

Zur Kinetik der Reaktion von Aluminium(III) mit Chromotropsäure in wäßrigem Chloressigsäure-Medium

Rolf Nitzsche und Gerhard Röbisch*

Fachbereich Chemie, Brandenburgische Landeshochschule Potsdam, D-O-1571 Potsdam, Bundesrepublik Deutschland

Kinetics of the Reaction of Aluminium(III) with Chromotropic Acid in Aqueous Chloroacetic Acid Medium

Summary. The kinetics of the reaction of aluminium(III) with chromotropic acid (H_4L) by formation of the complex AlL^- was studied in the range of $pH=(2.34\dots3.23)$ and by variation of the buffer addition to the Al(III) solution. The results leads to a reaction scheme with the species $AlOH^{2+}$, $Al(OH)_2^+$ and H_2L^{2-} in Al(III) solutions “not prebuffered”, in Al(III) solutions “prebuffered” additionally the species $AlClac^{2+}$. The difference in the course of the functions $k_{exp}=f[c_0(Al); c(H^+)]$ in the Al(III) solutions not prebuffered respective prebuffered was explained: Chromotropic acid as de facto neutral ligand does not react – contrary to the anionic ligands – with the dimeric Al(III) species present in the Al(III) solutions prebuffered. Water exchange rate constants for the contributing species according to the Eigen-Tamm-model were evaluated and correspond very well with the expected values.

Keywords. Aluminium(III); Chloroacetate buffer; Chromotropic acid; Kinetics.

Einleitung

Für die Ligandsubstitution am Al(III) in nichtwäßrigen Lösungsmitteln und den Solvensaustausch am Ion $Al(H_2O)_6^{3+}$ in wäßriger Lösung wurde auf der Basis gemessener Aktivierungsvolumina ein Elementarschritt mit dissoziativem Austausch- $(I_{\mathcal{A}})$ Charakter ermittelt [1–3]. Bei unseren Untersuchungen an den Systemen Al(III)/Ferron [4, 5] und Al(III)/Chinolin-8-ol-5-sulfonsäure [6] haben wir allgemeine Basekatalyse sowie am System Al(III)/Kojisäure [7] allgemeine Säure-Base-Katalyse nachgewiesen. Außerdem konnten wir anhand kinetischer Messungen zeigen, daß anwesender Monocarbonsäurepuffer die Zusammensetzung der Al(III)-Lösung verändert [7–9]. Die Beschränkung früherer Untersuchungen auf Bereiche niedriger Konzentrationen, z.B. [10], oder der Auswertung kinetischer Daten bei Komplexbildungsreaktionen des Al(III) mit organischen Chelatbildern auf Bereiche $pH < 3$, z.B. [11] bzw. [12]: “In view of the complexity of these

systems we did not attempt a quantitative evaluation of these measurements", konnten wir durch Einbeziehen der Spezies $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ für Reaktionen bei $pH > 3$ bei sehr guter Daten-Übereinstimmung mindern. [5–9].

In dieser Arbeit befassen wir uns am Beispiel des Systems $\text{Al}(\text{III})/\text{Chromotropsäure}$ mit der bisher bei derartigen Untersuchungen durchweg vernachlässigten Auswertung nichtlinearer Bereiche der Funktion $k_{exp} = f[c_0(\text{Al})]$ und nutzen die beobachteten Unterschiede in der Kinetik, die beim Arbeiten mit „vorgepufferten“ bzw. „nicht vorgepufferten“ $\text{Al}(\text{III})$ -Lösungen auftreten, zur Erweiterung der insgesamt sehr lückenhaften Kenntnisse in der Chemie des $\text{Al}(\text{III})$ in wäßrigen Systemen.

Experimenteller Teil

Gearbeitet wurde mit täglich frisch hergestellten Lösungen von $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ p. a. in bidestilliertem Wasser. Die Ionenstärke war stets mittels NaCl p. a. auf $I = 1.0 \text{ mol l}^{-1}$ eingestellt, die Konzentration der Pufferbase Chloracetat war immer 0.1 mol l^{-1} .

