

## Gleichgewichte und Kinetik zur 1:1-Komplexbildung von Aluminium(III) mit Kojisäure in wäßriger Lösung

Rolf Nitzsche, Ralf Hildebrandt, Rolf Mitzner und Gerhard Röbisch\*

Sektion Chemie/Biologie, Pädagogische Hochschule „Karl Liebknecht“,  
DDR-1571 Potsdam, Deutsche Demokratische Republik

(Eingegangen 21. April 1987. Angenommen 16. Juni 1987)

### *Equilibria and Kinetics of 1:1 Complex Formation of Aluminium(III) with Kojic Acid in Aqueous Solution*

The reaction of aluminium(III) with kojic acid was investigated in the range of  $pH = (1.6 \dots 3.4)$  at excess of Aluminium(III). Only the complex  $AlL^{2+}$  was formed with  $\beta_{11} = 7.6$ . The results of equilibrium and kinetic measurements indicate that only the species  $Al^{3+}$ ,  $AlOH^{2+}$  and the neutral form of the ligand contribute to the reaction. Reaction values and rate constants are given. A general acid base catalysis was detected.

[Keywords: Aluminium(III); General acid base catalysis; Kojic acid; Ligand substitution]

### Einleitung

In Anbetracht der in den letzten Jahren deutlich erkannten Bioaktivität des Al(III), seines 3. Platzes in der Lithosphäre sowie der Bemühungen um die Gewinnung von Tonerde aus nichtbauxitischen Rohstoffen haben die Untersuchungen zur Koordinationschemie des Al(III) zugenommen. Für die Ligandsubstitution am Al(III) in organischen Lösungsmitteln und den Solvensaustausch am  $Al(H_2O)_6^{3+}$  in wäßriger Lösung wurde auf der Basis ermittelter Aktivierungsvolumina die Unsicherheit um den Reaktionsmechanismus zugunsten eines Elementarschrittes mit dissoziativem Austausch- $(I_d^-)$ -Charakter beseitigt [1—3]. Für andere in wäßriger Lösung vorliegende Aluminiumspezies wie  $AlOH^{2+}$ ,  $Al(OH)_2^+$ ,  $Al_2(OH)_2^{4+}$  ... fehlen bisher diesbezügliche eindeutige Aussagen.

Nach unseren Untersuchungen über die Komplexbildung des Al(III) mit den beiden strukturanalogen, aber unterschiedlich aciden N,O-Liganden Ferron (7-Iod-chinolin-8-ol-5-sulfonsäure) [4, 5] und Chinolin-8-ol-5-sulfonsäure [6] berichten wir in dieser Arbeit über die Reaktion von Al(III) mit Kojisäure (5-Hydroxy-2-hydroxymethyl-4H-pyran-4-on).

Dieser nur einprotonige, zweizählige, harte O,O-Ligand bietet günstige Bedingungen für die Untersuchung breiter Al(III)-Konzentrations- und  $pH$ -Bereiche.

### Experimentelles

Die Herstellung der Lösungen, die Meßanordnung sowie die Arbeitsweise sind in [4] beschrieben. Gearbeitet wurde bei  $T = 298\text{ K}$  und  $I = 1.0\text{ mol l}^{-1}$  (NaCl) mit täglich frisch hergestellten  $\text{AlCl}_3$ -Lösungen, um Alterungseffekte weitgehend auszuschließen. Die photometrischen Messungen haben wir bei  $\lambda = 305\text{ nm}$  und einer Schichtdicke  $l = 2\text{ cm}$  durchgeführt.

Bei den Auswertungen wurden die Säurekonstanten für die protonierte Kojisäure ( $\text{H}_2\text{L}^+$ )  $pKa_1^L = -1.4$  sowie für HL  $pKa_2^L = 7.8$  [7] und das hydratisierte Aluminium(III)-Ion  $pKa_1^{\text{Al}} = 5.48$ ,  $pKa_2^{\text{Al}} = 4.80$ ,  $pKa_3^{\text{Al}} = 5.80$  verwendet [8]. Die „outersphere“-Assoziationskonstanten für bestimmte Ladungsprodukte der Assoziationspartner sind [9] entnommen.

