

Toxizität von Aluminium

Al-Spezies in protolysierten Aluminiumchloridlösungen

Verhältnisse unter biologisch relevanten Konzentrationen

Rainer Bertram, Edith Stieber, Wolfgang Geßner

Institut für Angewandte Chemie Berlin-Adlershof e.V., Rudower Chaussee 5, Haus 12.5, D-12484 Berlin

Korrespondenzautor: Dr. Rainer Bertram

Zusammenfassung

Die durch Umwelteinflüsse bedingte zunehmende Acidität der Oberflächenwässer und Böden führt u.a. zu einer Erhöhung der Mobilität und damit der Konzentration des gelösten Aluminiums. Zur Art der unter diesen Bedingungen auftretenden Al-Kationen liegen jedoch nur wenige Informationen vor. Aus diesem Grunde wurden partiell protolysierte Aluminiumchloridlösungen eines großen Konzentrations- ($10^{-1} - 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \text{ Al}$) und Basizitätsbereiches ($\text{OH}/\text{Al} = 0,5-2,5$) strukturell – unter Nutzung der Ferronmethode – charakterisiert. In den frisch bereiteten Lösungen nimmt im gesamten Konzentrationsbereich der Anteil der monomeren Al-Spezies mit steigendem OH/Al -Molverhältnis kontinuierlich ab; die Bildung von polymeren Al-Spezies verschiebt sich mit sinkender Konzentration zu niedrigeren OH/Al -Molverhältnissen. Die Beständigkeit des tridekameren Al_{13} nimmt mit sinkender Al-Konzentration ab; es werden zunehmend übergangspolymerer Spezies gebildet. Bei der Alterung der partiell protolysierten Aluminiumchloridlösungen erweisen sich diese übergangspolymeren Al-Spezies als instabil. Bei niedrigen Al-Konzentrationen und steigenden OH/Al -Molverhältnissen tritt mit fortschreitender Alterung eine Disproportionierung der übergangspolymeren Al-Spezies unter Bildung von Monomeren und Polymeren auf. In den an $\text{Al } 10^{-5} \text{ M}$ Lösungen erfolgt dagegen schon bei kurzer Alterung eine Kondensation der übergangspolymeren – unter teilweisem Einbezug von monomeren – zu polymeren Spezies.

Allgemein läßt sich schlußfolgern, daß die Lösungen mit höherer Basizität in ihrer Zusammensetzung durch die Alterung stärker beeinflusst werden; dies wird durch sinkende Al-Konzentrationen noch deutlicher ausgeprägt.

Einflüsse von Mg^{2+} - bzw. Ca^{2+} -Gehalten auf die Al-Speziesverteilung in protolysierten Aluminiumchloridlösungen zeigen sich nicht unmittelbar nach der Präparation, sondern erst nach längeren Alterungszeiten dahingehend, daß die Bildung polymerer Spezies verstärkt wird.

Bei Betrachtungen zur biologischen Relevanz des Aluminiums sollten den polymeren und – mit Abstrichen – den monomeren Spezies besondere Beachtung geschenkt werden.

Schlagwörter: Aluminiumchloridlösungen; Protolyse; Al-Speziesverteilung; Alterung

Abstract

Toxicity of Aluminium

The nature of Al species in diluted protolyzed aluminium chloride solutions – a contribution to the knowledge of the circumstances at biologically relevant concentrations

The concentration of solubilized aluminium in soils and waters increases due to environmental influences. To obtain information on

the types of Al species occurring under these conditions, aluminium chloride solutions were prepared in a wide range of concentrations ($10^{-1} - 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \text{ Al}$) and basicity ($\text{OH}/\text{Al} = 0,5-2,5$), respectively, and then structurally characterized using the ferron method. For the freshly prepared solutions, a decrease in the portion of monomeric Al species is observed, with an increasing OH/Al -ratio; the formation of polymeric cations decreases to lower OH/Al -ratios with diminishing concentration. The portion of tridecameric cations (Al_{13}) decreases with diminishing concentration, but so called transition polymers occur in these solutions. The transition polymers are instable under ageing; by increasing the ageing time, a disproportionation of these cations into monomeric and polymeric species can be observed. At extremely low Al concentrations ($10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \text{ Al}$), a condensation of the transition polymers into polymeric species occurs, after only a short ageing. The influence of admixtures of Mg^{2+} - and Ca^{2+} -ions, respectively, on the specification of the Al cations are only observed after longer ageing times; in this case, the formation of polymeric Al species is forced.

The polymeric Al species therefore, seem to be especially preferred alongside the monomeric ones under biologically relevant concentrations.

