

## Zur allgemeinen Säure-Base-Katalyse bei der Reaktion von Aluminium(III) mit organischen Chelatbildnern in wäßriger Lösung

Rolf Nitzsche und Gerhard Röbisch\*

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

**On the General Acid Base Catalysis of the Reaction of Aluminium(III) with Organic Chelating Reagents in Aqueous Solution**

**Summary.** For the reaction of Al(III) with organic chelating reagents to form of the complex  $AlL^{n\pm}$  a general acid base catalysis was detected. A reaction model is given. The general acid catalysis is only present if at least one kinetic pathway of complex dissociation reacts with participation of protons. This depends on the kind of the chelating reagent.

**Keywords.** Aluminium(III); Aqueous solution; General acid base catalysis; Organic chelating reagents.

### Einleitung

Die Unkenntnis der Wirkung des bei der Aluminium-Ferron-Reaktion [1] essentiellen Monocarbonsäurepuffers sowohl auf die Gleichgewichte der Al(III)-Spezies untereinander als auch auf die Komplexbildungsreaktion [2, 3] gab Anlaß zu systematischen Untersuchungen des Puffereinflusses auf die Ligandsubstitution am Al(III). Dabei haben wir die unter Einfluß des Puffers erfolgte Veränderung des Al(III)-Spezies-Spektrums in der Lösung potentiometrisch,  $^{27}\text{Al}$ -NMR-spektroskopisch [4], vor allem aber kinetisch [4, 5] nachgewiesen wie auch das Vorliegen einer allgemeinen Basekatalyse bei der Reaktion von Al(III) mit organischen Chelatbildnern [6] sowie im Falle der Reaktion von Al(III) mit Kojisäure auch das Vorliegen einer allgemeinen Säurekatalyse [7]. Bemerkenswert ist jedoch, daß Säurekatalyse – im Gegensatz zur Basekatalyse – nicht ausnahmslos auftritt, sondern offensichtlich von bestimmten Voraussetzungen abhängt. Die nunmehr vorliegende Vielzahl an Daten zu den von uns und anderen Autoren untersuchten Systemen läßt jetzt Erkenntnisse zu diesem Sachverhalt zu. Darüber berichten wir in dieser Arbeit. Die für die angegebenen Systeme gültigen Reaktionsmechanismen, die daraus abgeleiteten Geschwindigkeitsgleichungen sowie die individuellen Geschwindigkeitskonstanten paralleler Reaktionswege und die experimentellen Geschwindigkeitskonstanten in ihren Abhängigkeiten sind in den zitierten Arbeiten publiziert und werden hier nicht erneut wiedergegeben.

## Experimentelles

Gemessen wurde die Veränderung der Extinktion mit der Zeit unter Verwendung einer stopped-flow-Apparatur [4]. In den Lösungen lag immer ein wenigstens 25 facher Al(III)-Überschuß vor. Es bildet sich dann ausschließlich der 1:1-Komplex  $AlL^{n\pm}$ , und die Auswertung der kinetischen Meßdaten kann nach pseudo-erster Ordnung erfolgen [7, 8].

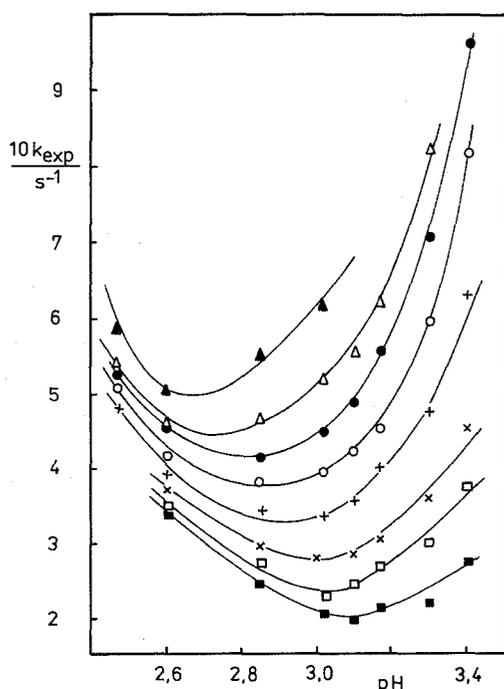
Die Lösungen von  $AlCl_3 \cdot 6H_2O$  p. a. in bidestilliertem Wasser haben wir täglich frisch hergestellt. Gearbeitet wurde bei der Ionenstärke  $I = 1.0 \text{ mol l}^{-1}$  (NaCl) und der Temperatur  $T = 298 \text{ K}$ .

