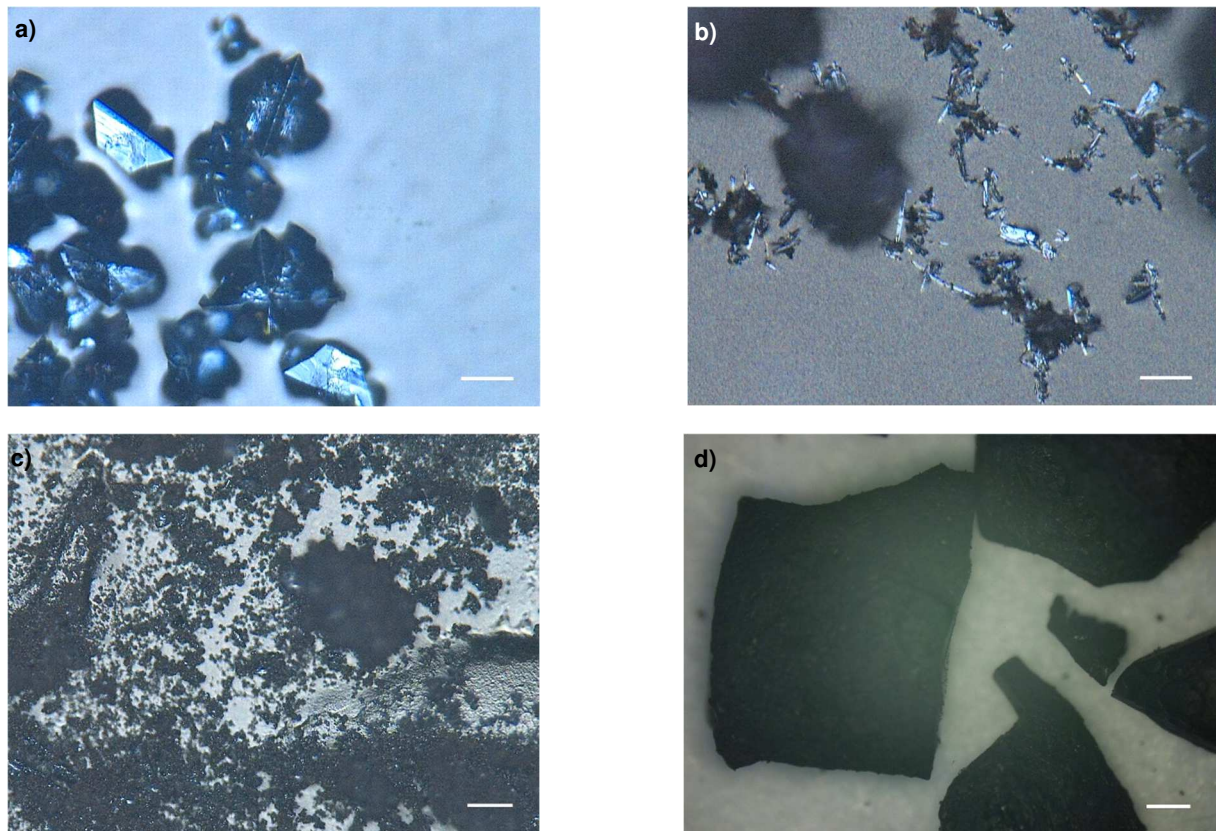


Abb. A7: Lichtmikroskopie zur Überprüfung der Partikelgrößen der Eisen(III)-Porphyrine – a) FeTMePP(Cl) direkt nach der Synthese bei 1000-facher Vergrößerung (Skala in weiß, $d = 30 \mu\text{m}$), b) FeTMxPP(Cl) direkt nach der Synthese bei 1000-facher Vergrößerung (Skala in weiß, $d = 30 \mu\text{m}$), c) FeT CPP(Cl) gemörsert bei 500-facher Vergrößerung (Skala in weiß, $d = 50 \mu\text{m}$), d) FePPIX(Cl) (Häm) direkt nach der Synthese bei 100-facher Vergrößerung (Skala in weiß, $d = 250 \mu\text{m}$).