Key words: Aluminium chloride solutions; protolysis; distribution of Al species; ageing

1 Einleitung

Die durch Umwelteinflüsse bedingte, ansteigende Acidität der Oberflächenwässer und der Böden führt u.a. auch zu einer Erhöhung der Mobilität und damit der Konzentration des Aluminiums. Damit im Zusammenhang gewinnt seine Toxizität zunehmend an Aktualität. Dabei sind kationische Aluminiumspezies, die im pH-Bereich < 7 auftreten, von besonderer Bedeutung für die biologische Relevanz [1–10].

Pflanzenverfügbares Aluminium ist ein wesentlicher Faktor, der auf sauren Böden die Ernteerträge begrenzt; bei steigender Aluminiumkonzentration kommt es zu vermindertem Wurzellängenwachstum, als Spätfolge kann auch ein verringertes Sprossenwachstum eintreten [1]. Die Wirkung des Aluminiums soll dabei stark von dessen verfügbaren Formen abhängen; die zur Toxizität verschiedener kationischer Aluminium-oxo-hydroxo-spezies getroffenen Aussagen sind jedoch widersprüchlich [2–10].

Weiterhin besteht ein Zusammenhang zwischen der Aluminiumkonzentration – sowie ggf. auch der Verteilung der-

artiger Aluminiumkationen – in Gewässern und dem Fischsterben; in dem untersuchten pH-Bereich (um 5–6) soll den unterschiedlichen Spezies eine „besondere Bedeutung“ zukommen [11].

Während zur Art derartiger Teilchen und zu ihren Gleichgewichtsverhältnissen in konzentrierten Aluminiumsalzlösungen Informationen vorliegen [12, 13], fehlen entsprechende Aussagen zu den Verhältnissen unter biologisch relevanten Bedingungen – d.h. u.a. bei niedriger Konzentration und in Gegenwart weiterer Begleitkomponenten (z.B. Ca^{2+} , Mg^{2+}) – bzw. sind spekulativer Natur.

Die Bedeutung, die einer Erweiterung der bisher unzureichenden Kenntnisse über die Al-Speziation in Lösungen unter biologisch relevanten Bedingungen zukommt, wird auch in der neueren Literatur immer wieder deutlich (vgl. dazu die Monographien von SIGEL [14] bzw. LEWIS [15] und insbesondere die Angaben von PARKER [3, 4] zur Phytotoxizität des Aluminiums).

Aus diesem Grunde ist Ziel der Untersuchungen die Gewinnung von Informationen zur Art der bei biologisch relevanten Konzentrationen auftretenden kationischen Aluminiumspezies, zu den zwischen ihnen vorliegenden Gleichgewichtsverhältnissen und sowie zu deren Beeinflussung durch biologisch relevante Nebenkomponenten (Ca^{2+} , Mg^{2+}).

2 Experimentelles

Es wurden partiell protolytierte Aluminiumchloridlösungen ($c_{\text{Al}} = 10^{-1}$; 10^{-2} ; 10^{-3} ; 10^{-4} ; und 10^{-5} mol·l⁻¹) mit Basizitätsgraden (OH/Al-Molverhältnissen, $r = 0,5$; 1; 1,5; 2 und 2,5) durch langsames Zutropfen von Natronlauge zu Lösungen des $\text{AlCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (unter Rühren) hergestellt. Bei diesen Bedingungen löst sich örtlich gebildetes Aluminiumhydroxid relativ schnell wieder auf. Bei höheren r -Werten treten jedoch mitunter dauerhafte Trübungen auf. Um dies zu vermeiden, wurden 50 °C als Synthesetemperatur gewählt; bei dieser Temperatur sind Lösungen mit r -Werten bis zu 2,5 ohne Trübung herstellbar. Vorversuche zeigten, daß zwischen den bei Raumtemperatur und 50 °C hergestellten Lösungen keine Unterschiede bezüglich der Speziesverteilung auftreten; dies wird auch durch Untersuchungen von KLOPPROGE [16] bestätigt, der anhand der Ergebnisse ²⁷Al-NMR-spektroskopischer Untersuchungen zu dem Schluß kommt, daß eine Temperaturerhöhung bis 85 °C keine Veränderungen der Spezieszusammensetzung in protolytierten Aluminiumsalzlösungen bewirkt.

Zum Nachweis möglicher Einflüsse eines Zusatzes von Mg^{2+} - bzw. Ca^{2+} -Ionen auf die Al-Speziesverteilung wurden Mg^{2+} - bzw. Ca^{2+} -haltige, protolytierte Aluminiumchloridlösungen bereitet; zum einen durch Zugabe von Mg- bzw. Ca-Chlorid-Lösungen zu partiell neutralisierten Al-Chloridlösungen (eingestellt wurden molare Verhältnisse von Mg(Ca)/Al im Bereich 7,5:1 bis 25:1) zum anderen durch Zutropfen von NaOH zu Al-Chlorid-Lösungen, die bereits Mg^{2+} bzw. Ca^{2+} in den entsprechenden Molverhältnissen enthielten.