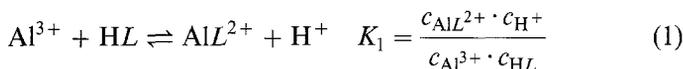
In allen Formeln ist das Koordinationswasser weggelassen.

### Ergebnisse

#### Gleichgewichtsuntersuchungen

Unter Anwendung der Methode der kontinuierlichen Variation [10] konnten wir zeigen, daß unter sonst gleichen Bedingungen bei  $pH < 3.8$  der 1:1-,  $pH \approx 5$  der 1:2-,  $pH > 7$  der 1:3-Komplex vorrangig gebildet wird. Ihre molaren Extinktionskoeffizienten stehen, der Erwartung entsprechend, recht genau im Verhältnis 1:2:3 [11].

Bei Aluminiumüberschuß bildet sich im untersuchten Bereich  $pH = (1.9 \dots 3.7)$  ausschließlich der Komplex  $\text{AlL}^{2+}$ :



$K_1$  ist mit Hilfe der verwendeten Methode von *Benesi* und *Hildebrand* [12] über die scheinbare Konstante  $K_{app}$  bestimmbar [ $c_{\text{Al}}$ ,  $c_L$  Konzentrationen des freien Al(III) bzw. des freien Liganden;  $c_0^{\text{Al}}$ ,  $c_0^L$  Ausgangskonzentrationen des Al(III) bzw. des Liganden]:

$$K_{app} = \frac{c_{\text{AlL}^{2+}} \cdot c_{\text{H}^+}}{c_{\text{Al}} \cdot c_L} \quad (2)$$

mit  $c_{\text{Al}} = c_{\text{Al}^{3+}} + c_{\text{AlOH}^{2+}}$ ,  $c_L = c_{\text{HL}}$  und wegen  $c_0^{\text{Al}} \gg c_0^L$  gilt  $c_{\text{Al}} \approx c_0^{\text{Al}}$ .

Durch Verknüpfen von  $K_{app}$  mit dem *Lambert-Beerschen* Gesetz werden  $K_{app}$  und der molare Extinktionskoeffizient des Komplexes  $\varepsilon_K$  photometrisch bestimmbar ( $l = 2\text{ cm}$ ):

$$\frac{c_0^L}{E - 2 \cdot \varepsilon_L \cdot c_0^L} = \frac{c_{\text{H}^+}}{2 \cdot (\varepsilon_K - \varepsilon_L) \cdot K_{app}} \cdot \frac{1}{c_0^{\text{Al}}} + \frac{1}{2 \cdot (\varepsilon_K - \varepsilon_L)} \quad (3)$$

Nach dem Prinzip der photometrischen Titration wurden im untersuchten  $pH$ -Bereich aus 10 Meßreihen bei jeweils konstantem  $pH$ , konstanter Ligandkonzentration ( $c_0^L = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ ) und steigender Al(III)-Konzentration ( $c_0^{\text{Al}}: c_0^L \leq 2000$ ) in ungepuffertem Medium  $\epsilon_K = (540 \pm 20) \text{ m}^2 \text{ mol}^{-1}$  und die  $pH$ -abhängigen  $K_{app}$ -Werte ermittelt, aus denen nach Kopplung der Gln. (1) und (2) und Einführung der Säurekonstanten  $Ka_1^{\text{Al}}$  mittels der so erhaltenen Gl. (4)

$$Ka_1^{\text{Al}} + c_{\text{H}^+} = K_1 \cdot \frac{c_{\text{H}^+}}{K_{app}} \quad (4)$$

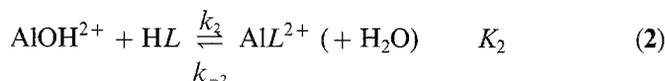
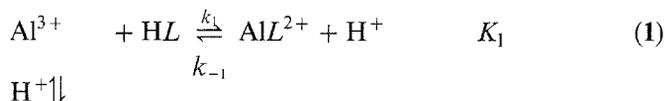
$K_1 = 0.603$  berechnet wurde.

