

Zur Beständigkeit von Aluminiumchloridlösungen mit tridekameren Kationen (Al_{13})

Rainer Bertram

Eingegangen: 27. Dezember 2009/Akzeptiert: 14. September 2010/Online veröffentlicht: 2. Oktober 2010
© Springer-Verlag 2010

Zusammenfassung *Hintergrund und Ziel* Die durch Umwelteinflüsse bedingte, ansteigende Acidität der Oberflächenwässer und Böden führt u. a. auch zu einer Erhöhung der Konzentration des gelösten und damit mobilen Aluminiums. Die kationischen Aluminiumspezies sind für die biologische Relevanz von besonderer Bedeutung. Die Phytotoxizität des Aluminiums hängt dabei stark von der verfügbaren Form der Aluminium-oxo-hydroxo-Kationen ab.

Durch die erhöhte Mobilität des Aluminiums kann es andererseits aber auch in mit Aluminium belasteten, versauerten Gewässern zur Ausfällung von gelösten Aluminiumspezies kommen, wobei auch Schwermetalle mitgefällt werden können, was allgemein zu einer Reinigung der Gewässer führen kann.

Material und Methoden Untersuchungsgegenstand waren wässrige Aluminiumchloridlösungen, die nur tridekamere Aluminiumkationen (Al_{13}) enthalten. Die Beständigkeit der Al_{13} -Kationen wurden in Abhängigkeit von Konzentration ($1 \cdot 10^{-1}$ – $1 \cdot 10^{-5}$ mol·l⁻¹ Al) und Alterungszeit (9 Monate) bei Raumtemperatur mit einem photometrisch/kinetischen Verfahren (Ferron-Methode) untersucht.

Ergebnisse Die Beständigkeit der Al_{13} -Kationen ist sehr stark von der Konzentration und Alterung bei Raumtemperatur abhängig. Die Stabilität der Al_{13} -Kationen nimmt dabei mit sinkender Konzentration und zunehmender Alterungszeit deutlich ab.

Diskussion Aluminiumspezies können in der Natur u. a. durch Auflösen von aluminiumhaltigen Mineralien auftreten. Dieser Prozess tritt durch die zunehmende Acidität der

Gewässer und Böden (Problematik: saurer Regen) verstärkt auf. Die Art der dabei gebildeten Aluminiumspezies ist für deren Wirkung auf Flora und Fauna aber von entscheidender Bedeutung. Die Rolle der Wirkung der unterschiedlichen Aluminiumspezies wird dabei in der Literatur kontrovers diskutiert.

Schlussfolgerungen Um Aussagen zur Wirkung der Aluminiumspezies in Flora und Fauna zu treffen, ist die genaue Kenntnis über die Art der unter konkreten Bedingungen auftretenden Aluminiumspezies zwingend erforderlich.

Empfehlungen und Perspektiven Die hier vorgestellten Ergebnisse zur Beständigkeit der Al_{13} -Kationen unter umweltrelevanten Bedingungen sollten bei der Bewertung der Rolle des Aluminiums in der Umwelt berücksichtigt werden. Die Toxizität des Al_{13} für Flora und Fauna ist – bei Abwesenheit von stabilisierenden Faktoren – unter Umweltbedingungen als niedrig zu betrachten.

Schlüsselwörter Aluminiumkationen · Al_{13} tridekamer · Alterung · Ferron-Methode · Toxizität

Resistance of aluminium chloride solutions with tridecameric cations (Al_{13})

Abstract *Background, aim, and scope* The focus of popular interest on the subject of acid rain has been on the effects, which it has on aquatic ecosystems. Aluminium toxicity and the bioavailability depend on the species of aluminium present. The cationic aluminium species are important for the phytotoxicity and for the precipitation of aluminium containing precipitate.

Materials and methods Speciation diagrams of aqueous aluminium chloride solutions with tridecameric cations (Al_{13}) at room temperature as function of concentration

R. Bertram (✉)
Leibniz-Institut für Kristallzüchtung,
Max-Born-Str. 2, 12489 Berlin, Deutschland
E-Mail: bertram@ikz-berlin.de

($1 \cdot 10^{-1}$ – $1 \cdot 10^{-5}$ mol·l⁻¹ Al) and aging time (9 month) have been obtained from a kinetic method; these Ferron method offers a simple and inexpensive alternative for identification and quantification of aluminium cations.

Results The Al₁₃-cation stability decrease with decreasing concentration and increasing aging time.