Die Ermittlung der Aluminiumspezieszusammensetzung der so dargestellten Lösungen erfolgte mit der Ferronmethode (spektralphotometrische Verfolgung der Bildung des Al-Ferron-Komplexes bei pH = 5,0 in acetatpufferter Lösung – Einzelheiten der Versuchsdurchführung und -auswertung in [17] – die aus verschiedenen hoch kondensierten Al-oxo-hydroxo-Kationen mit unterschiedlicher Geschwindigkeit erfolgt).

Anhand der gemessenen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten ist eine qualitative und quantitative Unterscheidung zwischen den bisher beschriebenen Typen von in protolytierten Aluminiumsalzlösungen auftretenden Al-oxo-hydroxo-Spezies möglich. Dabei handelt es sich um monomere ($[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ bzw. $[\text{Al}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+} - \text{Al}_{\text{mono}}$), tridekamere ($[\text{Al}^{IV}\text{O}_4\text{Al}^{VI}_{12}(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+} - \text{Al}_{13}$ mit ϵ -Keggin-Struktur [18]) und polymere (Al_{poly}) Al-Spezies, letztere mit bisher noch unbekannter Struktur¹.

Die Ferronmethode ist neben der ²⁷Al-NMR eines der am häufigsten angewendeten Verfahren zur Charakterisierung bzw. quantitativen Bestimmung derartiger Spezies; die Aussagefähigkeit beider Methoden ist nach eigenen Erfahrungen [12, 19] vergleichbar und wird auch von anderer Seite [20, 21] als gleichwertig bezeichnet. Für die Charakterisierung hochverdünnter Lösungen kommt jedoch nur die Ferronmethode in Betracht, da die ²⁷Al-NMR – aufgrund der zu geringen Al-Konzentration – in diesen Fällen keinen Beitrag leisten kann.

3 Ergebnisse und Diskussion

Aus der Literatur [22 – 24] sind bisher lediglich Einzelergebnisse zur Speziesverteilung in sehr verdünnten protolytierten Aluminiumsalzlösungen bekannt. Die nachfolgend vorgestellten Ergebnisse geben einen Überblick über die Verhältnisse in einem großen Konzentrationsbereich (10^{-1} bis 10^{-5} M an Al); erstmals wurden an Al 10^{-5} molare Lösungen in die Untersuchungen einbezogen.

Die Ergebnisse der strukturellen Charakterisierung von partiell protolytierten Aluminiumchloridlösungen (10^{-1} – 10^{-5} M an Al; OH/Al = 0,5–2,5) mittels der Ferronmethode – unmittelbar nach ihrer Präparation – sind in **Tabelle 1** zusammengefaßt.

Daraus ist ersichtlich, daß im gesamten Konzentrationsbereich (10^{-1} – 10^{-5} M an Al) der Anteil an Al_{mono} unabhängig von der Al-Konzentration mit steigendem OH/Al-Molverhältnis kontinuierlich abnimmt. Bei höheren Al-Konzentrationen (10^{-1} und 10^{-2} M an Al) ist die Bildung von Al_{13} gegenüber der von Al_{poly} bevorzugt. Letztere ist im an Al 10^{-1} molaren System erst bei einem Basizitätsgrad OH/Al $\geq 2,0$ zu beobachten, im 10^{-2} molaren System da-

¹ Zur spektralphotometrischen Untersuchung der an Al 10^{-4} bzw. 10^{-5} molaren Lösungen mußte ein konzentrierter Acetatpuffer verwendet werden, um den notwendigen Al-Gehalt (etwa 10^{-3} mol·l⁻¹ Al) in der Meßlösung zu gewährleisten. Anhand von Testsubstanzen (z.B. Al_3 -Chlorid) konnte gezeigt werden, daß die Aufkonzentrierung des Acetatpuffers keinen Einfluß auf den zeitlichen Verlauf der Umsetzung mit dem Ferron-Puffer-Gemisch hat. Mg^{2+} - bzw. Ca^{2+} -Ionen stören den Ablauf der Aluminium-Ferron-Komplexbildung nicht.