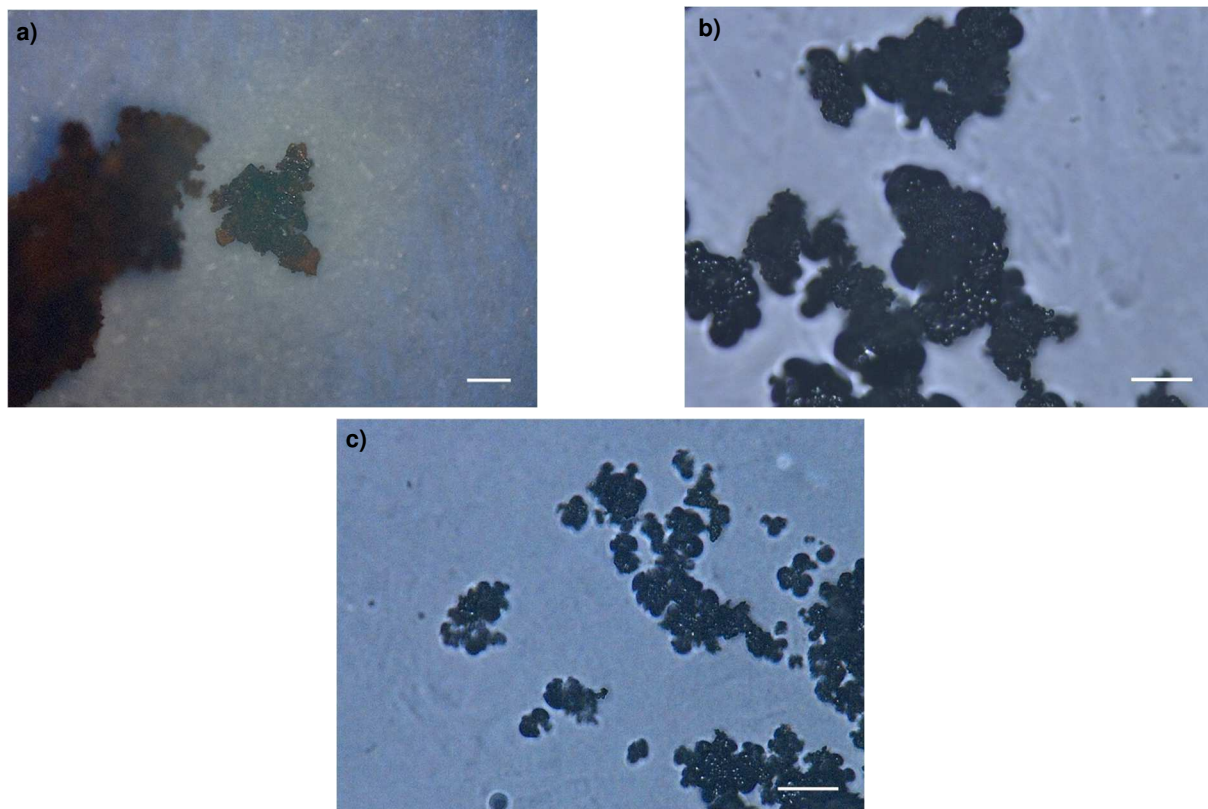


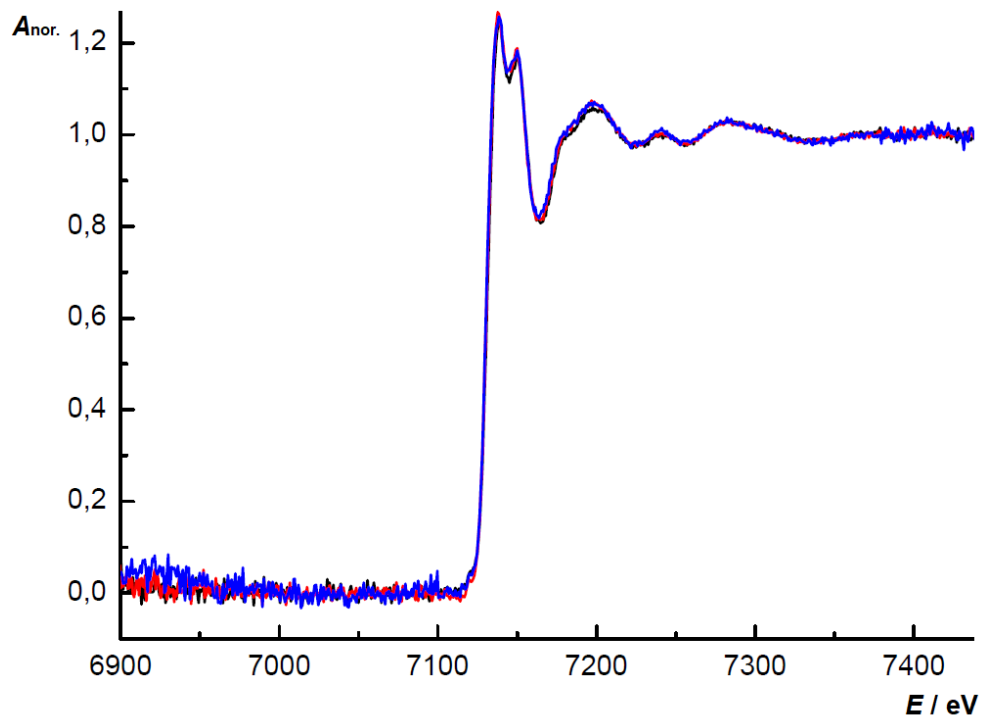
Abb. A8: Lichtmikroskopie zur Überprüfung der Partikelgrößen der Ferrocene – a) 1-Acetylferrocen gemörsert bei 100-facher Vergrößerung (Skala in weiß, $d = 250 \mu\text{m}$), b) TFcP direkt nach der Synthese bei 700-facher Vergrößerung (Skala in weiß, $d = 50 \mu\text{m}$), c) TFcP gemörsert bei 700-facher Vergrößerung (Skala in weiß, $d = 50 \mu\text{m}$).

BRADFORD-Assay zur Charakterisierung des humanen Hämoglobins:

Tab. A6: Statistische Kenngrößen der verwendeten BRADFORD-Assay-Kalibration – Die Daten wurden nach DIN 38402-51 [181] und DIN 32645 [182] ermittelt.

Statist. Kenngröße	Wert
Steigung b	0,0037 mL/ μg
Achsenabschnitt a	1,0116
Bestimmtheitsmaß R^2	0,9986
Mittelwert Extinktion E_{mittel}	1,333
Mittelwert Massenkonzentration β_{mittel}	86,667
Reststandardabweichung s_y	0,0121
Standardabweichung der Steigung s_b	$7,1 \cdot 10^{-5}$ mL/ μg
Verfahrensstandardabweichung s_{x0}	3,271 $\mu\text{g/mL}$
Verfahrensvariationskoeffizient V_{x0}	3,77%
Nachweisgrenze	8,313 $\mu\text{g/mL}$
Erfassungsgrenze	16,626 $\mu\text{g/mL}$