Da die nach Gl. (4) ausgewerteten experimentellen Daten ausschließlich Geraden liefern, die den Koordinatenursprung schneiden ( $r_{xy} > 0.990$ ), sind das alleinige Vorliegen des Komplexes  $\text{AlL}^{2+}$  sowie die alleinige Beteiligung der Neutralform  $\text{HL}$  des Liganden am Gleichgewicht bestätigt [11]. Eine weitere Verifizierung erfuhr dieses Ergebnis durch den Versuch, nach [13] unsere Meßdaten für das gleichzeitige Vorliegen zweier Komplexe (z. B.  $\text{AlL}^{2+}$ ,  $\text{AlHL}^{3+}$ ) auszuwerten, für  $K_1'$  erhielten wir den Wert Null [11].

Die nach  $K_1 = \beta_{11} \cdot Ka_2^L$  ermittelte Stabilität des Komplexes  $\text{AlL}^{2+}$  von  $\lg \beta_{11} = 7.58$  ( $I = 1.0 \text{ mol l}^{-1}$ ;  $T = 298 \text{ K}$ ) stimmt sehr gut mit dem Wert von *Okač* und *Kolařík* [14]  $\lg \beta_{11} = 7.7$  ( $I = 0.1 \text{ mol l}^{-1}$ ;  $T \approx 295 \text{ K}$ ) überein und ordnet sich gut ein in die lineare Beziehung  $\lg \beta_{11} = 1.32 \cdot pKa^{L_i} - 2.06$ , welche die Abhängigkeit der Stabilität vieler Aluminiumkomplexe mit zweizähligen O,N- bzw. O,O-Liganden von deren Basizität wiedergibt [15].

Unter Berücksichtigung der Protolysekonstanten, des  $pH$ -Bereiches und des Vorliegens nur des Komplexes  $\text{AlL}^{2+}$  sind folgende Gleichgewichte zu berücksichtigen (Schema 1):

*Schema 1*



Für  $K_2$  gilt damit  $K_2 = K_1 \cdot Ka_1^{\text{Al}^{-1}}$ .

Aus den ermittelten Werten  $K_1 = 0.603$  und  $K_2 = 1.82 \cdot 10^5 \text{ l mol}^{-1}$  wird die Dominanz des Gleichgewichtes (2) sehr deutlich.

Tabelle 1. Werte der Gleichgewichtskonstanten und der thermodynamischen Daten ( $I = 1.0 \text{ mol l}^{-1}$ ; ohne Puffer bzw. gepuffert mit  $c_B = \text{konst.} = 0.1 \text{ mol l}^{-1}$ ;  $T = 298 \text{ K}$ )

$K_1$	$K_2 \cdot 10^{-5}$ $\text{l mol}^{-1}$	$\Delta_R G$ $\text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta_R H$ $\text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta_R S$ $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$	Pufferbase
0.603		1.2	15.9	49.4	—
	1.82	- 30.0	- 34.5	- 15.1	—
0.440		2.7	13.3	35.7	Glycinat
0.392		3.1	22.3	64.5	Chloracetat
0.263*		—	—	—	Chloracetat
0.317		3.8	23.0	64.5	Bromacetat
0.251		4.6	15.8	37.6	Formiat
	1.34	- 39.2	- 38.3	3.0	Glycinat
	1.18	- 38.7	- 29.1	32.1	Chloracetat
	0.34*	—	—	—	Chloracetat
	0.96	- 38.0	- 28.4	32.1	Bromacetat
	0.76	- 37.7	- 35.6	5.2	Formiat

\* Aus kinetischen Messungen

Zur Berechnung thermodynamischer Größen der Bildung des Komplexes  $\text{AlL}^{2+}$  (Tabelle 1) wurden  $K_1$  und  $K_2$  auch für die Temperaturen 288 K und 318 K bestimmt:

$$K_1^{288} = 0.533; K_1^{318} = 0.986; K_2^{288} = 3.13 \cdot 10^5 \text{ l mol}^{-1}; \\ K_2^{318} = 7.83 \cdot 10^4 \text{ l mol}^{-1} [5, 11].$$