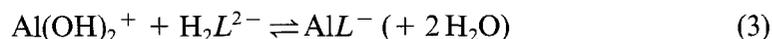
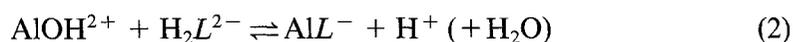
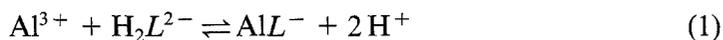
Bei den kinetischen Messungen an „nicht vorgepufferten“ $\text{Al}(\text{III})$ -Lösungen kam die saure AlCl_3 -Lösung mit dem Puffer erst beim Start der Reaktion durch das Vermischen mit der auf den Meß- pH eingestellten, gepufferten Ligandlösung in Kontakt. Die Durchführung dieser kinetischen Messungen ist in [4] beschrieben. Dagegen wurden AlCl_3 -Lösungen, die wir als „vorgepuffert“ bezeichnen, wenigstens 15 min vor dem Vermischen mit der gepufferten Ligandlösung (dem Start der Reaktion) ebenfalls mit dem Puffer auf den Meß- pH gebracht. Die Messung des Anstiegs der Extinktion mit der Zeit erfolgte in einer stopped flow Apparatur bei 364 nm nach einer Methodik, die in [8] beschrieben ist.

Unter Berücksichtigung früherer Gleichgewichtsuntersuchungen [5, 7] wurden alle Messungen bei mindestens 25 fachem $\text{Al}(\text{III})$ -Überschuß zur Gewährleistung der ausschließlichen Bildung des 1:1-Komplexes AlL^- durchgeführt. Der stets große Überschuß an $\text{Al}(\text{III})$ gegenüber dem Liganden ermöglichte die Meßdatenauswertung nach pseudo-erster Ordnung.

Ergebnisse und Diskussion

Kinetische Untersuchungen zur AlL^- -Bildung in nicht vorgepufferten $\text{Al}(\text{III})$ -Lösungen

Unter Beachtung des untersuchten Bereiches $pH = (2.34 \dots 3.23)$ und der Protolysekonstanten $pK_{a1}^{\text{Al}} = 5.5$, $pK_{a2}^{\text{Al}} = 4.8$, $pK_{a3}^{\text{Al}} = 5.8$ [13] sowie $pK_{a1}^{\text{L}} \approx pK_{a2}^{\text{L}} < 1$, $pK_{a3}^{\text{L}} = 5.4$, $pK_{a4}^{\text{L}} = 14$ [10] sind nach unserer Erfahrung [14] die Spezies Al^{3+} , $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ sowie H_2L^{2-} ($\text{H}_4\text{L} = \text{Chromotropsäure}$) als potentielle Reaktanten zu berücksichtigen. Die Anzahl möglicher Reaktionswege reduziert sich so auf die Anzahl reaktiver $\text{Al}(\text{III})$ -Spezies. Daraus folgt ein einfaches und übersichtliches Reaktionsschema, das keine kinetisch ununterscheidbaren Parallelreaktionen beinhaltet:



Unter Berücksichtigung der drei Reaktionswege gilt für die experimentell be-

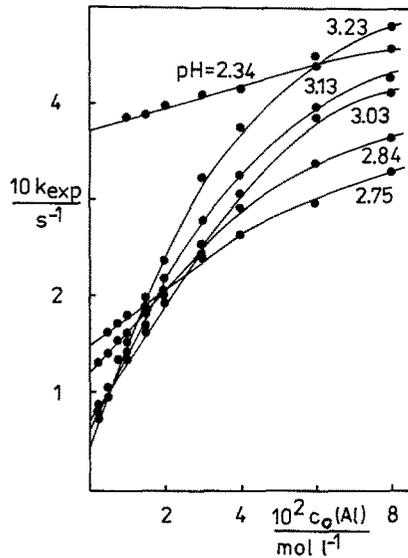


Abb. 1. $k_{exp} = f[c_0(Al)]$ in nicht vorgepufferten Al(III)-Lösungen bei verschiedenen pH -Werten. $c_0(L) = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$; $c_0(Clac^-) = 0.1 \text{ mol l}^{-1}$; $I = 1.0 \text{ mol l}^{-1}$ (NaCl); $T = 298 \text{ K}$

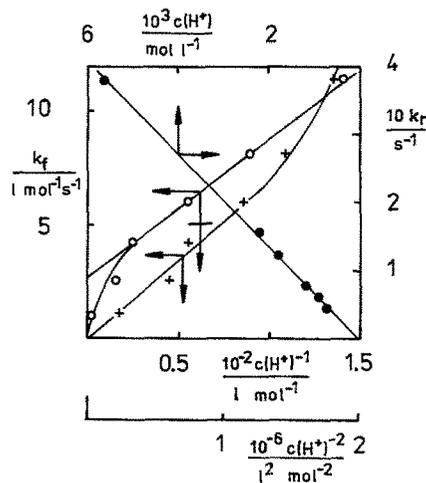


Abb. 2. $k_f = f[c(H^+)^{-1}]$, linear im Bereich $pH = (2.34 \dots 3.13)$; $k_r = f[c(H^+)^{-2}]$, linear im Bereich $pH = (2.85 \dots 3.23)$; experimentelle Bedingungen wie Abb. 1