Tabelle 1: Zusammensetzung partiell protolysierter Aluminiumchloridlösungen

Al-Konzentration	OH/Al	%Al _{mono}	%Al ₁₃	%Al _{poly}
1·10 ⁻¹ mol·l ⁻¹ Al	0,5	84	16	–
	1,0	67	33	–
	1,5	46	54	–
	2,0	21	74	5
	2,5	–	92	8
1·10 ⁻² mol·l ⁻¹ Al	0,5	83	17	–
	1,0	63	36	1
	1,5	41	57	2
	2,0	23	72	5
	2,5	–	92	8
1·10 ⁻³ mol·l ⁻¹ Al	0,5	82	18	–
	1,0	62	36	2
	1,5	42	50	8
	2,0	23	61 ^a	16
	2,5	–	75 ^a	25
1·10 ⁻⁴ mol·l ⁻¹ Al	0,5	75	22	3
	1,0	64	31	5
	1,5	41	48 ^d	11
	2,0	24	61 ^a	15
	2,5	–	62 ^a	38
1·10 ⁻⁵ mol·l ⁻¹ Al	0,5	57	16 ^a	27
	1,0	47	17 ^a	36
	1,5	30	15 ^a	55
	2,0	13	15 ^a	72
	2,5	8	8 ⁱ	84

^a Summe Al₁₃ + Übergangspolymere; bei c_{Al} = 10⁻⁵ mol·l⁻¹ praktisch nur Übergangspolymere

gegen bereits bei OH/Al ≥ 1,0. Eine Verringerung der Al-Konzentration der Lösungen (10⁻³ – 10⁻⁵ M an Al) führt – bei gleichen OH/Al-Molverhältnissen – zu deutlich erhöhten Al_{poly}-Anteilen (→ Abb. 1). Die Beständigkeit und damit der Anteil des Al₁₃-Komplexes nimmt mit der Verdünnung dagegen ab [23]; in den Lösungen mit niedriger Al-Konzentration (≤ 10⁻³ Mol·l⁻¹) kommt es zur Bildung von Teilchen, deren Reaktionsgeschwindigkeit mit der Ferron-Acetatpuffer-Lösung zwischen der des Al₁₃ (k = 1,2·10⁻¹ min⁻¹) und der des Al_{poly} (k = 2,4·10⁻³ min⁻¹) liegt.

Aus diesem Grunde werden diese Teilchen als Übergangspolymere (Al_{ÜP}) bezeichnet². Mit weiter sinkender Al-Konzentration verschiebt sich auch das Auftreten der Übergangspolymeren zu niedrigeren OH/Al-Molverhältnissen.

Die an Al 10⁻⁵ molaren Lösungen zeigen – im Vergleich zu den höherkonzentrierten – bei allen OH/Al-Molverhältnissen höhere Al_{poly}-Anteile; die übergangspolymeren Al-Spezies treten hier im gesamten Basizitätsbereich auf. Insgesamt erscheint die Speziesverteilung in den an Al 10⁻⁵ molaren Lösungen deutlich in Richtung der übergangspolyme-

² Das Auftreten von Übergangspolymeren mit Kondensationsgraden zwischen Al₁₃ und Al_{poly} läßt sich mittels Ferronmethode lediglich qualitativ nachweisen; eine exakte Quantifizierung der Anteile an Al_{ÜP} und Al₁₃ gelingt bei gleichzeitigem Auftreten von polymeren Spezies nicht, da es zu einer Überlagerung der Abbaureaktionen der tridekameren Spezies und der Übergangspolymeren bei der Ferronreaktion kommt. Eine ²⁷Al-NMR-spektroskopische Charakterisierung der Übergangspolymeren ist – wie bereits erwähnt – aufgrund der zu geringen Al-Konzentration in den untersuchten Lösungen nicht möglich.

ren und polymeren Al-Spezies verschoben; Al₁₃-Teilchen dürften bei derart niedrigen Konzentrationen praktisch keine Rolle mehr spielen (vgl. dazu auch [23]).

Durch die Anwesenheit von Mg²⁺- bzw. Ca²⁺-Ionen werden im System der partiell protolysierten Aluminiumchloridlösungen – unmittelbar nach ihrer Herstellung – hinsichtlich der Al-Speziesverteilung keine signifikanten Veränderungen verursacht.

In der Literatur [12, 13, 25] wird darauf verwiesen, daß bei der Alterung von protolysierten Aluminiumchloridlösungen Veränderungen in der Speziesverteilung auftreten. Aus diesem Grunde wurde die Beeinflussung der Gleichgewichtsverhältnisse durch die Alterung (bis zu einem Jahr bei Raumtemperatur) im gesamten Konzentrations- und Basizitätsbereich untersucht.

