

## 4. Intrasphärische und extrasphärische Komplexe<sup>1)</sup> mit Phosphatliganden

### Infrarotspektren von Phosphatkomplexen in wässriger Lösung [1]

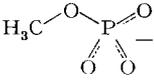
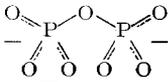
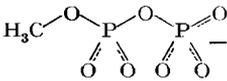
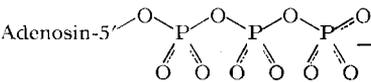
von **H. Brintzinger**

(29. X. 64)

**1. Problem.** – Bei Untersuchungen über Zusammenhänge zwischen Struktur und Reaktivität von Metallionen-Phosphat-Komplexen [2] [3] ergab sich die Notwendigkeit, die schon länger hängige Frage abzuklären, ob solche Komplexe in wässriger Lösung als intrasphärische oder als extrasphärische Komplexe<sup>1)</sup> vorliegen [4]. Um diese Frage zu entscheiden, wurde das Verhalten der Ligandabsorptionen im infraroten Spektralgebiet von 900–1300  $\text{cm}^{-1}$  bei der Komplexbildung in wässriger Lösung untersucht. Veränderungen der Ligandabsorptionen erlauben, wie im folgenden gezeigt werden soll, die in wässriger Lösung auftretenden Komplexstrukturen zu identifizieren.

Unser Interesse richtet sich hierbei namentlich auf das Koordinationsverhalten der  $-\text{PO}_3^{2-}$ -Gruppe in den Polyphosphat- und Phosphatester-Liganden 1–4 (Tab. 1).

Tabelle 1. *Untersuchte Phosphatliganden*

1	Methylphosphat ( $\text{MP}^{2-}$ )	
2	Diphosphat ( $\text{DP}^{4-}$ )	
3	Methyldiphosphat ( $\text{MDP}^{3-}$ )	
4	Adenosintri-phosphat ( $\text{ATP}^{4-}$ )	

**2. Methodik.** – 2.1. *Reagenzien.*  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  und Metallchloride: E. MERCK A.G., Darmstadt;  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{ATP}$ : SIGMA Co., St. Louis, USA;  $\text{Na}_2\text{CH}_3\text{PO}_4$  und  $\text{Na}_3\text{CH}_3\text{P}_2\text{O}_7$ : Methylierung von  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  bzw.  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  in konzentrierter wässriger Lösung mit 1,5fachem Überschuss an Dimethylsulfat. Das in kaltem Wasser gut lösliche Barium-monomethylphosphat fällt beim Erwärmen aus [5] und erlaubt so die Abtrennung von unumgesetztem Phosphat und von Dimethylphosphat. Anschliessend Überführung ins Natriumsalz durch Ionenaustausch. Monomethyldiphosphat

<sup>1)</sup> Das Begriffspaar «intrasphärisch» und «extrasphärisch» soll entsprechend dem englischen «inner sphere» bzw. «outer sphere» benützt werden zur Unterscheidung zwischen Komplexen, in denen wenigstens ein Ligandatome in der ersten Koordinationssphäre des Zentral-Ions gebunden ist, und solchen, in denen der Ligand mit dem vollständig hydratisierten Zentral-Ion in Kontakt steht (vgl. auch F. HEIN, *Chemische Koordinationslehre*, Zürich 1950, S. 12).

wird durch mehrmaliges Chromatographieren an einer Anionenaustauschersäule gereinigt (Amberlite IRA 400, 100–325 mesh;  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -Gradient) und anschliessend ins Natriumsalz überführt. Analysenresultate der Bariumsalze:

$\text{BaCH}_3\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Ber. $(\text{O})\text{CH}_3$	5,66%	Gef.	5,74%
$\text{Ba}_3(\text{CH}_3\text{P}_2\text{O}_7)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	„ „	3,56%	„	3,40%

2.2. *Infrarotspektren.* Die 1:1-Komplexe der Liganden 3 und 4 werden durch Zusatz äquivalenter Mengen an Metallchlorid zu 0,2M-Lösungen der Liganden ausgebildet; bei Methylphosphat (0,1M) ist Zusatz von Metallionen-Überschuss zur vollständigen Ausbildung der 1:1-Komplexe notwendig. Mit Diphosphat können aus Löslichkeitsgründen nur die 1:2-Komplexe untersucht werden, die durch Zusatz der halben äquivalenten Mengen an Metallchlorid in 0,1M Diphosphatlösung entstehen. – Die Spektren dieser Lösungen werden in IRTRAN-Zellen mit  $27 \mu$  Schichtdicke mit einem BECKMAN-Spektrophotometer IR 8 gegen Wasser als Vergleich gemessen, wobei zur Kompensation der Lichtverluste der Spalt des Messgerätes auf ca. 1,0 mm erweitert wird.