stimmte Geschwindigkeitskonstante die Gl. (A):

$$k_{exp} = (k_1 + k_2 \frac{Ka_1^{Al}}{c_{H^+}} + k_3 \frac{Ka_1^{Al} Ka_2^{Al}}{c_{H^+}^2}) c_{Al}^{3+} + (k_{-1} c_{H^+}^2 + k_{-2} c_{H^+} + k_{-3}) \quad (A)$$

Durch die übliche Zusammenfassung zu summarischen Geschwindigkeitskonstanten der Bildung k_f und des Zerfalls k_r des Komplexes erhält man als praktikable Arbeitsgleichung die Gl. (B):

$$k_{exp} = k_f c(Al^{3+}) + k_r \quad [\text{mit } c(Al^{3+}) \approx c_0(Al)] \quad (B)$$

Die in bezug auf $k_{exp} = f[c_0(Al)]$ bei jeweils konstantem pH beobachteten Zusammenhänge zeigen (Abb. 1), daß die nach Gl. (B) geforderte Linearität nur beim niedrigsten $pH = 2.34$ über den gesamten untersuchten $c_0(Al)$ -Bereich und bei stei-

gendem pH nur bei niedrigen $c_0(\text{Al})$ -Werten erfüllt ist. Das entspricht voll unserer Erfahrung bei den anderen untersuchten Systemen [5–9, 14].

Aus den linearen Bereichen des Anstiegs der Funktion $k_{exp} = f[c_0(\text{Al})]$ wurden k_f - und k_r -Werte berechnet, deren Auswertung nach Gl. (A) (Abb. 2) die Geschwindigkeitskonstanten k_n der separierten Reaktionswege liefert. Abb. 2 zeigt, daß sowohl der $k_f = k[c(\text{H}^+)^{-1}]$ als auch der k_r -Graph den Koordinatenursprung schneiden und somit Reaktion (1) und die Rückreaktion (3) eindeutig als reaktive Wege ausscheiden, außerdem ist erkennbar, daß der Komplexabbau im gesamten untersuchten pH -Bereich und die Komplexbildung bei $pH < 3$ ausschließlich über Reaktion (2) mit $k_2 = (2.31 \pm 0.12) \cdot 10^3 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ und $k_{-2} = (67 \pm 1) \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ laufen. Dieses Ergebnis deckt sich qualitativ mit Untersuchungsergebnissen von Baiocchi et al. [10] am gleichen System. Unterschiede in den ermittelten Geschwindigkeitskonstanten resultieren aus der Nichtbeachtung der erforderlichen Konstanz der Chloracetatkonzentration, da Baiocchi et al. von der fälschlichen Vorstellung der Inertheit des Puffers gegenüber Al(III) in wäßriger Lösung ausgingen. Der für $pH = 3.23$ ermittelte k_f -Wert liegt deutlich über der Geraden (Abb. 2), die für $pH = (2.23 \dots 3.13)$ nach $k_f = f[c(\text{H}^+)^{-1}]$ mit $r_{xy} = 0.99184$ ($n = 5$) berechnet wurde und verweist auf die Reaktionsbeteiligung von Al(OH)_2^+ bei $pH > 3$. Für $pH = (2.85 \dots 3.23)$ ist $k_f = f[c(\text{H}^+)^{-2}]$ mit $r_{xy} = 0.99931$ ($n = 4$) linear und somit Reaktion (3) mit $k_3 = (8.71 \pm 0.50) \cdot 10^4 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ für diesen Bereich evident. Der auf $c(\text{H}^+)^{-2} = 0$ extrapolierte Ordinatenabschnitt des linearen Zusammenhangs zwischen k_f und $c(\text{H}^+)^{-2}$ verkörpert den Anteil der Reaktion (2). Der daraus abgeschätzte Wert für $k_2 \approx 2 \cdot 10^3 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ stimmt gut mit dem aus dem Anstieg der $k_f = f[c(\text{H}^+)^{-1}]$ -Analyse berechneten k_2 -Wert überein und stützt die Adäquatheit unseres Reaktionsmodells.