Analoge Untersuchungen in gepufferten Lösungen zeigten, daß die Werte von  $K_1$  und damit auch die von  $K_2$  mit wachsender Konzentration und steigender Basizität der Pufferbase ständig abnehmen [11] (Beispiele in Tabelle 1). Offensichtlich liegen im Gleichgewicht in geringem Ausmaß auch (photometrisch nicht erfaßbare) Komplexe des  $\text{Al(III)}$  mit den Pufferbasen vor. Ihr Einfluß auf die Bildung des Komplexes  $\text{AlL}^{2+}$  läßt sich in der üblichen Weise berechnen [16].

### Kinetische Untersuchungen

Gearbeitet wurde bei konstanter Konzentration der Pufferbase, um deren Konkurrenzreaktionen mit  $\text{Al(III)}$  sowie ihren katalytischen Einfluß auf die Ligandsubstitution am  $\text{Al(III)}$  [4] als Variable auszuschalten. Der (bei  $c_0^L = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ ) stets vorgegebene wenigstens 25fache Aluminiumüberschuß gestattete die Auswertung nach erster Ordnung. Ausgangspunkt für die kinetischen Untersuchungen zur 1:1-Komplexbildung im

Bereich  $pH = (1.6 \dots 3.4)$  ist das aus den Gleichgewichtsmessungen abgeleitete Schema 1. Die Geschwindigkeit der Bildung des Komplexes  $AlL^{2+}$  wird durch die Einstellung der horizontal eingetragenen Gleichgewichte bestimmt, das (senkrecht eingezeichnete) Protolysegleichgewicht kann dagegen als ständig eingestellt gelten. Unter Berücksichtigung der zwei parallelen Reaktionswege gilt für die experimentell bestimmte Geschwindigkeitskonstante [11]

$$k_{exp} = \left( k_1 + k_2 \cdot \frac{Ka_1^{Al}}{c_{H^+}} \right) \cdot c_{Al^{3+}} + k_{-1} \cdot c_{H^+} + k_{-2} \quad (5)$$

Mit den summarischen Geschwindigkeitskonstanten  $k_f$  für die Bildung und  $k_r$  für den Zerfall des Komplexes  $AlL^{2+}$

$$k_f = k_1 + k_2 \cdot \frac{Ka_1^{Al}}{c_{H^+}} \quad (6)$$

$$k_r = k_{-2} + k_{-1} \cdot c_{H^+} \quad (7)$$

erhält man die günstige Arbeitsgleichung

$$k_{exp} = k_f \cdot c_{Al^{3+}} + k_r \quad (8)$$

Bei Gültigkeit von Schema 1 sollte nach Gl.(8) zwischen  $k_{exp}$  und  $c_0^{Al}$  ( $\approx c_{Al^{3+}}$ ) ein linearer Zusammenhang existieren, der die Ermittlung von  $k_f$  und  $k_r$  ermöglicht. Unter Nutzung der unterschiedlichen  $pH$ -Abhängigkeiten der Teilreaktionen (1) und (2) sind dann deren Geschwindigkeitskonstanten zu ermitteln.

Abbildung 1 zeigt die  $pH$ -Abhängigkeit der  $k_{exp}$ -Werte bei verschiedenen Aluminiumkonzentrationen. Es wird deutlich, daß  $k_{exp}$  jeweils ein Minimum durchläuft, das sich bei steigender Aluminiumkonzentration zu niedrigeren  $pH$ -Werten verschiebt. Die Auswertung dieser Meßserien in bezug auf  $k_{exp} = f(c_0^{Al})$  bei konstantem  $pH$  (Abb. 2) entspricht voll unserer Erfahrung mit anderen Liganden. Mit steigendem  $pH$  und wachsender Al(III)-Konzentration tritt Abweichung von der Linearität auf, die wir auf dann vorliegende dimere und oligomere Al(III)-Spezies zurückführen. Ihre (relativ schnelle) Bildung setzt mit steigendem  $pH$  bei immer niedrigeren Al(III)-Konzentrationen ein. Die folgende quantitative Auswertung nach Gl.(8) bezieht sich immer auf die linearen Bereiche der Funktion  $k_{exp} = f(c_0^{Al})$ . Die so ermittelten Werte für  $k_f$  und  $k_r$  sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.