3. *Ergebnisse.* – 3.1. *Spektren der freien Liganden.* Die Absorptionsbanden der Liganden 1–4 (Fig. 1) lassen sich den Strukturelementen der Ligandmolekeln folgendermassen zuordnen:

a) Die Absorption mit der höchsten Frequenz ( $1190\text{--}1215 \text{ cm}^{-1}$ ) tritt nur in Liganden mit  $=\text{PO}_2^-$ -Gruppen auf; sie entspricht der antisymmetrischen Valenzschwingung dieser Gruppen [6] [7].

b) Symmetrische Valenzschwingungen der  $=\text{PO}_2^-$ -Gruppen sind durch die absorptionsintensiveren antisymmetrischen  $-\text{PO}_3^{2-}$ -Valenzschwingungen (c) verdeckt.

c) Die starke Absorption bei ca.  $1100 \text{ cm}^{-1}$  entspricht der antisymmetrischen Valenzschwingung der  $-\text{PO}_3^{2-}$ -Gruppe [6]–[8]. In einer  $-\text{PO}_3^{2-}$ -Gruppe mit dreizähliger Axialsymmetrie wäre der Übergang zweifach entartet; die Störung der  $C_{3v}$ -Symmetrie durch den Substituenten am vierten Phosphatsauerstoff ruft eine geringe Aufspaltung der beiden Übergänge und damit die verbreiterte Struktur dieser Absorptionsbande hervor. Bei stärkerer Störung der  $C_{3v}$ -Symmetrie (s. Abschnitt 3.2 und 3.3) lässt sich eine weitergehende Aufspaltung dieser Bande beobachten.

d) Die symmetrische Valenzschwingung (Pulsation) der  $-\text{PO}_3^{2-}$ -Gruppe ist im Diphosphat als schwache Absorption bei  $1015 \text{ cm}^{-1}$  zu beobachten [8]. In anderen Liganden wird diese Vibration jedoch mit P–O–C-Schwingungen [9] [10] und mit höhergelegenen Komponenten von P–O–P-Kettenschwingungen [6] energiegleich, so dass die Banden um  $1000 \text{ cm}^{-1}$  im allgemeinen nicht mehr bestimmten Strukturelementen zugeordnet werden können.

e) In Liganden mit zwei Phosphatgruppen tritt bei  $915\text{--}980 \text{ cm}^{-1}$  die antisymmetrische P–O–P-Valenzschwingung auf [6] [8] [9] [11]. Ihre Frequenz ist höher, wenn relativ elektrophile  $=\text{PO}_2^-$ -Gruppen an der P–O–P-Brücke beteiligt sind, als wenn diese weniger elektrophile  $-\text{PO}_3^{2-}$ -Gruppen verbindet (vgl. auch Fig. 2). Offenbar hängt die Bindungsordnung der  $\pi_{dp}$ -Bindung zwischen Phosphor und Brückensauerstoff stark von der Elektronegativität des ersteren ab. Liganden mit mehr als zwei Phosphatgruppen zeigen P–O–P-Kettenschwingungen mit mehreren Komponenten [6].

3.2. *Spektren der protonierten Liganden.* Anlagerung eines Protons an die terminale  $-\text{PO}_3^{2-}$ -Gruppe der Liganden 1–4 bewirkt, dass die antisymmetrische  $-\text{PO}_3^{2-}$ -Valenzschwingung aus den Spektren verschwindet (Fig. 2); an ihrer Stelle erscheinen symmetrische  $=\text{PO}_2^-$ -Schwingungen bei ca.  $1100 \text{ cm}^{-1}$  und etwas verbreiterte antisymmetrische  $=\text{PO}_2^-$ -Schwingungen bei ca.  $1200 \text{ cm}^{-1}$ . Wird durch Protonierung die