Bestimmungsgrenze	24,939 $\mu\text{g/mL}$

Labor-XAFS-Spektren der Eisenkomplexe mit organischen Liganden:



Graph. A43: Labor-XAFS-Spektren der Eisen(II)-bzimpy-Komplex-Mischungen – Normierte Spektren der Mischungsverhältnisse $\omega_{\text{rel}}([\text{Fe}(\text{bzimpy})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 0,25 \text{ H}_2\text{O}) / \omega_{\text{rel}}([\text{Fe}(\text{bzimpy}_{-1\text{H}})_2] \cdot \text{H}_2\text{O})$ 30 / 70 (schwarz), 50 / 50 (rot) und 70 / 30 (blau) in unversetzter Darstellung.

ICP-OES-Analysen:

Im Folgenden werden exemplarisch (ausgewählte Linien) die statistischen Kenngrößen der Kalibrationen zur Bestimmung der Eisen- und anderer Neben-/ Spurenelement-Gehalte der Reinstoffe, Realproben sowie Polymer-Proben aufgeführt. Die Kenngrößen wurden wie im Text bereits mehrfach beschrieben stets im Rahmen der Auswertungen nach DIN 38402-51 [181] und DIN 32645 [182] erhalten.

1.) Bestimmung des Eisengehalts:

Tab. A7: Bestimmung des Eisengehalts in den anorganischen und organischen Reinstoffen (Syntheseprodukten) und Realproben - Statistische Kenngrößen der Kalibrationen am Beispiel der Linie Fe 239,562 nm.