Discussion Polynuclear aluminium species can be formed in nature by the dissolution of Al-containing minerals, as a consequence of surface water acidification, followed by neutralization process. The question of the occurrence of the tridecameric polycation (Al₁₃) in natural soil solutions and stream waters is of considerable interest.

Conclusions The results are important on the occurrence of the Al₁₃ in natural waters, for the precipitation of aluminium species by acidification and for the aluminium phytotoxicity.

Recommendations and perspectives This research suggests strongly that Al₁₃ should be negligible in natural soil and surface waters. The toxicity of Al₁₃ to plants and aquatic organism in natural conditions may be considered to be very low.

Keywords Aluminium cations · Al₁₃ tridecamer · Aging · Ferron method · Toxicity

1 Problemstellung

Die durch Umwelteinflüsse bedingte, ansteigende Acidität der Oberflächenwässer und Böden führt u. a. auch zu einer Erhöhung der Konzentration des gelösten und damit mobilen Aluminiums in der Umwelt. Kationische Aluminiumspezies sind für die biologische Relevanz von besonderer Bedeutung; die Phytotoxizität des Aluminiums hängt dabei stark von der verfügbaren Form der Aluminium-oxo-hydroxo-Kationen ab (Parker et al. 1988, 1989; Comin et al. 1999; Wagatsuma und Kaneko 1987).

Durch die erhöhte Mobilität des Aluminiums kann es andererseits aber auch in mit Aluminium belasteten, versauerten Gewässern zur Präzipitation von gelösten Aluminiumspezies kommen, wobei auch Schwermetalle mitgefällt werden können, was allgemein zu einer Reinigung der Gewässer führen kann, entsprechende Mechanismen sind in der Literatur (Furer et al. 2002; Ulrich und Pöthig 2000a,b) vorgestellt.

Das Auftreten von monomeren (Al_{mono}: [Al(H₂O)₆]³⁺ bzw. [Al(OH)(H₂O)₅]²⁺), tridekameren (Al₁₃: [^{IV}AlO₄^{VI}Al₁₂(OH)₂₄(H₂O)₁₂]⁷⁺) und polymeren (Al_{poly}) Kationen mit bisher noch unbekannter Struktur und deren Verhältnisse untereinander ist für das Verständnis der Wirkung des Aluminiums in der Umwelt (Phytotoxizität und Präzipitation) von besonderer Bedeutung. Gegenstand der vorliegenden Arbeit sind Untersuchungen zur Beständigkeit von Aluminiumchlorid-

lösungen mit tridekameren Kationen in Abhängigkeit von Konzentration und Alterung.

2 Experimentelles

Für die Untersuchungen zur Beständigkeit wurde eine nur tridekamere Aluminiumkationen enthaltende Aluminiumchloridlösung (Al₁₃-Lösung) verwendet, die durch Umsetzung von kristallinem Al₁₃-Sulfat (Johansson 1960) mit Bariumchloridlösung erhalten wurde (Schönherr et al. 1981). Untersucht wurde der Konzentrationsbereich von $1 \cdot 10^{-1}$ – $1 \cdot 10^{-5}$ mol·l⁻¹ Al (durch entsprechende Verdünnungen der an Al-0,1-M-Al₁₃-Ausgangslösung hergestellt).

Die Charakterisierung der Al₁₃-Lösungen erfolgte durch ein photometrisch/kinetisches Verfahren (Ferron-Methode). Dieses Verfahren beruht auf der zeitlichen Verfolgung der Komplexbildung der kationischen Al-Spezies mit Ferron (8-Hydroxy-7-iod-chinolin-5-Sulfonsäure) in acetatgepufferter Lösung (pH = 5,0); monomere Al-Kationen reagieren schnell mit dem Ferron-Reagenz, während mehrkernige Al-Kationen erst zu monomeren abgebaut werden müssen. Neben einer qualitativen Unterscheidung der einzelnen Al-Spezies anhand ihrer typischen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten (Bertram et al. 1994, 1997) sind auch quantitative Angaben zu ihren Anteilen in vorliegenden Gemischen möglich. Mit der Ferron-Methode ist prinzipiell eine Unterscheidung der Al-Spezies in Al_{mono}, Al₁₃ und Al_{poly} möglich (Bertram et al. 1994; Feng et al. 2006). Das Auftreten von Übergangspolymeren (Al_{UP}) mit Kondensationsgraden zwischen Al₁₃ und Al_{poly} lässt sich mit der Ferron-Methode jedoch nur qualitativ nachweisen; eine genaue Quantifizierung der Anteile an Al₁₃ und Al_{UP} gelingt bei gleichzeitigem Auftreten von Al_{poly} nicht, da es hier zu einer Überlagerung der Abbaureaktionen der tridekameren Al-Kationen und der Übergangspolymeren bei der Ferron-Reaktion kommt (Bertram et al. 1994, 1996).