Mit Hilfe von Gl.(6) bzw. (7) wurden aus den  $k_f$ - bzw.  $k_r$ -Werten (Abb. 3) die Geschwindigkeitskonstanten  $k_1 = (0.834 \pm 0.058) \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ,  $k_2 = (825 \pm 21) \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ,  $k_{-1} = (3.171 \pm 0.088) \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$

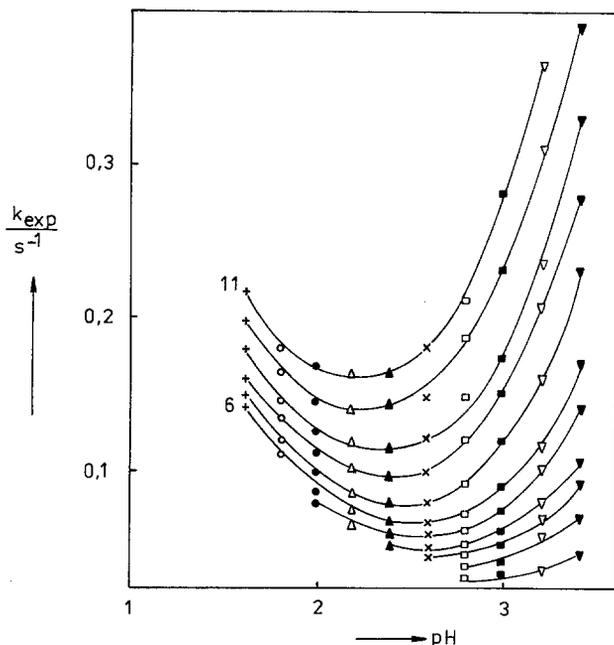


Abb. 1.  $pH$ -Abhängigkeit der experimentellen Geschwindigkeitskonstanten bei verschiedenen Aluminiumkonzentrationen.  $c_0^L = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ ,  $c_{Clac^-} = 0.1 \text{ mol l}^{-1}$ ,  $T = 298 \text{ K}$ ,  $I = 1.0 \text{ mol l}^{-1}$ ,  $c_0^{Al} \cdot 10^2 \text{ in mol l}^{-1}$ : 1 0.25; 2 0.50; 3 0.80; 4 1.00; 5 1.50; 6 2.00; 7 3.00; 8 4.00; 9 6.00; 10 7.50; 11 9.00

und  $k_{-2} = (0.024 \pm 0.001) \text{ s}^{-1}$  mit  $r_{xy} > 0.996$  berechnet. Die aus diesen Konstanten nach  $K_n = k_n \cdot k_{-n}^{-1}$  kinetisch ermittelten Gleichgewichtskonstanten stimmen mit den durch die unabhängig davon aus den Gleichgewichtsuntersuchungen erhaltenen sehr gut überein (Tabelle 1).

Für die Ligandensubstitution am Al(III) mit Ferron in wäßriger Lösung haben wir beim untersuchten  $pH > 2.5$  allgemeine Basekatalyse und damit den beschleunigenden Einfluß der Pufferbasen auf die Reaktion nachgewiesen [4]. Das Arbeiten mit dem Liganden Kojisäure zeigte darüber hinaus (Abb. 1 und 2), daß die Geschwindigkeit seiner Reaktion mit Al(III) auch bei sinkendem  $pH$  (etwa  $pH < 2.2$ ) wieder zunimmt, also im stärker aciden Bereich auch Säurekatalyse vorliegt. Über eine analoge  $pH$ -Abhängigkeit von  $k_{exp}$  berichteten z. B. auch *Perlmutter-Hayman* et al. [17] am System In(III)/Ferron, ohne aber auf den Aspekt der Katalyse einzugehen. Unsere Untersuchungen dazu führten wir bei 100fachem Al(III)-Überschuß ( $c_0^L = 1.0 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ ), Variationen der Pufferbasen (Puffersäuren) und ihrer Konzentrationen im Bereich  $c = (0.02 \dots 0.25) \text{ mol l}^{-1}$  für die Baseka-