## Ergebnisse und Diskussion

*Differenzierung der verwendeten Liganden in Abhängigkeit vom Verlauf der Funktion  $k_{exp} = f(pH)$*

Kinetische Untersuchungen zur  $AlL^{n\pm}$ -Bildung mittels  $pH$ -Studien bei verschiedenen Al(III)-Konzentrationen zeigen, daß bei Einsatz (nur!) mancher Liganden die experimentelle Geschwindigkeitskonstante  $k_{exp}$  ein  $pH$ -abhängiges Minimum durchläuft, das sich bei steigender Al(III)-Konzentration zu niedrigeren  $pH$ -Werten hin verschiebt.

Abbildung 1 veranschaulicht diesen Sachverhalt am Beispiel des Systems Al(III)/Chromotropsäure. Daß diese gefundene  $k_{exp}$ -Tendenz eine Funktion des jeweiligen Liganden ist, wird auch dadurch bekräftigt, daß das  $k_{exp}$ -Minimum unter sonst analogen Bedingungen für verschiedene Liganden bei unterschiedlichen  $pH$ -Werten liegt und eben überhaupt nur bei bestimmten Liganden auftritt. Das so auf experimenteller Basis entstandene System der untersuchten Liganden (Tabelle 1) läßt keine Relation zu üblichen Parametern wie Säure- bzw. Basestärke, Komplexstabilität etc. erkennen.



**Abb. 1.**  $k_{exp} = f(pH)$  (nach [9]) für die Bildung des Komplexes  $AlL^-$  im System Al(III)/Chromotropsäure bei verschiedenen Aluminiumkonzentrationen.

$c_0^L = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ ;  
 $c_{Clac}^- = 0.1 \text{ mol l}^{-1}$ ;  $I = 1 \text{ mol l}^{-1}$ ;  $T = 298 \text{ K}$ ;  
 $c_0^{Al} : c_0^L = \blacksquare 0.75, \square 112, \times 150, + 225, \circ 300,$   
 $\bullet 375, \triangle 450, \blacktriangle 600$

**Tabelle 1.** Existenz und Lage des  $k_{exp}$ -Minimums der Funktion  $k_{exp} = f(pH)$  für die  $AlL^{n\pm}$ -Bildung mit verschiedenen Liganden

Ligand	$\frac{10^2 c_0^{Al}}{\text{mol l}^{-1}}$	$pH$ beim $k_{exp}$ -Minimum	Literatur
Chromotropsäure	1	3.1	[9]
Kojisäure	1	2.6	[7]
Tiron	1	2.1	[10]
5-Sulfosalicylsäure	0.5	2.1	[11, 12]
Benzhydroxamsäure	1	1.1	[13]
Pyridin-2,6-dicarbonsäure	-	-	[12, 14]
$k_{exp}$ -Minimum nicht nachweisbar:			
Ferron			[5, 8]
Chinolin-8-ol-5-sulfonsäure			[8, 15]
5-Nitrosalicylsäure			[4]
Pyridin-2,3-diol			[10]
3-Hydroxypicolinsäure			[16]