3 Ergebnisse

Die Auswertung der kinetischen Messungen nach der Ferron-Methode zeigt, dass die Stabilität des Al₁₃-Kations bei Raumtemperatur sehr stark von der Konzentration und der Alterungszeit abhängig ist (Tab. 1).

Al₁₃ ist in der an Al-0,1-M-Lösung besonders stabil (Fedotov et al. 1977), hier beginnt erst nach ca. 3 Wochen die erste Bildung von Al_{poly}. Bei weiterer Alterung (4–8 Wochen) wandelt sich dann das Al₁₃ verstärkt in Al_{UP} und Al_{poly} – unter Bildung eines geringen Anteiles an Al_{mono} – um. Nach 9 Monaten ist praktisch kein Al₁₃ mehr vorhanden.

In der Lösung mit $1 \cdot 10^{-2}$ mol·l⁻¹ Al erfolgt die erste Bildung von Al_{poly} schon nach 2 Wochen, nach 4–12 Wochen er-

Tab. 1 Al₁₃-Beständigkeit in Abhängigkeit von Konzentration und Alterungszeit bei Raumtemperatur

Al-Konzentration	Zeit	Al _{mono} [%]	Al ₁₃ [%]	Al _{poly} [%]	
1·10 ⁻¹ mol·l ⁻¹ Al	Sofort	0	100	0	
	2 Wochen	0	100	0	
	3 Wochen	0	98	2	
	4 Wochen	6	90 ^a	4	
	8 Wochen	8	86 ^a	6	
	12 Wochen	3	88 ^a	9	
	9 Monate	2	73 ^b	25	
1·10 ⁻² mol·l ⁻¹ Al	Sofort	0	100	0	
	1 Woche	0	100	0	
	2 Wochen	0	98 ^a	2	
	3 Wochen	0	97 ^a	2	
	4 Wochen	0	95 ^a	5	
	9 Wochen	0	93 ^b	7	
	12 Wochen	0	89 ^b	11	
	9 Monate	2	79 ^b	19	
	1·10 ⁻³ mol·l ⁻¹ Al	Sofort	0	98	2
2 Tage		0	96	4	
4 Tage		0	95 ^a	5	
1 Woche		0	93 ^b	7	
9 Wochen		0	88 ^b	12	
12 Wochen		0	84 ^b	16	
9 Monate		13	48 ^b	39	
1·10 ⁻⁴ mol·l ⁻¹ Al		Sofort	0	100	0
		1 Tag	0	97 ^a	3
	2 Tage	0	98 ^a	2	
	1 Woche	1	83 ^b	16	
	4 Wochen	4	70 ^b	26	
	9 Wochen	4	49 ^b	47	
	1·10 ⁻⁵ mol·l ⁻¹ Al	Sofort	0	82 ^a	18
1 Tag		4	71 ^a	25	
1 Woche		5	56 ^b	39	
9 Wochen		1	0	99	

^a Summe Al₁₃ + Al_{OP}.^b Nur Al_{OP}.

folgt ein deutlich zunehmender Abbau des Al₁₃ in Al_{OP}; nach 9 Monaten ist auch hier praktisch kein Al₁₃ mehr vorhanden.

In den Lösungen mit 1·10⁻³ und 1·10⁻⁴ mol·l⁻¹ Al beginnt die Bildung von Al_{poly} bereits nach 1–2 Tagen, wobei hier bereits gleichzeitig ein Umwandlung des Al₁₃ in Al_{OP} stattfindet; nach ca. 1 Woche hat sich das Al₁₃ nahezu vollständig in Al_{poly} und Al_{OP} umgewandelt.

In der Lösung mit 1·10⁻⁵ mol·l⁻¹ Al erfolgt unmittelbar nach der Verdünnung bereits eine deutliche Umwandlung des Al₁₃ in Al_{poly} und Al_{OP}, bereits nach 1 Woche hat sich das Al₁₃ vollständig in die polymeren Al-Spezies umgewandelt. Somit ist das Al₁₃ in der 1·10⁻⁵ mol·l⁻¹ Al als nicht stabil anzusehen.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass die Stabilität des Al₁₃ bei Raumtemperatur mit sinkender Konzentration und Alterungszeit deutlich abnimmt.