Statist. Kenngröße	Eisenoxide (9-Pkt.-Kalibration, 9 – 160 mg/kg) (Vgl.: [31])	Mineralien, FeO(OH) Nanopartikel, Acetyl- und Formylferrocen sowie TFcP (6-Pkt.-Kalibration, 5 – 80 mg/kg)	Eisensulfide C1 (9-Pkt.-Kalibration, 9 – 160 mg/kg)	Eisensulfide C2 (5-Pkt.-Kalibration, 10 – 30 mg/kg)
b	372107 cps · kg/mg	119959 cps · kg/mg	372107 cps · kg/mg	105086 cps · kg/mg
a	398261 cps	-3535,91 cps	398261 cps	7245,03 cps
R ²	0,9997	0,9999	0,9997	0,9999
<i>I</i> _{mittel}	29912851 cps	5059656 cps	29912851 cps	2115624 cps
<i>ω</i> _{mittel}	79,32 mg/kg	42,21 mg/kg	79,32 mg/kg	20,06 mg/kg
S _y	337079,08	31462,64	337079,08	9791,86
S _b	k. A.	505,77 cps · kg/mg	2259,34 cps · kg/mg	626,83 cps · kg/mg
S _{x0}	0,906 mg/kg	0,262 mg/kg	0,906 mg/kg	0,093 mg/kg
V _{x0}	1,14%	0,01%	1,14%	0,46%
NWG	2,026 mg/kg	0,713 mg/kg	2,027 mg/kg	0,370 mg/kg
EG	4,052 mg/kg	1,426516192	4,053 mg/kg	0,740 mg/kg
BG	6,078 mg/kg	2,139774288	6,080 mg/kg	1,110 mg/kg

Tab. A7: Fortsetzung 1.

Statist. Kenngröße	Eisenpulver, Eisen(III)-meso-Porphyrine (5-Pkt.-Kalibration, 1 – 9 mg/kg)	Pyrit (Peru) und FeTPP(Cl) (C3) (5-Pkt.-Kalibration, 1 – 9 mg/kg)	Eisen(II)-bzimpy-Komplexe (5-Pkt.-Kalibration, 1 – 9 mg/kg)	FeOEP(Cl) (5-Pkt.-Kalibration, 1 – 9 mg/kg)
b	122216 cps · kg/mg	122153 cps · kg/mg	124881 cps · kg/mg	115082 cps · kg/mg
a	-1029,26 cps	-1469,21 cps	-2639,80 cps	2315,53 cps
R ²	1	1	0,9999	0,9998
<i>I</i> _{mittel}	621703 cps	600852 cps	620191 cps	570451 cps
<i>ω</i> _{mittel}	5,09 mg/kg	4,93 mg/kg	4,99 mg/kg	4,94 mg/kg
S _y	2096,34	1214,14	3735,90	6027,02
S _b	344,79 cps · kg/mg	194,41 cps · kg/mg	585,63 cps · kg/mg	938,53 cps · kg/mg
S _{x0}	0,017 mg/kg	0,010 mg/kg	0,030 mg/kg	0,052 mg/kg
V _{x0}	0,34%	0,20%	0,60%	1,06%
NWG	0,056 mg/kg	0,032 mg/kg	0,095 mg/kg	0,165 mg/kg
EG	0,111 mg/kg	0,063 mg/kg	0,189 mg/kg	0,330 mg/kg
BG	0,167 mg/kg	0,095 mg/kg	0,284 mg/kg	0,494 mg/kg

Tab. A7: Fortsetzung 2.

Statist. Kenngröße	FePPIX(Cl) (Hämin) (5-Pkt.-Kalibration, 1 – 9 mg/kg)	Ferrocen (7-Pkt.-Kalibration, 23 – 38 mg/kg)	Humanes Hämoglobin (5-Pkt. Kalibration, 150 – 300 µg/kg)
b	123007 cps · kg/mg	132600 cps · kg/mg	134,16 cps · kg/µg
a	-2159,48 cps	-81624,17 cps	287,34 cps
R ²	0,9999	0,9997	0,9995
<i>I</i> _{mittel}	606226 cps	3917414 cps	29538 cps
<i>ω</i> _{mittel}	4,95 mg/kg	30,16 mg/kg	218,03 µg/kg
S _y	3476,39	12716,32	221,34
S _b	552,98 cps · kg/mg	989,04 cps · kg/mg	0,71 cps · kg/µg
S _{x0}	0,028 mg/kg	0,096 mg/kg	1,650 µg/kg
V _{x0}	0,57%	0,32%	0,76%
NWG	0,090 mg/kg	0,498 mg/kg	4,253 µg/kg
EG	0,179 mg/kg	0,996 mg/kg	8,505 µg/kg
BG	0,269 mg/kg	1,494 mg/kg	12,758 µg/kg

Tab. A8: Bestimmung des Eisengehalts in den Polymer-Proben – Statistische Kenngrößen der Kalibrationen am Beispiel der Linie Fe 239.562 nm.