Das Ansteigen von  $k_{exp}$  bei wachsendem  $pH$  nach Durchlaufen des Minimums kann, neben der (durch die dann fortschreitende Protolyse des langsam reagierenden Ions  $Al(H_2O)_6^+$  erfolgenden) Erhöhung der Anteile an den schneller reagierenden Spezies  $AlOH^{2+}$  bzw.  $Al(OH)_2^+$  in der Lösung [6] auch als katalytischer Einfluß der  $OH^-$ -Ionen interpretiert werden [17]. Dazu analog liegt die Annahme eines katalytischen Einflusses von  $H^+$ -Ionen nahe als Ursache der  $k_{exp}$ -Erhöhung mit sinkendem  $pH$  nach Passieren des Minimums bei einigen Al(III)/Ligand-Systemen. Im Gegensatz zum  $OH^-$ -Einfluß ist allerdings eine katalytische Wirkung von  $H^+$ -Ionen auf die Bildung von  $AlL^{n\pm}$  schwer vorstellbar, dagegen ergibt unsere Annahme einer säure-katalytischen Wirkung von  $H^+$ -Ionen auf die Komplexdissoziation ein sinnvolles Bild. Dieses – gegenüber unserer früheren Interpretation des säurekatalytischen Effektes im System Al(III)/Kojisäure [7] – neue Modell steht auch in Einklang mit der beobachteten  $pH$ -abhängigen Gleichgewichtslage der Komplexbildung, wie sie durch die jeweils nach der Beendigung der Reaktion gemessenen Endextinktionen repräsentiert wird. Mit sinkendem  $pH$  nehmen erwartungsgemäß die Endextinktionen und damit die Konzentrationen des Komplexes  $AlL^{n\pm}$  ab. Für das System Al(III)/Chromotropsäure sind die  $c_{Al}$ - und  $pH$ -abhängigen Endextinktionen in Tabelle 2 zusammengestellt.

Für die erfaßten Liganden (Tabelle 1) haben wir in Übereinstimmung mit unserem Reaktionsmodell nachgewiesen, daß nur die Reaktionssysteme, deren Kinetik mindestens einen unter Beteiligung von  $H^+$ -Ionen verlaufenden Rückreaktionsweg einschließt, folgerichtig im  $k_{exp}/pH$ -Diagramm bei sinkenden  $pH$ -Werten unterhalb des  $k_{exp}$ -Minimums einen monoton steigenden Kurvenast zeigen, der im wesentlichen durch die  $H^+$ -katalysierte Rückreaktion verursacht wird. Identifiziert wurden unter diesem Aspekt die folgenden Rückreaktionswege:

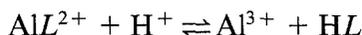
**Tabelle 2.** Endextinktionswerte kinetischer Messungen der  $AlL^-$ -Bildung mit Chromotropsäure in Abhängigkeit von  $pH$  und  $c_0^{Al}$  sowie die  $c_0^{Al}$ -Abhängigkeit des  $k_{exp}$ -Minimums

$c_0^{Al}/10^{-2}$ mol $l^{-1}$	$pH$					$pH$ beim $k_{exp}$ -Minimum
	2.47	2.60	2.85	3.02	3.10	
0.75	-	0.078	0.158	0.280	0.365	3.10
1.125	-	0.089	0.216	0.341	0.440	3.03
1.50	-	0.118	0.261	0.425	0.494	3.00
2.25	0.095	0.165	0.319	0.502	0.579	2.92
3.00	0.116	0.193	0.375	0.550	0.609	2.87
3.75	0.134	0.238	0.407	0.586	0.632	2.82
4.50	0.181	0.243	0.458	0.619	0.658	2.70
5.00	0.203	0.304	0.549	0.665	-	2.66

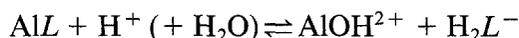
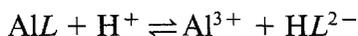
Chromotropsäure [9], Tiron [10, 18]



Kojisäure [7], Benzhydroxamsäure [13]



5-Sulfosalicylsäure [11, 12]

