

*Kurze Mitteilung*

## Zur Reaktion von Pyridin-2,6-dicarbonsäure mit Aluminium(III) in wäßriger Lösung

Rolf Nitzsche und Gerhard Röbisch\*

Fachbereich Chemie, Universität Potsdam, D-O-1571 Potsdam, Bundesrepublik Deutschland

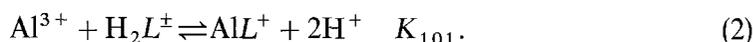
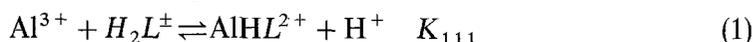
**On the Reaction of Pyridine-2,6-dicarboxylic Acid with Aluminium(III) in Aqueous Solution**  
(Short Communication)

**Summary.** Contrary to the informations in the literature our results of equilibrium and kinetic measurements indicate that Al(III) and Pyridine-2,6-dicarboxylic Acid in the range of  $pH = (3 \dots 5)$  only formed the complexes  $AlHL^{2+}$  ( $\log \beta = 7.44 \pm 0.2$ ) and  $AlL^+$  ( $\log \beta = 11.37 \pm 0.06$ ).

**Keywords.** Aluminium(III); Complex formation; Pyridine-2,6-dicarboxylic acid.

In unsere Untersuchungen zur Reaktivität des Al(III) mit organischen Chelatbildnern [1] haben wir das System Al(III)/Pyridin-2,6-dicarbonsäure mit einbezogen. Im Gegensatz zu allen von uns erfaßten zweizähligen Liganden konnten wir für dieses System mit Hilfe der Methode nach Job in ungepufferten oder auch acetatgepufferten Lösungen, auch bei Variation der Meßwellenlänge, im Bereich von  $pH = (3 \dots 5)$  photometrisch ausschließlich das Verhältnis Al(III):Ligand = 1:1 finden [2]. Napoli [3, 4] identifizierte mittels potentiometrischer Titration bei Ligandüberschuß und  $pH < 5$  die Bildung der beiden Komplexe  $AlL^+$  und  $AlL_2^-$  mit den Stabilitätskonstanten  $\lg \beta_1 = 4.87 \pm 0.02$  und  $\lg \beta_2 = 8.32 \pm 0.02$ . In der Arbeit [3] berichtete Napoli auch über das Protolyseverhalten des Liganden, das er ebenfalls mittels potentiometrischer Titration untersuchte. Er beobachtete im Bereich  $pH = (2.5 \dots 6.5)$  zwei Äquivalenzpunkte, die er mit der Bildung des „Mono- bzw. Dinatriumsalzes“ der Pyridin-2,6-dicarbonsäure interpretierte. Damit ordnete er die ermittelten  $pK_a$ -Werte 4.5 und 6.6 der Deprotonierung der beiden zum Pyridin-Stickstoff *ortho*-ständigen Carboxygruppen zu. Der vollständig protonierten Ligandform  $H_3L^+$  ( $pK_a = 2.1$ ) mißt er keinerlei Bedeutung zu. Fragwürdig scheint die damit getroffene Zuordnung des niedrigsten  $pK_a$ -Wertes zur Deprotonierung des Pyridin-Stickstoffes und die Annahme von  $HL^-$  als wirksamer Ligandform. Unter Berücksichtigung bekannter  $pK_a$ -Werte für die Protolyse an pyridinischen Stickstoffatomen, die alle im Bereich  $pK_a \approx 5$  liegen, ordnen wir den  $pK_{a1} = 2.1$  einer Carboxygruppe, den  $pK_{a2} = 4.5$  der  $NH^+$ -Gruppe und den  $pK_{a3} = 6.6$  der zweiten Carboxygruppe zu und sehen deshalb im untersuchten Bereich  $pH = (2 \dots 5)$   $H_2L^{\pm}$  als wirksame Ligandform an.