Dabei konnte festgestellt werden, daß auch in den konzentrierten Lösungen (10⁻¹ und 10⁻² M an Al) – nach 4 Wochen – übergangspolymere Al-Spezies auftreten, die sich bei weiterer Alterung in Al_{poly} umwandeln; der Al_{mono}-Anteil bleibt hier bei gleichem OH/Al-Verhältnis nahezu konstant; erst bei sehr langen Altrungszeiten (1 Jahr) erhöht er sich geringfügig (→ Abb. 2 zeigt dies am Beispiel der 10⁻¹ M Lösungen; dabei ist wieder zu beachten, daß es nur möglich ist, die Summe von Al₁₃ und Al_{ÜP} auszuweisen). Dagegen

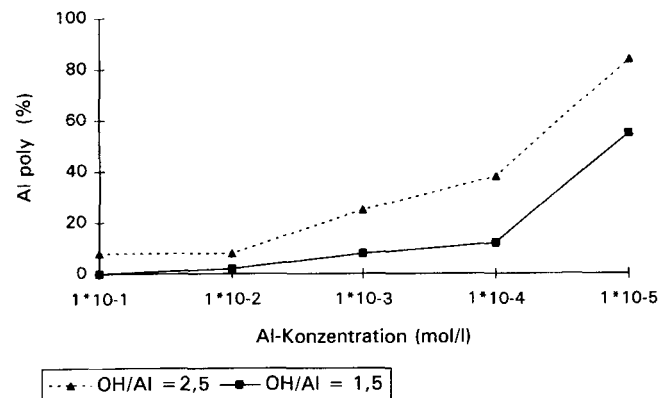


Abb. 1: Al_{poly}-Gehalt in Abhängigkeit von der Al-Konzentration

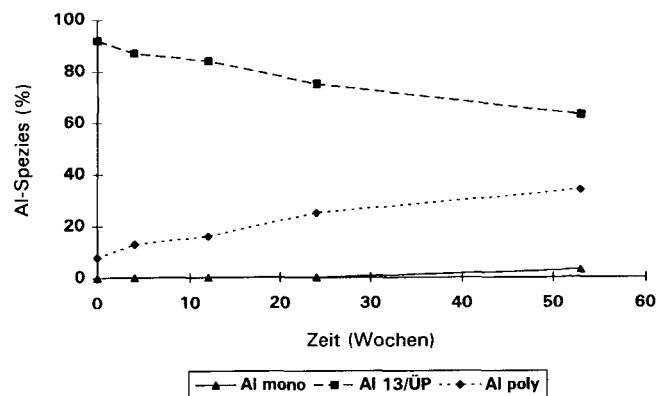


Abb. 2: Al-Speziesverteilung in Abhängigkeit von der Alterung (10⁻¹ mol·l⁻¹ Al; OH/Al = 2,5)

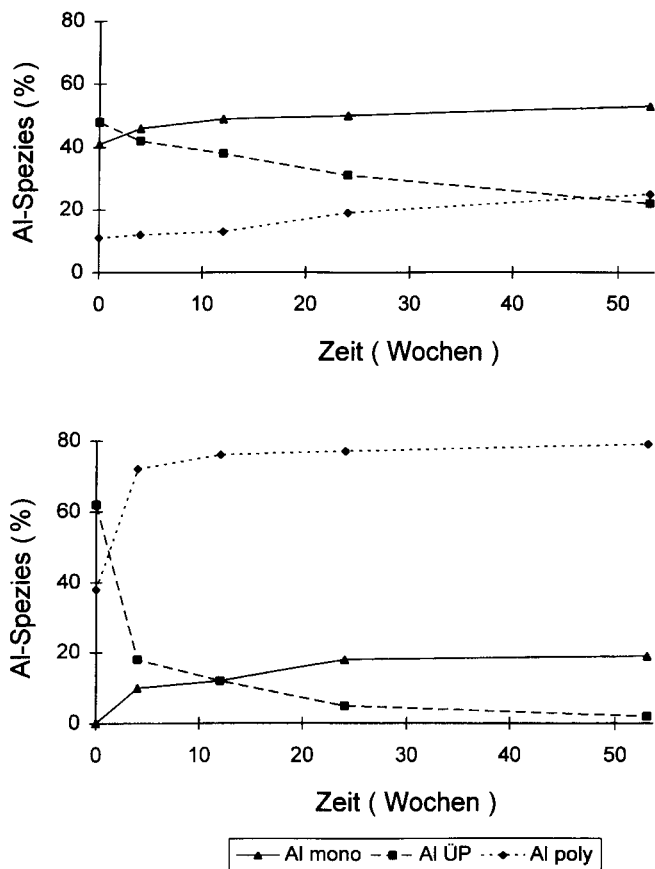


Abb. 3: Al-Speziesverteilung in Abhängigkeit von der Alterung ($10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \text{ Al}$; oben: $\text{OH}/\text{Al} = 1,5$; unten $\text{OH}/\text{Al} = 2,5$)

tritt – wie oben bereits erwähnt – $\text{Al}_{\text{ÜP}}$ in geringer konzentrierten Lösungen ($< 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \text{ Al}$) bereits unmittelbar nach der Präparation auf, wenn die Basizität ausreichend hoch ist (\rightarrow Tabelle 1).