Statist. Kenngröße	Schichtdickenabhängigkeitsexperiment (5-Pkt.-Kalibration, 14 – 22 mg/kg)	Konzentrationsabhängigkeitsexperiment und Fe₃O₄ Schicht (5-Pkt.-Kalibration, 2 – 20 mg/kg)	Eisensulfide im Lack (5-Pkt.-Kalibration, 3 – 11 mg/kg)
b	109086 cps · kg/mg	110336 cps · kg/mg	91640 cps · kg/mg
a	-442,02 cps	8117,27 cps	-5935,60 cps
R ²	0,9982	0,9999	0,9999
I _{mittel}	1969110 cps	1222662 cps	635773 cps
ω _{mittel}	18,05 mg/kg	11,01 mg/kg	7,00 mg/kg
S _y	16952,38	8198,30	3352,75
S _b	2703,37 cps · kg/mg	570,79 cps · kg/mg	531,38 cps · kg/mg
S _{x0}	0,155 mg/kg	0,074 mg/kg	0,037 mg/kg
V _{x0}	0,86%	0,67%	0,52%
NWG	1,126 mg/kg	0,234 mg/kg	0,134 mg/kg
EG	2,253 mg/kg	0,468 mg/kg	0,268 mg/kg
BG	3,379 mg/kg	0,701 mg/kg	0,403 mg/kg

2.) Bestimmung verschiedener Neben- und Spurenelement-Gehalte:

Tab. A9: Bestimmung der Neben-/ Spurebestandteile in den oxidischen Reinstoffen – Statistische Kenngrößen.

Statist. Kenngröße	Co 228.616 nm (5-Pkt.-Kalibration, 3 – 30 µg/kg)	Cr 267.716 nm (5-Pkt.-Kalibration, 3 – 30 µg/kg)	Ni 221.648 nm (5-Pkt.-Kalibration, 3 – 30 µg/kg)
b	265,83 cps · kg/µg	450,82 cps · kg/µg	164,28 cps · kg/µg
a	-261,19 cps	91,57 cps	73,36 cps
R ²	1	0,9997	0,9999
I _{mittel}	3858,33 cps	7180,95 cps	2659,30 cps
ω _{mittel}	15,50 µg/kg	15,72 µg/kg	15,74 µg/kg
S _y	13,02	100,54	23,86
S _b	k. A.	k. A.	k. A.
S _{x0}	0,049 µg/kg	0,223 µg/kg	0,145 µg/kg
V _{x0}	0,32%	1,42%	0,92%
NWG	0,150 µg/kg	0,685 µg/kg	0,446 µg/kg
EG	0,301 µg/kg	1,370 µg/kg	0,892 µg/kg
BG	0,451 µg/kg	2,055 µg/kg	1,338 µg/kg

Tab. A9: Fortsetzung.

Statist.	Mn 259.373 nm	Al 167.078 nm
KenngroÙe	(5-Pkt.-Kalibration, 8 – 90 µg/kg)	(5-Pkt.-Kalibration, 30 – 300 µg/kg)
b	239,53 cps · kg/µg	552,75 cps · kg/µg
a	1204,07 cps	-497,04 cps
R ²	0,9999	0,9996
I _{mittel}	112858 cps	85557 cps
ω _{mittel}	46,61 µg/kg	155,68 µg/kg
S _y	954,52	1440,70
S _b	k. A.	k. A.
S _{x0}	0,398 µg/kg	2,606 µg/kg
V _{x0}	0,85%	1,67%
NWG	1,224 µg/kg	8,005 mg/kg
EG	2,448 µg/kg	16,011 µg/kg
BG	3,672 µg/kg	24,016 µg/kg

Tab. A10: Bestimmung der Neben-/ Spurenbestandteile in den sulfidischen Reinstoffen – Statistische KenngroÙen.