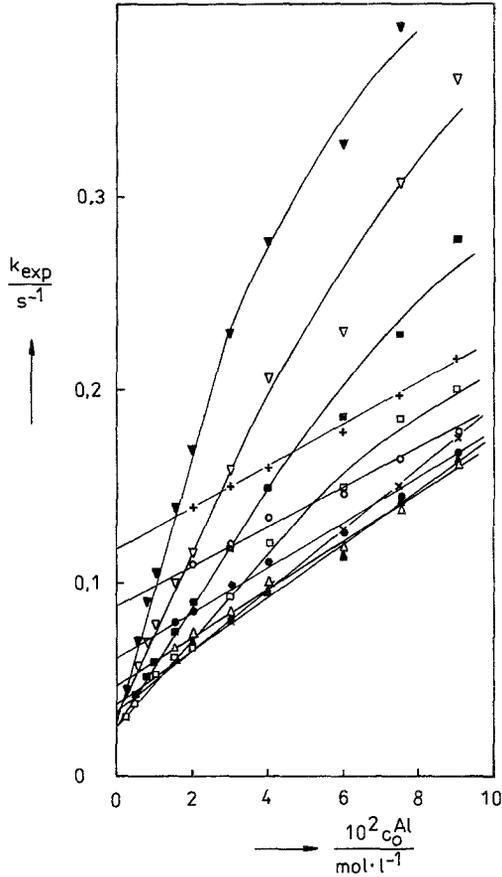


Abb. 2. Abhängigkeit der experimentellen Geschwindigkeitskonstanten von der Aluminiumkonzentration bei verschiedenen  $pH$ -Werten.  $pH$ : 1.62 +; 1.790 ○; 1.98 ●; 2.18 △; 2.36 ▲; 2.58 ×; 2.76 □; 2.98 ■; 3.21 ▽; 3.40 ▼

talyse (Säurekatalyse) bei  $pH = 2.50$  (1.70) durch. Es liegt allgemeine Säure-Base-Katalyse vor. Für  $k_{exp}$  gelten

$$k_{exp} = k_{H_2O} \cdot c_{H_2O} + k_{OH^-} \cdot c_{OH^-} + k_B \cdot c_B \quad (10)$$

bzw.

$$k_{exp} = k_{H_2O} \cdot c_{H_2O} + k_{H_3O^+} \cdot c_{H_3O^+} + k_{HB} \cdot c_{HB} \quad (11)$$

Die nach Gln. (10) und (11) ermittelten Katalysekonstanten sind in Tabelle 3 zusammengestellt. Das Katalysegesetz ist jeweils erfüllt und ergibt die *Brönsted*-Koeffizienten  $\beta_B = 0.78$  ( $r_{xy} = 0.988$ ) und  $\beta_{HB} = 0.26$  ( $r_{xy} = 0.976$ ).

Tabelle 2. Geschwindigkeitskonstanten für die Bildung  $k_f$  und den Zerfall  $k_r$  des Komplexes  $AlL^{2+}$ .  $c_0^L = 1.0 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ ;  $c_0^{Al} = (2.5 \dots 20 \cdot 10^{-3}) \text{ mol l}^{-1}$ ;  $c_{Clac^-} = 1.0 \cdot 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$ ;  $I = 1.0 \text{ mol l}^{-1}$ ;  $T = 298 \text{ K}$

$pH$	$10^3 \cdot c_{H^+}$ $\text{mol l}^{-1}$	$10^3 \cdot Ka_1^{Al}$ $c_{H^+}$	$k_f$ $\text{l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$10^2 \cdot k_r$ $\text{s}^{-1}$
1.62	29.65	0.116	1.085	11.660
1.79	20.05	0.165	0.950	9.197
1.98	12.94	0.256	1.109	6.429
2.18	8.17	0.405	1.234	4.854
2.36	5.40	0.613	1.334	3.954
2.58	3.25	1.018	1.540	3.481
2.76	2.15	1.541	1.909	3.476
2.98	1.29	2.557	3.108	2.661
3.21	0.76	4.343	4.175	3.570
3.40	0.49	6.726	6.534	3.653