Wie schon erwähnt, traten in allen Al(III) -Konzentrationsstudien an verschiedenen Al(III) /Chelatligand-Systemen bei $pH \gtrsim 2.2$ und $c_0(\text{Al}) \gtrsim 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$ in nicht vorgepufferten Al(III) -Lösungen „konvexe“ Abweichungen vom erwarteten linearen Zusammenhang zwischen k_{exp} und $c_0(\text{Al})$ auf [5, 6, 8, 9, 14]. Konvex gekrümmte Graphen bei der Darstellung der Geschwindigkeitskonstanten pseudoerster Ordnung k_{exp} in Abhängigkeit von der Konzentration der Überschußkomponente (Abb. 1) sind typisch für das Vorliegen eines Zweischnitt-Reaktionssystems [15, 16]. In vielen Fällen ist ein Reaktionsschritt im Vergleich zum anderen sehr schnell, häufig bildet Reaktion $1 \rightleftharpoons 2$ ein schnelles vorgelagertes Gleichgewicht. Für die Ligandsubstitution am Al(III) durch organische Liganden in Abwesenheit von Säuren und Basen können das vor allem Protolyse-, outer-sphere-Komplex- oder Katalysator-Substrat-Gleichgewichte sein.

Murakami [17] interpretierte die bei kinetischen Untersuchungen an den Systemen Al(III) /Semixylenolorange und Al(III) /Semimethylthymolblau von ihm beobachteten konvex gekrümmten $k_{exp}/c_0(\text{Al})$ -Graphen mit dem (nach dem Eigen-Tamm-Mechanismus [18]) der Komplexbildung vorgelagerten outer-sphere-Komplexgleichgewicht. Nach unseren Untersuchungen und den dabei gefundenen Unterschieden in den $k_{exp}/c_0(\text{Al})$ -Abhängigkeiten bei Einsatz von nicht vorgepufferten (Abb. 1) und vorgepufferten (Abb. 5) Al(III) -Lösungen können wir unter unseren Bedingungen der Interpretation von Murakami [17] nicht folgen, da bei der Bildung des Komplexes AlL^- bei beiden experimentellen Varianten das Eigen-Tamm-Modell gültig sein sollte. Ursache der konvexen Abweichungen ist nach unseren Untersuchungen vielmehr der pH -Sprung, der in der sauren, nicht gepufferten Al(III) -

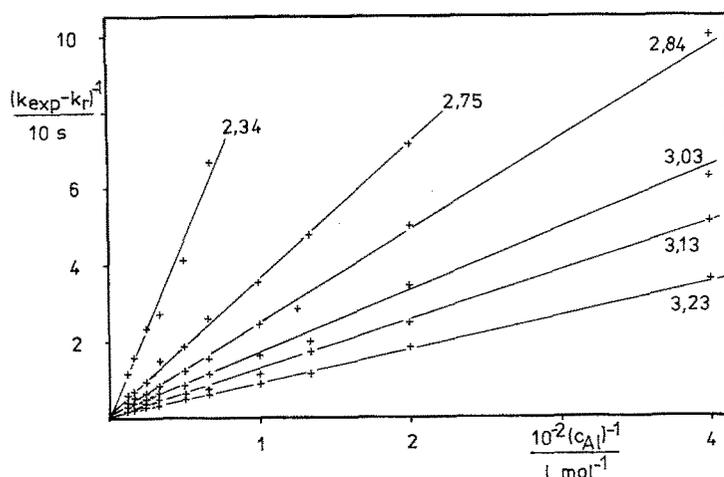


Abb. 3. Doppelt reziproke Darstellung der Meßdaten nach Gl. (E); experimentelle Bedingungen wie Abb. 1

Lösung eintritt, wenn diese mit der gepufferten Ligandlösung vermischt wird. Dieser pH -Sprung führt zur Störung und zur Neueinstellung der Protolysegleichgewichte in der Al(III)-Lösung. Bei Verwendung von auf den Meß- pH „vorgepufferten“ Al(III)-Lösungen erfolgt beim Vermischen mit der pH -gleichen Ligandlösung dieser pH -Sprung nicht. Als Ursache für die konvexe Nichtlinearität der Funktion $k_{exp} = f[c_0(\text{Al})]$, so wie sie nur bei nicht vorgepufferten Al(III)-Lösungen auftritt, sehen wir deshalb die der geschwindigkeitsbestimmenden Komplexbildung vorgelagerten schnellen Protolysegleichgewichte der vorliegenden Al(III)-Spezies an.