Statist.	Co 228.616 nm	Cr 267.716 nm	Ni 221.648 nm
KenngroÙe	(5-Pkt.-Kalibration, 3 – 30 µg/kg)	(5-Pkt.-Kalibration, 3 – 30 µg/kg)	(5-Pkt.-Kalibration, 15– 160 µg/kg)
b	265,83 cps · kg/µg	450,82 cps · kg/µg	154,87 cps · kg/µg
a	-261,19 cps	91,57 cps	300,84 cps
R ²	1	0,9997	1
I _{mittel}	3858,33 cps	7180,95 cps	9650,39 cps
ω _{mittel}	15,50 µg/kg	15,72 µg/kg	60,37 µg/kg
S _y	13,02	100,54	64,60
S _b	k. A.	k. A.	k. A.
S _{x0}	0,049 µg/kg	0,223 µg/kg	0,417 µg/kg
V _{x0}	0,32%	1,42%	0,69%
NWG	0,150 µg/kg	0,685 µg/kg	1,186 µg/kg
EG	0,301 µg/kg	1,370 µg/kg	2,373 µg/kg
BG	0,451 µg/kg	2,055 µg/kg	3,559 µg/kg

Tab. A10: Fortsetzung.

Statist.	Mn 257.611 nm	Al 167.078 nm
KenngroÙe	(5-Pkt.-Kalibration, 40 – 460 µg/kg)	(5-Pkt.-Kalibration, 30 – 300 µg/kg)
b	1504,24 cps · kg/µg	552,75 cps · kg/µg
a	2566,41 cps	-497,04 cps
R ²	0,9999	0,9996
I _{mittel}	271481 cps	85557 cps
ω _{mittel}	178,77 µg/kg	155,68 µg/kg
S _y	2814,97	1440,70
S _b	k. A.	k. A.
S _{x0}	1,871 µg/kg	2,606 µg/kg
V _{x0}	1,05%	1,67%
NWG	5,323 µg/kg	8,005 mg/kg
EG	10,646 µg/kg	16,011 µg/kg
BG	15,969 µg/kg	24,016 µg/kg

Tab. A11: Bestimmung der Neben-/ Spurenbestandteile in den Mineralien – Statistische KenngroÙen.

Statist.	Co 228.616 nm	Cr 267.716 nm	Ni 221.648 nm
KenngroÙe	(6-Pkt.-Kalibration, 40 – 2000 µg/kg)	(6-Pkt.-Kalibration, 40 – 2000 µg/kg)	(6-Pkt.-Kalibration, 40 – 2000 µg/kg)
b	87,34 cps · kg/µg	78,38 cps · kg/µg	57,98 cps · kg/µg
a	462,88 cps	3755,82 cps	3453,22 cps
R ²	0,9998	1	0,9997
I _{mittel}	73778 cps	69551 cps	52127 cps
ω _{mittel}	839,42 µg/kg	839,42 µg/kg	839,42 µg/kg
S _y	1008,91	330,64	848,55
S _b	0,61 cps · kg/µg	0,20 cps · kg/µg	0,51 cps · kg/µg
S _{x0}	11,551 µg/kg	4,218 µg/kg	14,634 µg/kg
V _{x0}	1,38%	0,50%	1,74%
NWG	29,357 µg/kg	10,720 µg/kg	37,190 µg/kg
EG	58,713 µg/kg	21,441 µg/kg	74,381 µg/kg
BG	88,070 µg/kg	32,161 µg/kg	111,572 µg/kg

Tab. A11: Fortsetzung.

Statist.	Mn 259.373 nm	Al 167.078 nm	Ca 396.847 nm
Kenngroße	(6-Pkt.-Kalibration, 40 – 2000 µg/kg)	(6-Pkt.-Kalibration, 40 – 2000 µg/kg)	(6-Pkt.-Kalibration, 40 – 2000 µg/kg)
b	501,01 cps · kg/µg	98,41 cps · kg/µg	9606,89 cps · kg/µg
a	3786,72 cps	2014,34 cps	211508,76 cps
R ²	0,9998	0,9995	1
<i>I</i> _{mittel}	424344 cps	84624 cps	8275739 cps
<i>ω</i> _{mittel}	839,42 µg/kg	839,42 µg/kg	839,42 µg/kg
S _y	5745,75	1834,70	11108,58
S _b	3,45 cps · kg/µg	1,10 cps · kg/µg	6,67 cps · kg/µg
S _{x0}	11,468 µg/kg	18,643 µg/kg	1,156 µg/kg
V _{x0}	1,37%	2,22%	0,14%
NWG	29,146 µg/kg	47,379 µg/kg	2,939 µg/kg
EG	58,291 µg/kg	94,758 µg/kg	5,877 µg/kg
BG	87,437 µg/kg	142,137 µg/kg	8,816 µg/kg