4 Schlussfolgerungen

Wie Untersuchungen (Gerard et al. 2001) zeigen, ist in natürlichen Gewässern die Aluminiumkonzentration 1·10⁻⁵–5·10⁻⁴ mol·l⁻¹ Al und damit deutlich niedriger als aus Modellstudien erwartet wurde (Furrer et al. 1992a,b; Bourrie et al. 1989; Bourrie 1990). Die hier vorgestellten Ergebnisse zur Stabilität des Al₁₃ berücksichtigen diesen Konzentrationsbereich und liefern damit sowohl einen Beitrag zu seinem Auftreten in natürlichen Gewässern (Furrer et al. 1992a,b; Gensemer und Playle 1999; Gerard et al. 2001) als auch zur Präzipitation von Aluminiumverbindungen in Gewässern unter dem Einfluss der Versauerung (Ulrich und Pöhtig 2000a; Furrer et al. 2002) sowie zur Frage der Phytotoxizität des Al₁₃-Kations, die in der Literatur kontrovers diskutiert wird (Parker et al. 1988, 1989; Wagatsuma und Kaneko 1987; Comin et al. 1999; Gerard et al. 2001; Kopittke et al. 2005).

Das Auftreten von Al₁₃ in der Umwelt hängt neben der hier untersuchten Aluminiumkonzentration und Alterung von einer Vielzahl von weiteren Faktoren ab, wie zum Beispiel dem Einfluss von Huminsäuren (Yamaguchi et al. 2004), der Anwesenheit von Polyphenolen im Erdreich (Krishnamurti et al. 2004), der Reaktion mit organischen Liganden (Kerven et al. 1995a), der Anwesenheit von Phosphat- und Sulfatanionen (Ulrich und Pöhtig 2000a,b; Bertram et al. 1997; Kerven et al. 1995b) oder dem Einfluss von Silicium (Chappell und Birchall 1988; Larsen et al. 1995).

Bei der Diskussion um die Rolle des Al₁₃ in der Umwelt wird oft der Nachweis von tetraedrisch koordiniertem Aluminium mittels ²⁷Al-NMR-Spektroskopie oder Infrarotspektrometrie für dessen Vorhandensein als ausreichend betrachtet. Dies kann aber zu Fehlinterpretationen führen, da der Nachweis von tetraedrisch koordiniertem Aluminium nicht allein für das Vorhandensein von Al₁₃ ausreicht, denn auch polymere Aluminiumspezies können tetraedrisch koordiniertes Aluminium enthalten. Al₁₃ und Al_{poly} können aber anhand von jeweils charakteristischen NMR-Signalen bzw. IR-Absorptionsfrequenzen eindeutig voneinander unterschieden werden (Akitt und Mann 1981; Bertram et al. 1985).

Danksagung Mein allerherzlichster Dank gilt Frau Bärbel Sonntag, die bei der Durchführung der kinetischen Messungen mit der Ferron-Methode sehr großes Engagement und unermüdlichen Fleiß gezeigt hat.

Literatur

- Akitt JW, Mann BE (1981) ²⁷Al NMR Spectroscopy at 104.2 MHz. *J Magnet Res* 44:584–589
- Bertram R, Gessner W, Müller D, Görz H, Schönherr S (1985) Zur Art der Al-Kationen in hochbasischen, hochkonzentrierten Aluminiumchloridlösungen. *Z Anorg Allg Chem* 525:14–22
- Bertram R, Gessner W, Müller D, Danner M (1994) Charakterisierung von Al(III)-Spezies in basischen Aluminiumchlorid-Flockungsmitteln mittels Ferronreaktion bzw. ²⁷Al-Kernresonanzspektroskopie. *Acta hydrochim hydrobiol* 22:265–269