Genau betrachtet, handelt es sich um ein Dreischritt-System, bestehend aus der Protolyse der Al^{3+} -Spezies, der Bildung des outer-sphere-Komplexes und dessen Übergang in den inner-sphere-Komplex. Anders als bei geeigneten Relaxationsexperimenten ist jedoch aus unseren kinetischen Daten, bedingt durch die angewandte Meßtechnik, das Zweischritt-System der Komplexbildung nicht auflösbar, so daß sich die Auswertung auf ein Zweischritt-System, bestehend aus dem vorgelagerten Protolysegleichgewicht des $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ -Ions und der Komplexbildung reduziert.

Für unser Reaktionsmodell ($2 \rightleftharpoons 3$ ist geschwindigkeitsbestimmend) gilt dann nach [15, 16] [bei der experimentell begründeten Vernachlässigung von $c_0(L)$ gegenüber $c_0(\text{Al})$] und bei Berücksichtigung lediglich der ersten Al(III)-Protolysestufe die Gleichung (C):

$$k_{exp} = k_f \frac{K a_1^{\text{Al}} c_0(\text{Al})}{1 + K a_1^{\text{Al}} c_0(\text{Al})} + k_r \quad (\text{C})$$

Da $K a_1^{\text{Al}} c_0(\text{Al}) \ll 1$ vereinfacht sich Gl. (C) zu

$$k_{exp} = k_f K a_1^{\text{Al}} c_0(\text{Al}) + k_3 \quad (\text{D})$$

Grafisch lassen sich aus der Funktion $k_{exp} = f[c_0(\text{Al})]$ nach Gl. (D) die k_r -Werte bestimmen, lineare Graphen ergeben bei Gültigkeit des Modells die inverse Gl. (E) [14–16]:

$$(k_{exp} - k_r)^{-1} = k_f^{-1} + [k_f K a_1^{\text{Al}} c_0(\text{Al})]^{-1} \quad (\text{E})$$

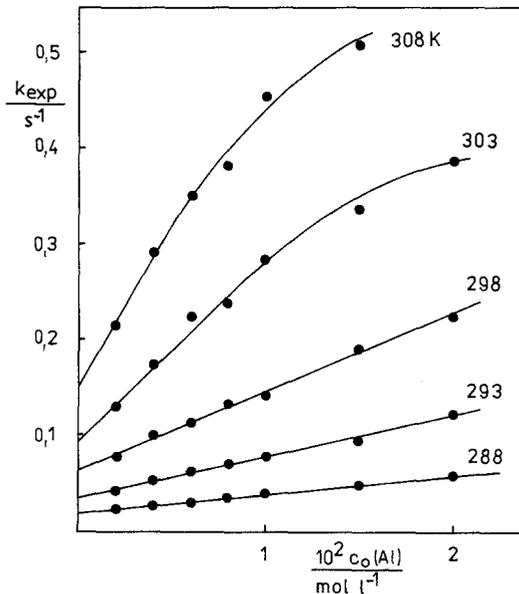


Abb. 4. $k_{exp} = f[c_0(Al)]$ bei verschiedenen Temperaturen. $c_0(L) = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$; $c_0(Clac^-) = 0.1 \text{ mol l}^{-1}$; $pH = 3.10$

Die Darstellung unserer Meßdaten nach Gl. (E) liefert tatsächlich für alle untersuchten pH -Werte (Abb. 3) eindeutig lineare Graphen ($r_{xy} = 0.992$, $n \geq 5$), die überzeugend die Brauchbarkeit unseres Modells für das untersuchte System belegen. In Abb. 3 passieren alle Geraden den Koordinatenursprung, woraus folgt, daß nur k_r und das Produkt $k_f K a_1^{Al}$ bestimmbar sind. Unter derartigen Bedingungen bisher in linearen Bereichen der Funktion $k_{exp} = f[c_0(Al)]$ aus Al(III)-Konzentrationsstudien gewonnene k_f -Werte sind demnach das Produkt aus der wahren Geschwindigkeitskonstanten k_f und der ersten Protolysekonstanten des Ions $Al(H_2O)_6^{3+}$. Da für die Untersuchungen an Al(III)-Lösungen alle k_f -Werte den gleichen Faktor beinhalten und k_n -Werte für die jeweiligen Reaktionswege aus der pH -Abhängigkeit von k_f gewonnen werden, erübrigt sich aber eine zusätzliche Behandlung des Datenmaterials.