Lebenslauf

Name	Damian Alexander Motz
Geburtsdatum	25.06.1988
Geburtsort	Hannover
Staatsangehörigkeit	deutsch

Ausbildung

11/ 2015 – 01/2021	Promotion im Fach Chemie, Leibniz Universität Hannover
10/ 2014 – 12/ 2015	Studium B. Sc. Biochemie, Leibniz Universität Hannover / Medizinische Hochschule Hannover Bachelorarbeit: <i>Zeitabhängige Untersuchung der Aminosäure- und Proteinkonzentrationen in gewebehaltigem Moorwasser mittels HPLC und photometrischen Methoden</i>
10/ 2012 – 12/ 2014	Studium M. Sc. Analytik, Leibniz Universität Hannover Masterarbeit: <i>Beiträge zur präzisen Osmium-Isotopenverhältnismessung mit Festkörperspektroskopie und nasschemischen Analysenverfahren</i>
10/ 2008 – 10/ 2012	Studium Fächerübergreifender B. Sc. (Majorfach: Chemie, Minorfach: Germanistik), Leibniz Universität Hannover Bachelorarbeit: <i>Systematische Untersuchung des Einflusses von Partikelgröße und Messwinkel in der RFA am Beispiel eines Modellbasalts</i>
08/ 1995 – 08/ 2008	Schulbildung, Abschluss: Allgemeine Hochschulreife, Gymnasium Burgdorf

Beruflicher Werdegang

Seit 01/ 2021	wissenschaftlicher Mitarbeiter (Postdoc), IfB, Leibniz Universität Hannover
01/ 2020 – 03/ 2020	wissenschaftlicher Mitarbeiter, ACI, Leibniz Universität Hannover
12/ 2015 – 09/ 2019	Stipendiat, wissenschaftliche Hilfskraft, wissenschaftlicher Mitarbeiter, ACI, Leibniz Universität Hannover
01/ 2015 – 07/ 2015	wissenschaftliche Hilfskraft, ACI, Leibniz Universität Hannover
04/ 2012 – 08/ 2013	studentische Hilfskraft, ACI / PCI, Leibniz Universität Hannover
08/ 2012 – 09/ 2012	Praktikum / Forschungsprojekt bei der Continental AG, Hannover – Stöcken
03/ 2006 – 06/ 2011	Nebenberuflich als freier Mitarbeiter bei der Deutschen Angestellten Akademie (DAA) Celle

Weitere Ausbildungen

Chemikaliensachkunde nach §§ 2, 5 ChemVerbotsV

Sachkunde im Bewachungsgewerbe nach § 34a GewO

Waffensachkunde (für den Einsatz im Bewachungsgewerbe) nach § 7 WaffG, § 3 AWaffV sowie Unterweisung zur Qualifizierten Standaufsicht nach WaffG und AWaffV

Rettungsschwimmabzeichen Gold sowie Dauerschwimmabzeichen Gold

Publikationsliste

V. V. Zaykov, I. Yu. Melekestseva, E. V. Zaykova, D. Fellenger, D. Motz, *Trace Elements in Ancient Gold Products with PGE Microinclusions from Archaeological Sites of the Urals and North Black Sea Region: LA-ICP-MS Data*, *Archaeometry*, **60**, **2018**.

N. Burblies, J. Schulze, H. – C. Schwarz, K. Kranz, D. Motz, C. Vogt, T. Lenarz, A. Warnecke, P. Behrens, *Coatings of Different Carbon Nanotubes on Platinum Electrodes for Neuronal Devices: Preparation, Cytocompatibility and Interaction with Spiral Ganglion Cells*, *PLoS ONE*, **11**, **2016**.

D. Motz, M. Krüger, V. V. Zaykov, C. Vogt, *Osmiumisotopenanalyse für die Provenienzbestimmung von Gold- und Eisen-haltigen Artefakten – Möglichkeiten und Grenzen*, *Archäometrie und Denkmalpflege 2015, Metalla, Sonderheft 7*, 207 – 209, **2015**.