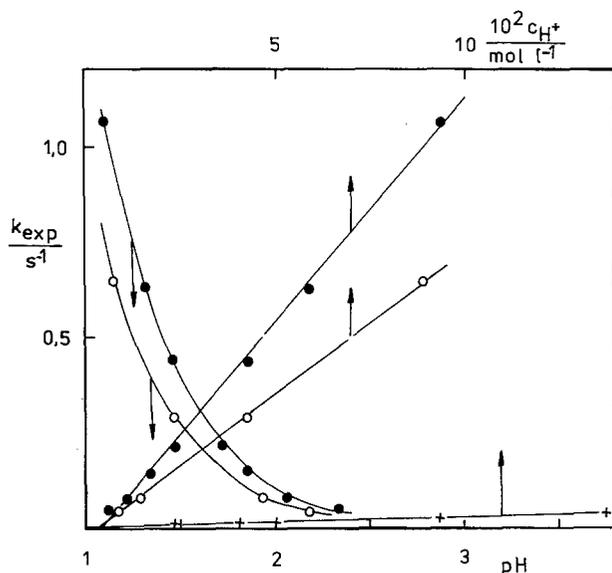


Die aus Abb. 1 und Tabelle 1 erkennbare deutliche Verschiebung der Lage des  $k_{exp}$  Minimums zu niedrigeren  $pH$ -Werten bei steigender Al(III)-Konzentration ist darauf zurückzuführen, daß der Anteil der  $k_r$ -Werte der Rückreaktionen an der Geschwindigkeitskonstanten  $k_{exp}$  der Bildung des Komplexes mit abnehmender Al(III)-Konzentration steigt ( $k_{exp} = k_f \cdot c_{Al} + k_r$ ).

#### Allgemeine Säurekatalyse bei der Komplexdissoziation

Die Gültigkeit des entwickelten Modells zur säurekatalytischen Komplexdissoziation sollte anhand von  $pH$ -Sprung-Experimenten unter Beobachtung des Komplexabbaus verifizierbar sein. Dazu haben wir Komplexlösungen vom  $pH \approx 3$  mit gleichen Volumina Salzsäure verschiedener Konzentrationen mittels stopped-flow-Technik schnell gemischt und die Extinktionsabnahme in Abhängigkeit von der Zeit verfolgt. Aus den registrierten Wertepaaren wurden in der üblichen Weise die Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung berechnet [12].

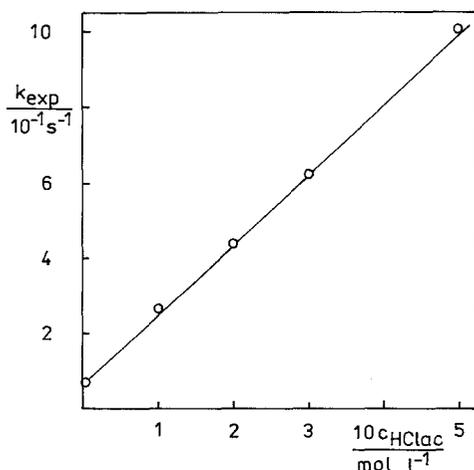
Nach den oben aufgeführten Rückreaktionen ist zu erwarten, daß die aus den  $pH$ -Sprung-Experimenten ermittelten  $k_{exp}$ -Werte für die Komplexdissoziation linear von der Wasserstoffionenkonzentration abhängen. Diese Erwartung wird durch die Ergebnisse unserer kinetischen Untersuchungen voll erfüllt (Abb. 2).