- Bertram R, Stieber E, Gessner W (1996) Toxizität von Aluminium-Spezies in protolysierten Aluminiumchloridlösungen. Verhältnisse unter biologisch relevanten Konzentrationen. *Z Umweltchem Ökotox* 8:78–82
- Bertram R, Müller D, Seefeld V, Gessner W (1997) Charakterisierung von Al(III)-Spezies in sulfathaltigen basischen Aluminiumchlorid-Flockungsmitteln. *Wasser* 89:25–36
- Bourrie G (1990) Consequences de l'existence de complexes polynucleaires de Al(III) sur la stabilité des minéraux alumineux: une re-consideration du système gibbsite-kaolinite-quartz. *Comp Rend Acad Sci Paris* 310:765–770
- Bourrie G, Grimaldi C, Regard A (1989) Monomeric versus mixed monomeric-polymeric models for aqueous aluminium species: constraints from low-temperature natural waters in equilibrium with gibbsite under temperate and tropical climate. *Chem Geol* 76:403–417
- Chappell JS, Birchall JD (1988) Aspects of the interaction of silicic acid with aluminium in dilute solution and its biological significance. *Inorg Chim Acta* 153:1–4
- Comin JJ, Barloy J, Bourrie G, Trolard F (1999) Differential effects of monomeric and polymeric aluminium on the root growth and on the biomass production of root and shoot of corn in solution culture. *Europ J Agronom* 11:115–122
- Fedotov MA, Krivoruchko OP, Buyanov RA (1977) Variation of the composition of the polymerization products of Al(III) aquo ions with the initial solution concentration. *Bull Acad Sci USSR, Div Chem Sci* 26:2021–2024
- Feng C, Shi B, Wang D, Li G, Tang H (2006) Characteristics of simplified ferron colorimetric solution and its application in hydroxy-aluminum speciation. *Colloids Surf A* 287:203–211
- Furrer G, Trusch B, Müller C (1992a) The formation of polynuclear Al₁₃ under simulated natural conditions. *Geochim Cosmochim Acta* 56:3831–3838
- Furrer G, Ludwig C, Schindler PW (1992b) On the chemistry of Keggin Al₁₃ polymer. 1. Acid-Base properties. *J Colloid Interface Sci* 149:56–67
- Furrer G, Phillips BL, Ulrich KU, Pöthig R, Casey WH (2002) The origin of aluminum flocs in polluted streams. *Science* 297:2245–2247
- Gensemer RW, Playle RC (1999) The bioavailability and toxicity of aluminum in aquatic environments. *Crit Rev Environ Sci Technol* 29:315–450
- Gerard F, Boudot JP, Ranger J (2001) Consideration on the occurrence of the Al₁₃ polycation in natural soil solutions and surface waters. *Appl Geochem* 16:513–529
- Johansson G (1960) On the crystal structures of some basic aluminium salts. *Acta Chem Scand* 14:771–773
- Kerven GL, Larsen PL, Bell LC, Edwards DG (1995a) Quantitative ²⁷Al NMR spectroscopic studies of Al (III) complexes with organic acid ligands and their comparison with GEOCHEM predicted values. *Plant Soil* 171:35–39
- Kerven GL, Larsen PL, Blamey FPC (1995b) Detrimental sulphate effects on formation of Al-13 tridecameric polycation in synthetic soil solutions. *Soil Sci Soc Am J* 59:765–771
- Kopittke PM, Menzies NW, Blamey FPC (2005) Rhizotoxicity of aluminate and polycationic aluminium at high pH. *Plant Soil* 266:177–186
- Krishnamurti GSR, Wang MK, Huang PM (2004) Effects of Pyrogallol on Al₁₃ tridecamer formation and humification. *Clays Clay Miner* 52:734–741
- Larsen PL, Kerven GL, Bell LC, Edwards DG (1995) Effects of silicic acid on the chemistry of monomeric and polymeric (Al₁₃) aluminium species in solutions. In: Date RA (Hrsg) *Plant Soil Interactions at Low pH*. Kluwer Academic Publishers, S 617–621
- Parker DR, Kinraide TB, Zelazny LW (1988) Aluminum speciation and phytotoxicity in dilute hydroxy-aluminum solutions. *Soil Sci Soc Am J* 52:438–444
- Parker DR, Kinraide TB, Zelazny LW (1989) On the phytotoxicity of polynuclear hydroxo-aluminum complexes. *Soil Sci Soc Am J* 53:789–796
- Schönherr S, Görz H, Müller D, Gessner W (1981) Darstellung und Charakterisierung eines wasserlöslichen Al₁₃O₄₀-Chlorides. *Z Anorg Allg Chem* 476:188–194
- Ulrich KU, Pöthig R (2000a) Präzipitation von Aluminium und Phosphat in Gewässern unter dem Einfluss von Versauerung. *Acta Hydrochim Hydrobiol* 28:313–322
- Ulrich KU, Pöthig R (2000b) Evidence for aluminium precipitation and phosphorous inactivation in acidified watershed-reservoir ecosystems. *Silva Gabreta* 4:185–198
- Wagatsuma T, Kaneko K (1987) High toxicity of hydroxyaluminum polymer ions to plant roots. *Soil Sci Plant Nutr* 33:57–67
- Yamaguchi N, Hiradater S, Mizoguchi M, Miyazaki T (2004) Disappearance of aluminum tridecamer from hydroxyaluminum solution in the presence of humic acid. *Soil Sci Soc Am J* 68:1838–1843