In derartigen Lösungen erfolgt – wie in Abb. 3 am Beispiel der an $\text{Al} 10^{-4} \text{ M}$ Lösungen gezeigt – im Verlaufe der Alterung eine mit der Basizität zunehmende Disproportionierung der gebildeten Übergangspolymeren und gegebenenfalls noch vorliegender geringer Al_{13} -Anteile zu Al_{mono} und Al_{poly} . Da sich Al_{13} bei der Alterung als instabil erweist [26], verschiebt sich das Verhältnis der beiden Speziesarten in der im Abb. 3 angegebenen Summe $\text{Al}_{13/\text{ÜP}}$ mit zunehmenden Zeiten in Richtung der Übergangspolymeren.

Die Instabilität des $\text{Al}_{\text{ÜP}}$ ist in extrem verdünnten Lösungen (10^{-5} M) besonders stark ausgeprägt. Bereits nach 8 Wochen Alterungszeit sind diese Spezies im System nur noch in Spuren nachweisbar. Unter diesen Bedingungen scheint jedoch – im Gegensatz zu den Verhältnissen in den höher konzentrierten Lösungen – keine Disproportionierung des $\text{Al}_{\text{ÜP}}$ zu erfolgen, sondern eine Kondensationsreaktion von $\text{Al}_{\text{ÜP}}$ zu Al_{poly} , an der Al_{mono} beteiligt sein kann, was daraus folgt, daß hier keine Zu- sondern eine geringfügige Abnahme von Al_{mono} beobachtet wird. (\rightarrow Tabelle 2).

Ganz allgemein ist festzustellen, daß sich die Bildung von Al_{poly} mit sinkender Al-Konzentration während der Alte-

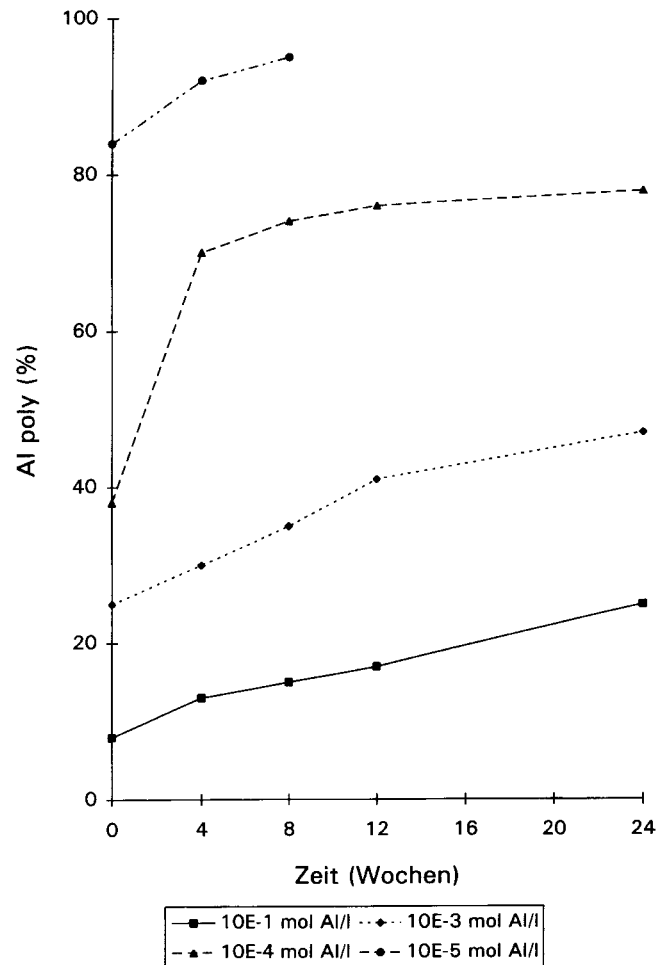


Abb. 4: Al_{poly} -Anteil in Abhängigkeit von Konzentration und Alterung ($\text{OH}/\text{Al} = 2,5$)

rung verstärkt (\rightarrow Abb. 4 zeigt dies für Al_{poly} -Anteile in Lösungen mit $\text{OH}/\text{Al} = 2,5$).