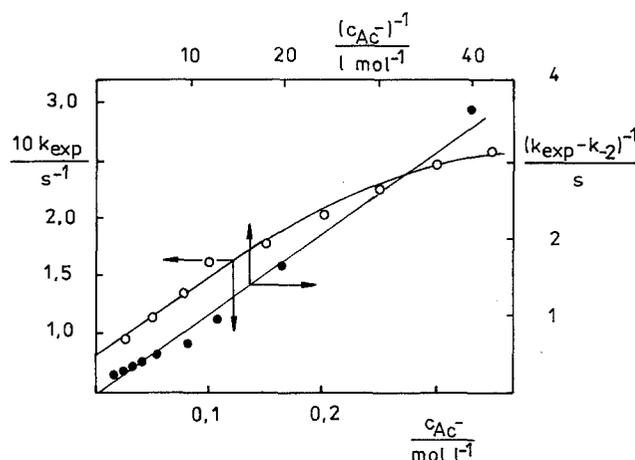
**Abb. 2.**  $k_{exp}$  der  $AlL^{n\pm}$ -Dissoziation in Abhängigkeit vom  $pH$  bzw. von  $c_H^+ \cdot c_0^L = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ ;  $I = 1.0 \text{ mol l}^{-1}$ ;  $T = 298 \text{ K}$ . ● Chromotropsäure,  $c_0^{Al} = 3 \cdot 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$ ;  $pH_0 = 3.0$ . ○ Tiron,  $c_0^{Al} = 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$ ;  $pH_0 = 3.2$ . + 5-Sulfosalicylsäure,  $c_0^{Al} = 3 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$ ;  $pH_0 = 3.4$

Bemerkenswert ist die deutliche Abstufung der Anstiege der  $k_{exp} = f(c_H^+)$ -Graphen. Sie korreliert offensichtlich mit der Abstufung der individuellen Gleichgewichtskonstanten der betreffenden Komplexbildungsgleichgewichte (z.B. gilt für den Chromotropsäurekomplex  $AlL^- K = 38$  und  $b_x = 11.711 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , für den 5-Sulfosalicylsäurekomplex  $AlL^- K = 8.9 \cdot 10^3$  und  $b_x = 0.271 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ).

Am System Al(III)/Kojisäure haben wir anhand von Komplexbildungsmeßdaten unter Einsatz der potentiellen Katalysatorsäuren Chlor-, Brom-, Amino- und Dichloressigsäure bei Variation ihrer Konzentrationen den bei niedrigen  $pH$ -Werten identifizierten katalytischen Effekt als allgemeine Säurekatalyse charakterisiert [7]. Erforderlich war die Verifizierung dieses Ergebnisses durch wenigstens eine Bei-



**Abb. 3.** Einfluß der Chloressigsäurekonzentration auf  $k_{exp}$  der Dissoziation des Al(III)-Chromotropsäurekomplexes  $AlL^-$ .  $c_0^L = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ ;  $c_0^{Al} \cdot c_0^L = 50$ ;  $I = 0.5 \text{ mol l}^{-1}$ ;  $pH_0 = 3.0$ ;  $pH_\infty = 1.0$



**Abb. 4.** Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten  $k_{exp}$  für die Bildung des Al(III)-Ferron-Komplexes  $AlL^+$  in Abhängigkeit von der Pufferbase-(Acetat-) Konzentration und die nach Gl. (1) doppelt reziproke Darstellung der Meßdaten.  $c_L = 1.5 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ ;  $c_{Al} = 3.75 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$ ;  $pH = 3.70$ ;  $I = 1.0 \text{ mol l}^{-1}$ ;  $T = 298 \text{ K}$

spielmeßreihe zur Komplexdissoziation. Dazu wurde der Abbau des Al(III)-Chromotropsäurekomplexes  $AlL^-$  bei verschiedenen Chloressigsäurekonzentrationen unter sonst konstanten Bedingungen mittels  $pH$ -Sprung untersucht.

Abbildung 3 zeigt das erzielte Ergebnis und unterstreicht die Relevanz der entwickelten Modellvorstellungen zur Interpretation der gefundenen Abhängigkeiten.