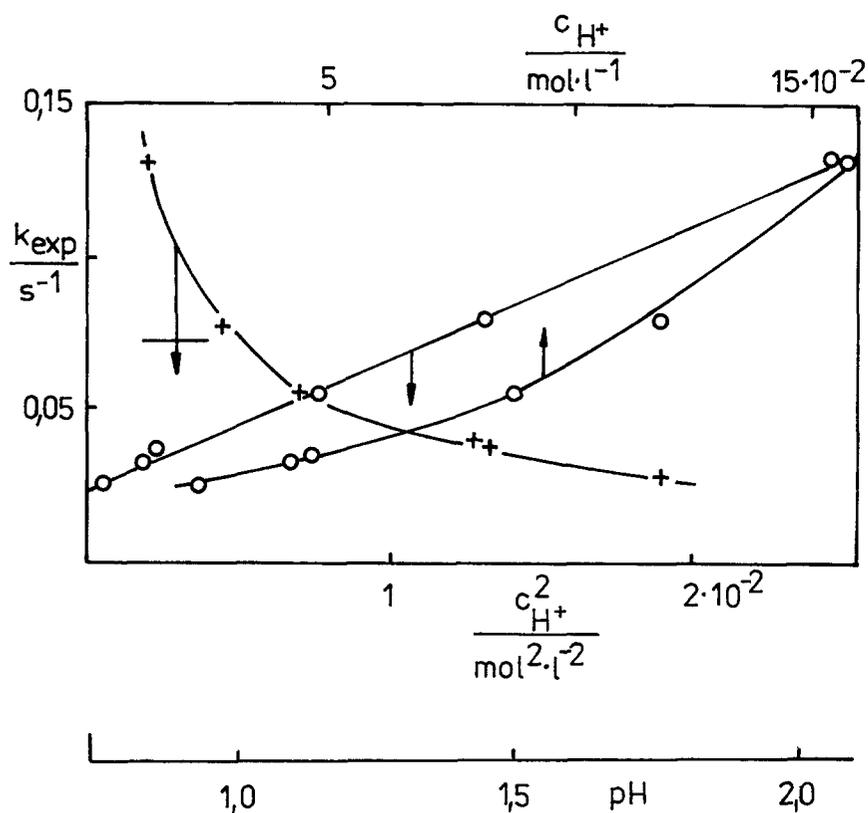
Untersucht haben wir, analog zu den anderen Systemen (z. B. [5, 6]), die 1:1-Komplexbildung mittels photometrischer Titration bei jeweils konstantem  $pH$  im Bereich  $pH = (2.0 \dots 3.6)$ , bei konstanter Ligandkonzentration  $c_0^L = 1.2 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ , konstanter Ionenstärke  $I = 1.0 \text{ mol l}^{-1}$  (NaCl) und steigenden Al(III)-Konzentrationen ( $c_0^{Al}:c_0^L \leq 150$ ). Die Auswertung der experimentellen Daten nach der Methode von Benesi und Hildebrand [7] ergab eindeutig das gleichzeitige Vorliegen unterschiedlicher 1:1-Komplexspezies in der Lösung. Denkbar war die sukzessive Bildung des Komplexes  $AlL^+$  über die Zwischenstufe  $AlHL^{2+}$ , wobei der Ligand zunächst nur zweizählig angreift, und die Ausbildung des zweiten Chelatringes in einem nachgelagerten Reaktionsschritt erfolgt. Die Gleichgewichtslage wird durch das Stabilitätsverhältnis beider Komplexe bestimmt:



Die Auswertung für den Bereich  $pH = (2.50 \dots 3.60)$  bestätigte die vorstehende Annahme. Über die unmittelbar zugänglichen scheinbaren Gleichgewichtskonstanten [5] konnten die Werte  $K_{111} = 876 \pm 164$  und  $K_{101} = (1.85 \pm 0.09) \text{ mol l}^{-1}$  ( $r_{xy} = 0.9905$  mit  $n = 8$ ) sowie daraus (unter Berücksichtigung von  $K_{a_2}^L$  und  $K_{a_3}^L$ ) die Bruttostabilitäten mit  $\lg \beta_{111} = 7.44 \pm 0.2$  und  $\lg \beta_{101} = 11.37 \pm 0.06$  ermittelt werden. Sie fügen sich sehr gut in das Bild der  $\lg \beta_{11}$ -Werte vorher untersuchter Liganden ein, die bei Ausbildung eines 5-Ring-Chelats in der Größenordnung des ermittelten  $\lg \beta_{111}$ -Wertes liegen. Erwartungsgemäß ist die Formierung des zweiten (kondensierten) 5-gliedrigen Chelatringes zum Komplex  $AlL^+$  mit einem bedeutenden Stabilitätszuwachs verbunden.