Während die Al-Speziesverteilung in protolysierten Aluminiumsalzlösungen unmittelbar nach der Präparation durch die Anwesenheit von Ca^{2+} - bzw. Mg^{2+} -Ionen – wie weiter oben beschrieben – nicht beeinflusst wird, werden nach längeren Alterungszeiten entsprechende Effekte nachweisbar. Tabelle 3 zeigt dies am Beispiel einer gealterten (24 Wochen) Mg-haltigen Lösung. Die bei der Alterung ablaufende Bildung von Al_{mono} (verursacht durch die Disproportionierung von $\text{Al}_{13/\text{ÜP}}$ zu Al_{mono} und Al_{poly}) wird zurückgedrängt; es findet eine Kondensationsreaktion von $\text{Al}_{13/\text{ÜP}}$ zu Al_{poly} statt. Dabei nimmt unter dem Einfluß von Mg^{2+} der Anteil der $\text{Al}_{13/\text{ÜP}}$ -Spezies mit der Zeit stärker ab, der an Al_{poly} entsprechend zu, als in den Mg-freien Lösungen.

Unter dem Aspekt der in biologischen Systemen auftretenden Konzentrationen dürften die Ergebnisse zur Al-Speziation in protolysierten Aluminiumsalzlösungen mit Konzentrationen von $10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \text{ Al}$ von besonderem Interesse sein. Diese Lösungen sind – unmittelbar nach der Präparation – dadurch gekennzeichnet, daß hier im gesamten Basizitätsbereich – im Gegensatz zu höher konzentrierten Lösungen – übergangspolymeren und zunehmend polymere Al-Spezies

Tabelle 2: Vergleich der Al-Speziesverteilung nach der Präparation und einer Alterung von 8 Wochen (10^{-5} mol·l⁻¹ Al)

OH/Al	%Al _{mono}		%Al _{ÜP}		%Al _{poly}	
	sofort ⇒ 8 Wochen		sofort ⇒ 8 Wochen		sofort ⇒ 8 Wochen	
0,5	57	⇒ 49	16	⇒ 2	27	⇒ 49
1,0	47	⇒ 35	17	⇒ 2	36	⇒ 63
1,5	30	⇒ 25	15	⇒ 4	55	⇒ 71
2,0	13	⇒ 12	15	⇒ 4	72	⇒ 84
2,5	8	⇒ 2	8	⇒ 2	84	⇒ 96

Tabelle 3: Einfluß von Mg²⁺-Ionen auf die Al-Speziesverteilung (10^{-4} mol·l⁻¹ Al; OH/Al = 1,5; Al/Mg = 25)

Lösung	%Al _{mono}		%Al _{13ÜP}		%Al _{poly}	
	sofort ⇒ 24 Wo.		sofort ⇒ 24 Wo.		sofort ⇒ 24 Wo.	
ohne Mg	41	⇒ 50	48	⇒ 31	11	⇒ 19
mit Mg	41	⇒ 41	48	⇒ 26	11	⇒ 33

aufzutreten. Die Übergangspolymeren erweisen sich unter diesen Bedingungen als besonders instabil; sie reagieren schon bei kurzen Alterungszeiten – unter partieller Beteiligung der Monomeren – zu polymeren Al-Spezies. Bei Betrachtungen zur biologischen Relevanz des Aluminiums sollte daher den polymeren – und mit Abstrichen – den monomeren Kationentypen besondere Beachtung geschenkt werden; tridekameren Spezies und den Übergangspolymeren dürften in biologischen Systemen nur eine untergeordnete Bedeutung zukommen.

Danksagung

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Unterstützung dieser Arbeit.