Der experimentelle Befund, daß die Abweichung der Funktion $k_{exp} = f[c_0(Al)]$ von der Linearität mit steigender Temperatur bei immer niedrigeren pH -Werten und Al(III)-Konzentrationen einsetzt, dem Effekt also ein endothermer Prozeß zugrunde liegen muß (Abb. 4), stimmt mit dem endothermen Charakter der Al^{3+} -Protolyse überein ($\Delta_R H \approx 50 \text{ kJ mol}^{-1}$ [5]).

Kinetische Untersuchungen zur AlL^- -Bildung in vorgepufferten Al(III)-Lösungen

Für das Beispiel Al(III)/Chloracetat haben wir anhand ^{27}Al -NMR-spektroskopischer und potentiometrischer Untersuchungen nachgewiesen [8], daß anwesende Monocarbonsäurepuffer auf die in der Al(III)-Lösung vorliegenden Protolyse- und Kondensationsgleichgewichte der Al(III)-Spezies sowie auf Gleichgewichte zwischen Al(III) und der Pufferbase A^- wirken. Unerwartet war, daß diese durch Chloracetatpuffer-Zusatz verursachten Variationen der Zusammensetzung der Al(III)-Lösungen sich auf die Kinetik des Ligandenaustausches am Al(III) beim Reaktionspartner Chromotropsäure anders auswirkten als beim Reaktionspartner

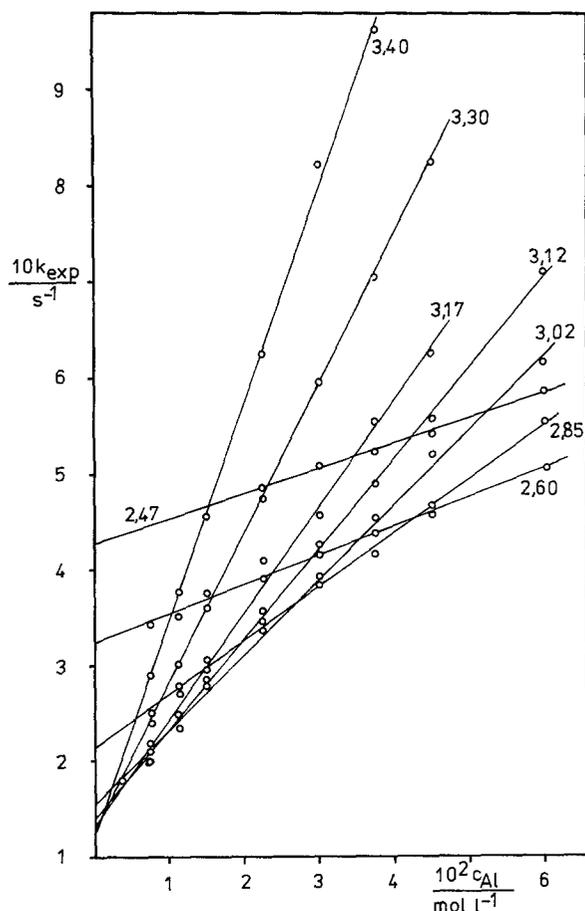


Abb. 5. $k_{exp} = f[c_0(\text{Al})]$ in vorgepufferten Al(III)-Lösungen bei verschiedenen pH -Werten; experimentelle Bedingungen wie Abb. 1

5-Nitrosalicylsäure [8]. Während die Graphen der Funktion $k_{exp} = f[c_0(\text{Al})]$ für vorgepufferte Al(III)-Lösungen im System Al(III)/5-Nitrosalicylsäure durch die Beteiligung dimerer Al(III)-Spezies an der Reaktion ausgeprägt konkave Abweichungen von der Linearität zeigen [8], liegt für das System Al(III)/Chromotropsäure im gesamten untersuchten $c_0(\text{Al})$ -Bereich und bei allen pH -Werten strenge Linearität vor (Abb. 5). Dieses Ergebnis schließt die Reaktionsbeteiligung dimerer Al(III)-Spezies an der Komplexbildung im gesamten untersuchten pH - und $c_0(\text{Al})$ -Bereich überraschend aus, Al_2 -Spezies sind deshalb im Reaktionsmodell der vorgepufferten Al(III)-Lösungen nicht zu berücksichtigen. Das für nicht vorgepufferte Al(III)-Lösungen gültige Reaktionsschema ist aber für die vorgepufferten Al(III)-Lösungen wegen der sicheren Präsenz von Al(III)-Chloracetat-Komplexen zumindest um einen zusätzlichen Reaktionsweg zu erweitern:



Sein Anteil an der Geschwindigkeitsgleichung

$$[k_4 K_{\text{AlA}}^{2+} c_0(\text{A}^-)] c(\text{Al}^{3+}) + k_{-4} c(\text{H}^+)^2 c_0(\text{A}^-)$$

ist in Gl. (A) entsprechend zu berücksichtigen. k_f und k_r -Werte haben wir dann mittels Gl. (B) bestimmt. Die grafische Analyse der pH -abhängigen Geschwindigkeitskonstanten k_f und k_r nach der um den o. g. Beitrag der Reaktion (4) erweiterten Gl. (A) veranschaulicht Abb. 6. Die Darstellung beider Zusammenhänge

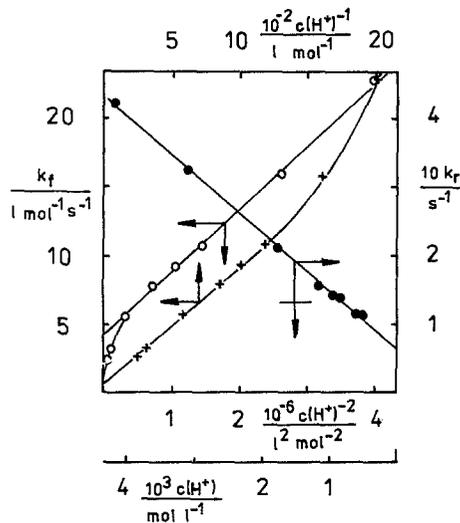


Abb. 6. $k_f = f[c(\text{H}^+)^{-1}]$ + — + ;
 $k_f = f[c(\text{H}^+)^{-2}]$ ○ — ○ ; $k_r = f[c(\text{H}^+)]$
 ● — ● für vorgepufferte Al(III)-Lösungen;
 experimentelle Bedingungen wie Abb. 1

$k_f = f[c(\text{H}^+)^{-1}; c(\text{H}^+)^{-2}]$ über den jeweiligen Gesamtbereich zeigt sehr deutlich, analog zu Abb. 2, die Dominanz von Reaktion (2) bei $pH < 3$ und die von Reaktion (3) bei $pH > 3$. Die Anstiege in den jeweiligen Gültigkeitsbereichen liefern die Geschwindigkeitskonstanten $k_2 = 2.60 \cdot 10^3 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ und $k_3 = 8.42 \cdot 10^4 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Da bei organischen Liganden relativ lokalisierte und von der Reaktionsseite des Moleküls abgewandte Ionenladungen auf die Reaktivität des Moleküls praktisch ohne Einfluß sind – bei der Chromotropsäure trifft das für die beiden stark sauren Sulfonsäuregruppen zu – ist die Chromotropsäure unter unseren Bedingungen als „Neutralligand“ wirksam.

Das Ladungsprodukt der Reaktionspartner ist somit $|z_i z_j| = 0$ und $K_{os} = 0.321 \text{ mol}^{-1}$ [14]. In der üblichen Weise ergeben sich dann aus k_2 und k_3 die Geschwindigkeitskonstanten des Wasseraustausches $k_{\text{AlOH}}^{*2+} = 8.1 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$ und $k_{\text{Al(OH)}_2}^{*2+} = 2.6 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$.

Im Gegensatz zur Studie an nicht vorgepufferten Al(III)-Lösungen (Abb. 2) zeigt der Graph $k_f = f[c(\text{H}^+)^{-1}]$ in Abb. 6 einen von Null verschiedenen Ordinatenabschnitt, dessen Erklärung mit den Reaktionen (1) und (4) möglich ist. Da die Reaktionsbeteiligung von Al^{3+} im Falle nicht vorgepufferten Al(III)-Lösungen am gleichen System eindeutig auszuschließen ist, repräsentiert der Ordinatenabschnitt dieses Graphen hier offensichtlich die Reaktion (4). Unter Berücksichtigung von $c_0(\text{Clac}^-) = 0.1 \text{ mol l}^{-1}$ und der Gleichgewichtskonstanten $K_{\text{AlA}}^{2+} = 11.8 \text{ l mol}^{-1}$ erhält man $k_4 = 0.481 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ und daraus $k_{\text{AlA}}^{*2+} = 1.51 \text{ s}^{-1}$.