Beim Vergleich der Stabilitäten einer Serie potentiometrisch untersuchter Al(III)-Komplexe verschiedener  $\alpha$ -Pyridincarbonsäuren hoben Magri und Napoli [4] die Dreizähligkeit der Pyridin-2,6-dicarbonsäure und die damit verbundene höhere Stabilität ihres Komplexes gegenüber denen der zweizähligen Vertreter hervor. Alle in [4] verglichenen  $\lg \beta_{11}$ -Werte liegen jedoch innerhalb ein und derselben Größenordnung ( $3.95 \leq \lg \beta_{11} \leq 4.87$ ) und lassen die diskutierte Stabilitätserhöhung vermissen. Die von Magri und Napoli ohne evidenten Hintergrund gezogene Schlußfolgerung wird offensichtlich erst durch unsere Ergebnisse belegt. Der große Unterschied zwischen beiden  $\lg \beta$ -( $AlL^+$ -) Werten (11.37 diese Arbeit und 4.87 [3, 4]) resultiert aus den unrichtigen  $pK_a$ -Zuordnungen zur Protolyse des Liganden durch Napoli.

Die Koexistenz der Komplexspezies  $AlHL^{2+}$  und  $AlL^+$  in Lösung ist auch anhand kinetischer Untersuchungen des salzsauren Komplexabbaus indirekt nachweisbar. Alle hierfür aus  $pH$ -Sprungexperimenten [1] gewonnenen Daten folgen dem Zeitgesetz pseudoerster Ordnung. Die gefundene  $pH$ -Abhängigkeit von  $k_{exp}$  (Abb. 1) entspricht der Vorstellung unseres Modells der säurekatalysierten Komplexdissoziation [1], wie das nach den Reaktionsgleichungen (1) und (2) auch zu erwarten war. Neben der  $pH$ -Abhängigkeit ist in Abb. 1 die Auswertung von  $k_{exp}$  als Funktion von  $c_{H^+}$  bzw.  $c_{H^+}^2$  dargestellt. Einen linearen Zusammenhang liefert  $k_{exp} = f(c_{H^+}^2)$  ( $r_{xy} = 0.9994$ ,  $n = 6$ ). Der hier signifikant von Null verschiedene Ordinatenabschnitt des zugehörigen Graphen führt zu dem Schluß, daß der beobachteten Komplexdissoziation unterschiedlich  $H^+$ -abhängige Reaktionswege zugrunde liegen.  $k_{exp}$  ist damit die Summe eines quadratisch und eines linear



**Abb. 1.**  $pH$ -,  $c_{H^+}$ - und  $c_{H^+}^2$ -Abhängigkeit von  $k_{exp}$  für den sauren Komplexabbau im System Al(III)/Pyridin-2,6-dicarbonsäure.  $c_0^{Al} = 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$ ;  $c_0^L = 1,2 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ ;  $pH_0 = 3,20$ ;  $I = 1,0 \text{ mol l}^{-1}$  (NaCl);  $T = 298 \text{ K}$

$H^+$ -abhängigen Terms gemäß  $k_{exp} = k'_d \cdot c_{H^+} + k_d \cdot c_{H^+}^2 \cdot k_d$  ist mit der Dissoziation von  $AlL^+$  und  $k'_d$  mit der Dissoziation von  $AlHL^{2+}$  sinnvoll erklärbar. Die beobachtete Abbaukinetik stützt so die aus unseren Gleichgewichtsuntersuchungen abgeleitete Vorstellung, daß unter den gegebenen Bedingungen in Lösung beide 1:1-Komplexe nebeneinander vorliegen und stellt ebenfalls die Ergebnisse der Gleichgewichtsuntersuchungen von Napoli [3] in Frage.

### Literatur

- [1] Nitzsche R., Röbisch G. (1992) Monatsh. Chem. **123**: 301
- [2] Nitzsche R. (1988) Dissertation B, Pädagogische Hochschule Potsdam
- [3] Napoli A. (1968) Talanta **15**: 189
- [4] Magri A. L., Napoli A. (1986) Ann. Chim. **76**: 277
- [5] Nitzsche R., Mitzner R., Röbisch G. (1988) Z. Phys. Chem. (Leipzig) **269**: 97
- [6] Nitzsche R., Hildebrandt R., Mitzner R., Röbisch G. (1988) Monatsh. Chem. **119**: 495
- [7] Benesi H., Hildebrand J. H. (1949) J. Am. Chem. Soc. **71**: 2703

Eingegangen 29. Januar 1992. Angenommen 17. Juli 1992