4 Literatur

- HORST W.J.; WAGNER A.; MARSCHNER H.: Effect of aluminium on rooth growth, cell division rate and mineral element contents in roots of *Vigna unguiculata* genotypes. Z. Pflanzenphysiol. 109, 95–103 (1983)
- BARLETT R.J.; RIEGO D.C.: Toxicity of hydroxy aluminium in relation to pH and phosphorus. Soil Sci. 114, 194–200 (1972)
- PARKER D.R.; KINRAIDE T.B.; ZELAZNY L.W.: Aluminum speciation and phototoxicity in dilute hydroxy-aluminum solutions. Soil Sci. Soc. Am. J. 52, 438 – 444 (1988)
- PARKER D.R.; KINRAIDE T.B.; ZELAZNY L.W.: On the phytotoxicity of polynuclear hydroxo-aluminum complexes. Soil Sci. Soc. Am. J. 53, 789–796 (1989)
- WAGATSUMA T.; EZOE Y.: Effect of pH on ionic species of aluminum in medium and on aluminum toxicity under solution culture. Soil Sci. Plant Nutr. 31, 547–561 (1985)
- WAGATSUMA T.; KANEKO M.: High toxicity of hydroxo-aluminum polymer ions to plant roots. Soil Sci. Plant Nutr. 33, 57–67 (1987)
- BLAMEY F.P.C.; EDWARDS D.G.; ASHER C.J.: Effect of aluminum, OH/Al and P:Al molar ratios, and ionic strength on soybean root elongation in solutions culture. Soil Sci. 136, 197–207 (1983)
- ALVA A.K.; EDWARDS D.G.; ASHER C.J.; BLAMEY F.P.C.: Effects of phosphorus/aluminum molar ratio and calcium concentration on plant response to aluminum toxicity. Soil Sci. Soc. Am. J. 50, 133 – 137 (1986)
- ALVA A.K.; EDWARDS D.G.; ASHER C.J.; BLAMEY F.P.C.: Relationship between root length of soybean and calculated activities of aluminum monomers in solution. Soil Sci. Soc. Am. J. 50, 959–962 (1986)
- HUNTER D.; ROSS D.S.: Evidence for a phytotoxic hydroxy-aluminum polymer in organic soil horizons. Science 251, 1056–1058 (1991)
- HUNTER J.B.; ROSS S.L.; TANNAHILL J.: Aluminum pollution and fish toxicity. Water Pollution Control 79, 413–420 (1980)
- BERTRAM R.; GERNER W.; MÜLLER D.; GÖRZ H.; SCHÖNHERR S.: Zur Art der Al-Kationen in hochbasischen, hochkonzentrierten Aluminiumchloridlösungen. Z. anorg. allg. Chem. 525, 14–22 (1985)
- PINNAVAIA T.J.; TZOU M.-S.; LANDAU S.D.; RAYTHATHA R.H.: On the pillaring and dealumination of smectite clay catalyts, by polyoxo cations of aluminum. J. Mol. Catal. 27, 195–212 (1984)
- SIGEL H.; SIGEL A.: Metal ions in biological systems, vol. 24: Aluminum and its role in biology. Marcel Dekker, Inc., New York and Basel (1988)
- LEWIS T.E.: Environmental chemistry and toxicity of aluminum. Lewis Publishers, Inc. (1989)
- KLOPROGGE J.T.; SEYKENS D.; GEUS J.W.; JANSEN J.B.H.: Temperature influence on the Al₁₃ complex in partially neutralized aluminum solutions: a ²⁷Al nuclear magnetic resonance study. J. Non.Cryst. Solids 142, 87–93 (1992)
- SCHÖNHERR S.; GÖRZ H.; BERTRAM R.: Zur Anwendung der zeitabhängigen Komplexbildung mit Ferron für die Charakterisierung basischer Metallkationen. Wiss. Z. Pädagog. Hochsch. Potsdam 31, 67–74 (1987)
- JOHANSSON G.: On the crystal structures of some basic aluminium salts. Acta Chem. Scand. 14, 771–773 (1960)
- SCHÖNHERR S.; GÖRZ H.; GERNER W.; BERTRAM R.: Protolysevorgänge in wäßrigen Aluminiumchloridlösungen. Z. Chem. 23, 429–434 (1983)
- PARKER D.R.; BERTSCH P.M.: Identification and quantification of the „Al₁₃“ tridecameric polycation using Ferron. Environ. Sci. Technol. 26, 908–914 (1992)
- CHANGUI C.; STONE W.E.E.; VIELVOYE L.; DEREPE J.-M.: Characterization by nuclear magnetic resonance spectroscopy, Ferron assay, and acidification of partially neutralized aluminium solutions. J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1723–1726 (1990)
- PARKER D.R.; BERTSCH P.M.: Formation of the „Al₁₃“ tridecameric polycation under diverse synthesis conditions. Environ. Sci. Technol. 26, 914–921 (1992)
- FEDOTOV M.A.; KRIVORUCHKO O.P.; BUYANOV R.A.: Dependence of the composition of polymerization products of aluminum (III) aqua ions on the concentration of initial solutions. Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. 10, 2183–2186 (1977)
- AKITT J.W.; ELDERS J.M.: Multinuclear magnetic resonance studies of the hydrolysis of aluminium (III). Part 8. Base hydrolysis monitored at very high magnetic field. J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1347 – 1355 (1988)
- BERTRAM R., GERNER W., MÜLLER D.: Zur Bildung des Al₁₃O₄₀-Kationen beim Verdünnen hochkonzentrierter hochbasischer Aluminiumchloridlösungen. Z. Chem. 26, 340 – 342 (1986)
- Kloprogge J.T.; Seykens D.; Jansen J.B.H.; Geus J.W.: A ²⁷Al nuclear magnetic resonance study on the optimization of the development of the Al₁₃ polymer. J. Non.Cryst. Solids 142, 94–102 (1992)

Eingegangen: 15. Januar 1996
Akzeptiert: 09. Februar 1996