Der Anstieg des Graphen $k_f = f[c(\text{H}^+)^{-1}]$ in Abb. 6 ergibt $k_{-2} = 851 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Der hier – ebenfalls im Gegensatz zum nicht vorgepufferten System (Abb. 2) – vorliegende Ordinatenabschnitt ließe sich formal der Rückreaktion (3) zuordnen. Untersuchungen am strukturell ähnlichen System Al(III)/Tiron liefern jedoch auch für vorgepufferte Al(III)-Lösungen einen $k_r = f[c(\text{H}^+)^{-1}]$ -Graph [14], der analog zu den Ergebnissen beider Systeme an nicht vorgepufferten Al(III)-Lösungen den Koordinatenursprung passiert. Diese Tatsache führt zu Zweifeln an der Adäquatheit einer H^+ -unabhängigen Rückreaktion im vorliegenden System.

So wie Chromotropsäure zeigen auch Tiron, Kojisäure und Maltol (Gruppe 1)

keine Reaktion mit den dimeren, positiv hochgeladenen Al(III)-Spezies wie $\text{Al}_2(\text{OH})_2^{4+}$, $\text{Al}_2\text{OH}^{5+}$, Al_2A^{5+} ... [14], während 5-Nitrosalicylsäure [8], Ferron [9], Chinolin-8-ol-5-sulfonsäure und 3-Hydroxypicolinsäure [10, 14] (Gruppe 2) in vorgepufferten Al(III)-Lösungen mit steigendem *pH* und steigender Al(III)-Konzentration in wachsendem Maße in bezug auf Al(III) der Reaktionsordnung 2 folgen, was auf ihre Reaktivität gegenüber Al_2 -Spezies zurückführbar ist. Ein Vergleich der Vertreter beider Gruppen zeigt, daß Liganden, die über eine negative Nettoladung auf der Reaktionsseite des Moleküls verfügen (Gruppe 2), offensichtlich aufgrund elektrostatischer Begünstigung zum direkten Angriff auf hochpositive Kationen befähigt sind. Liganden, die keine Dimeren-Reaktionswege beschreiten, sind Neutralliganden, deren Annäherung etwa an das Dimere $\text{Al}_2(\text{OH})_2^{4+}$ elektrostatisch vergleichsweise erschwert ist. Zu ähnlichen Schlußfolgerungen kamen Baiocchi et al. [10]. Obwohl die Ligandladung den Mechanismus des geschwindigkeitsbestimmenden Substitutionsschrittes nicht signifikant beeinflusst, ist deren Bedeutung für die Realisierung des outer-sphere-Komplexes offensichtlich so vorrangig, daß diese das Reaktionsvermögen eines Liganden mit hochpositiven Kationen limitiert.

Literatur

- [1] Merbach A. E. (1982) *Pure Appl. Chem.* **54**: 1479
- [2] Hugi-Cleary D., Helm L., Merbach A. E. (1985) *Helv. Chim. Acta* **68**: 545
- [3] Ishihara K., Funahashi S., Tanaka M. (1986) *Inorg. Chem.* **25**: 2898
- [4] Nitzsche R., Mitzner R., Röbisch G., Kühling M. (1987) *Z. Anorg. Allg. Chem.* **549**: 204
- [5] Nitzsche R., Mitzner R., Röbisch G. (1988) *Z. Phys. Chem. (Leipzig)* **269**: 97
- [6] Nitzsche R., Mitzner R., Röbisch G. (1988) *Z. Chem.* **27**: 224
- [7] Nitzsche R., Hildebrandt R., Mitzner R., Röbisch G. (1988) *Monatsh. Chem.* **119**: 495
- [8] Nitzsche R., Röbisch G. (1989) *Z. Phys. Chem. NF* **165**: 187
- [9] Nitzsche R., Röbisch G. (1990) *Monatsh. Chem.* **121**: 471
- [10] Baiocchi C., Mentasti E. (1981) *Ann. Chim.* **71**: 631
- [11] Secco F., Venturini M. (1975) *Inorg. Chem.* **14**: 1978
- [12] Perlmutter-Hayman B., Tapuhi E. (1977) *Inorg. Chem.* **16**: 2742
- [13] Ferguson J. H., Kustin K., Phipps A. (1980) *Inorg. Chim. Acta* **43**: 49
- [14] Nitzsche R. (1988) Dissertation B, Pädagogische Hochschule Potsdam
- [15] Bernasconi C. F. (1976) *Relaxation Kinetics*, Academic Press, New York
- [16] Schmid R., Sapunov V. N. (1982) *Non-Formal Kinetics*. Verlag Chemie, Weinheim
- [17] Murakami S. (1979) *Inorg. Nucl. Chem.* **41**: 209
- [18] Eigen M., Tamm K. (1962) *Z. Elektrochem., Bunsenges. Phys. Chem.* **66**: 93, 107

Eingegangen 16. April 1991. Angenommen 5. September 1991