#### Allgemeine Basekatalyse bei der Komplexbildung

Der  $OH^-$ -Ionen- und Pufferbaseeinfluß auf die Kinetik der Komplexbildung wurde an den Systemen Al(III)/Ferron [6] und Al(III)/Kojisäure [7] umfassend untersucht. Für weitere Systeme haben wir die akzelerierende Wirkung verschiedener Pufferbasen auf die Komplexbildung anhand orientierender Meßreihen nachgewiesen [12]. Die graphische Darstellung der ermittelten  $k_{exp}$ -Werte in Abhängigkeit von der Pufferbasekonzentration  $c_B$  ist für alle untersuchten Beispiele im Bereich  $c_B = (0.02 \dots 0.15) \text{ mol l}^{-1}$  linear. Bei höheren  $c_B$ -Werten weicht der Graph konvex von der Linearität ab, Abb. 4 zeigt dies am Beispiel des Systems Al(III)/Ferron/Acetat.

Diese Abweichung weist auf die durch die erhöhte Pufferbasekonzentration zunehmende Bedeutung des der eigentlichen Komplexbildung vorgelagerten Katalysator-Substrat-/Pufferbase-Al(III)-/Gleichgewichtes hin. Die dann für das Zweischnitt-System,  $A + B \xrightleftharpoons[2]{1} C \rightleftharpoons D$  (2 ist bestimmend für die Reaktionsgeschwindigkeit, die Pufferbase  $B$  liegt in großem Überschuß vor) erforderliche doppelt reziproke Auswertung der Daten [9, 19, 20] entsprechend der Gleichung

$$(k - k_2)^{-1} = k^{-1} + (k_2 K c)^{-1}$$

ist in allen untersuchten Fällen für den jeweiligen Gesamtbereich der Pufferbasenkonzentration linear, was als weiteres Indiz für die Adäquatheit unseres Reaktionsmodells zur Basekatalyse bei der Ligandsubstitution am Al(III) gelten kann.

**Literatur**

- [1] Schönherr S., Görz H., Gessner W., Bertram R. (1983) *Z. Chem.* **23**: 429
- [2] Gildea D. R., Phipps A. M., Ferguson J. K., Kustin K. (1977) *Inorg. Chem.* **16**: 1257
- [3] Akitt J. W., Farthing A., Howarth O. W. (1981) *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1981**: 1609
- [4] Nitzsche R., Röbisch G. (1989) *Z. Phys. Chem. NF* **165**: 187
- [5] Nitzsche R., Röbisch G. (1990) *Monatsh. Chem.* **121**: 471
- [6] Nitzsche R., Mitzner R., Röbisch G., Kühling M. (1987) *Z. Anorg. Allg. Chem.* **549**: 204
- [7] Nitzsche R., Hildebrandt R., Mitzner R., Röbisch G. (1988) *Monatsh. Chem.* **119**: 495
- [8] Nitzsche R., Mitzner R., Röbisch G. (1988) *Z. Phys. Chem. (Leipzig)* **269**: 97
- [9] Nitzsche R., Röbisch G. (1992) *Monatsh. Chem.* **123**: 291
- [10] Baiocchi C., Mentasti E. (1979) *Ann. Chim.* **69**: 189
- [11] Perlmutter-Hayman B., Tapuhi E. (1977) *Inorg. Chem.* **16**: 2742
- [12] Nitzsche R. (1988) Dissertation B, Pädagogische Hochschule Potsdam
- [13] Garrison J. M., Crumbliss A. L. (1987) *Inorg. Chem.* **26**: 3660
- [14] Nitzsche R., Röbisch G. (1992) *Monatsh. Chem.* 92, im Druck
- [15] Nitzsche R., Röbisch G. (1987) *Z. Chem.* **27**: 224
- [16] Baiocchi C., Mentasti E. (1981) *Ann. Chim.* **71**: 631
- [17] Walsleben A., Strehlow H. (1985) *J. Solution Chem.* **14**: 881
- [18] Nitzsche R., Röbisch G. (1990) *Z. Chem.* **30**: 69
- [19] Bernasconi C. F. (1976) *Relaxation Kinetics*. Academic Press, New York
- [20] Schmid R., Sapunov V. N. (1982) *Non-Formal Kinetics*. Verlag Chemie, Weinheim

*Eingegangen 26. April 1991. Angenommen 9. September 1991*