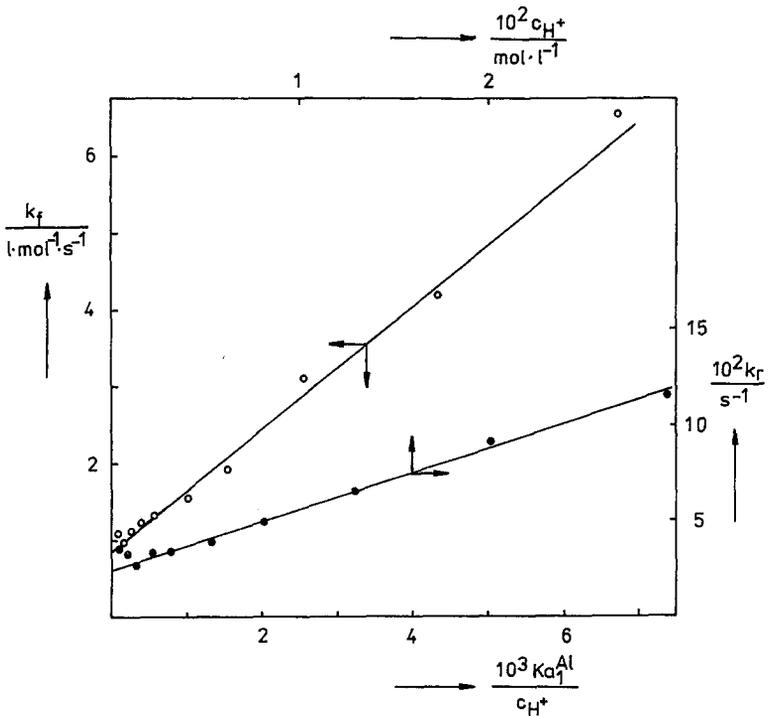


Abb. 3.  $k_f = f(Ka_1^{Al} \cdot c_{H^+}^{-1})$  linke Ordinate und untere Abszisse;  $k_r = f(c_{H^+})$  rechte Ordinate und obere Abszisse

Tabelle 3. Katalysekonstanten der Pufferbasen  $k_B$  ( $pH = 2.50$ ) und Puffersäuren  $k_{HB}$  ( $pH = 1.70$ ).  $c_0^{Al} = 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$ ,  $c_B$  bzw.  $c_{HB} = (2 \dots 25) \cdot 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$ ,  $T = 298 \text{ K}$ ,  $I = 1.0 \text{ mol l}^{-1}$  (NaCl)

Puffersäure	$pK_a$	$k_{HB}$ $\text{l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$k_B$ $\text{l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$
Dichloressigsäure	1.15	0.237	0.055
Aminoessigsäure	2.35	0.122	0.140
Monochloressigsäure	2.70	0.107	0.390
$\alpha$ -Chlorpropionsäure	2.83	—	0.532
Monobromessigsäure	2.89	0.074	1.345

### Diskussion

Es ist sinnvoll, für die Ligandsubstitution am Al(III) vom *Eigen-Tamm*-Mechanismus [18] auszugehen. Danach stellt die beim Übergang vom „outer-sphere“- zum „inner-sphere“-Komplex stattfindende Abspaltung eines Wassermoleküls aus der ersten Koordinationssphäre der Al(III)-Spezies den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt  $k_i^*$  dar. Die für das System Al(III)/Kojisäure nach  $k_n = k_i^* \cdot K_{os,n}$  abgeschätzten  $k_i^*$ -Werte lassen sich gut in die in der Literatur [2, 11] vorhandenen Daten einordnen. Der reagierenden Neutralform HL der Kojisäure haben wir, dem  $pKa_1^L = -1.4$  der Form  $H_2L^+$  entsprechend, auf der Reaktionsseite die Ladung  $-0.5$  (an der Carbonylgruppe) zugeordnet. Mit den Werten  $K_{os,1} = 1.151 \text{ mol}^{-1}$  und  $K_{os,2} = 0.741 \text{ mol}^{-1}$  erhält man für  $k_{Al^{3+}}^* = 0.7 \text{ s}^{-1}$  und  $k_{AlOH^{2+}}^* = 1.1 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$ .

Der basekatalytischen Wirkung des Pufferanions könnte ein ICB-Mechanismus zugrunde liegen. Es wäre denkbar, daß das in bezug auf die Kojisäure kleinere und um mehrere  $pKb$ -Einheiten stärker basische Pufferanion schneller in die sekundäre Koordinationssphäre der Al(III)-Spezies eindringt und seine Wechselwirkung mit einem vom Al(III)-Zentralion sowieso stark deformierten Wassermolekül der ersten Koordinationssphäre die Lockerung eines Protons und damit eine Labilisierung der Koordinationssphäre bewirkt. Diese Vorstellung [4] steht im Einklang mit Ergebnissen von Kurtz und Vriesenga [20], die mittels  $^1\text{H-NMR}$ -Messungen eben diesen Mechanismus für die katalytische Wirkung des Acetations auf den Methanolaustausch am  $[\text{Co}(\text{CH}_3\text{OH})_6]^{2+}$  nachweisen konnten.

Die insgesamt geringere säurekatalytische Wirkung der Puffersäuren könnte auf die Schwächung der sowohl am Reaktionszentrum der Kojisäure als auch der vorzugsweise zwischen der ersten und zweiten Koordinationssphäre der Al(III)-Spezies vorhandenen reaktionshemmenden Wasserstoffbrücken zurückzuführen sein.

**Literatur**

- [1] *Amman C, Moore P, Merbach AE* (1980) *Helv Chim Acta* 63: 268
- [2] *Hugi-Cleary D, Helm L, Merbach AE* (1985) *Helv Chim Acta* 68: 545
- [3] *Ishihara K, Funahashi S, Tanaka M* (1986) *Inorg Chem* 25: 2898
- [4] *Nitzsche R, Mitzner R, Rübisch G, Kühling M* (1987) *Z Anorg Allg Chem* 549: 204
- [5] *Nitzsche R, Mitzner R, Rübisch G* (1988) *Z Phys Chem (Leipzig)* 269
- [6] *Nitzsche R, Mitzner R, Rübisch G* (1987) *Z Chem* 27: 224
- [7] *Choux G, Benoit RL* (1967) *J Org Chem* 32: 3974
- [8] *Ferguson JH, Kustin K, Phipps A* (1980) *Inorg Chim Acta* 43: 49
- [9] *Ferguson JH* (1979) PhD Dissertation, Brandeis University
- [10] *Schläfer HL* (1961) *Komplexbildung in Lösung*. Springer, Berlin Göttingen Heidelberg
- [11] *Hildebrandt R* (1986) Dissertation A, Pädagogische Hochschule Potsdam
- [12] *Benesi HA, Hildebrandt JH* (1949) *J Am Chem Soc* 71: 2703
- [13] *Perlmutter-Hayman B, Secco F, Tapuhi E, Venturini M* (1980) *J Chem Soc Dalton Trans* 1980: 1124
- [14] *Okač A, Kolařík Z* (1959) *Coll Czech Chem Comm* 24: 266
- [15] *Nitzsche R* (1985) Dissertation A, Pädagogische Hochschule Potsdam
- [16] *Schwarzenbach G, Flaschka H* (1965) *Die komplexometrische Titration*. F Enke, Stuttgart
- [17] *Perlmutter-Hayman B, Secco F, Venturini M* (1982) *J Chem Soc Dalton Trans* 1982: 1945
- [18] *Eigen M, Tamm K* (1962) *Z Elektrochem Ber Bunsenges Phys Chem* 66: 93, 107
- [19] *Murakami Y, Mera K* (1966) *Bull Chem Soc Jpn* 39: 396
- [20] *Kurtz J, Vriesenga JR* (1974) *J Chem Soc Chem Comm* 1974: 711