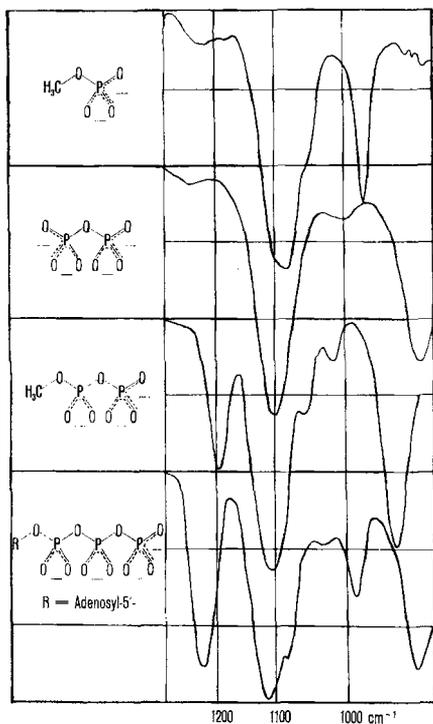


Fig. 1. Spektren der freien Liganden

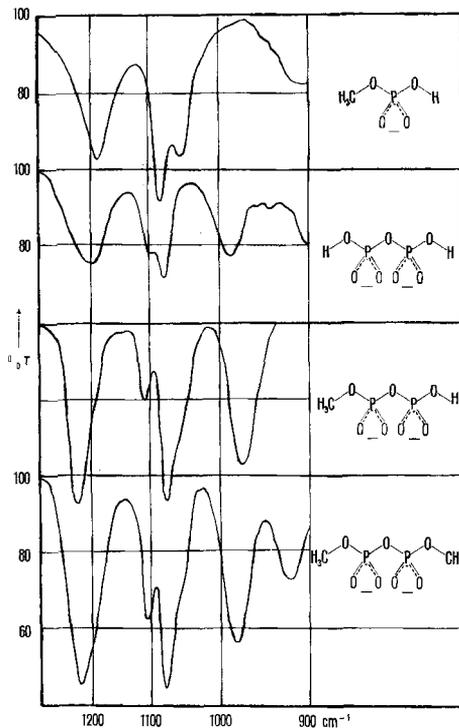


Fig. 2. Spektren protonierter Liganden

Bindungsordnung einer der drei P-O-Bindungen ungleich derjenigen der anderen beiden P-O-Bindungen, so rücken die beiden Komponenten der antisymmetrischen  $-\text{PO}_3^{2-}$ -Schwingung auseinander;  $\nu_{\text{as}} || -\text{PO}_3$  geht schliesslich in die symmetrische,  $\nu_{\text{as}} \perp -\text{PO}_3$  in die antisymmetrische  $=\text{PO}_2$ -Schwingung über.

Wie Fig. 2 zeigt, sind die Spektren von Dihydrogendiphosphat, Hydrogen-methyl-diphosphat und Dimethyldiphosphat praktisch identisch. Die beiden Komponenten der antisymmetrischen  $-\text{PO}_3^{2-}$ -Schwingung – die antisymmetrischen und die über P-O-P-Schwingungen gekoppelten symmetrischen  $=\text{PO}_2$ -Schwingungen – sind in allen drei Spektren um  $130 \text{ cm}^{-1}$  getrennt. Die Protonierung eines Sauerstoffatoms der  $-\text{PO}_3^{2-}$ -Gruppe ruft also praktisch die gleiche Veränderung der Bindungsordnungen in dieser Gruppe hervor wie die Überführung in den entsprechenden Alkylester. Mit dieser Wirkung einer Protonenanlagerung ist im folgenden der Einfluss einer Metallionen-Koordination auf die Bindungsordnungen und damit auf das Spektrum der  $-\text{PO}_3^{2-}$ -Gruppe zu vergleichen.

3.3. *Spektren der Metallionenkomplexe* (Fig. 3–6). Auffallendste Veränderung der Ligandspektren bei der Komplexbildung ist die Aufspaltung der antisymmetrischen  $-\text{PO}_3^{2-}$ -Schwingung in allen untersuchten  $\text{Cu}^{2+}$ - und  $\text{Zn}^{2+}$ -Komplexen: Die Hauptbande bei  $1100 \text{ cm}^{-1}$  ist erniedrigt, eine zweite Teilbande findet sich bei ca.  $1140 \text{ cm}^{-1}$ . In den Komplexen der anderen Metallionen ist eine derartige Aufspaltung nicht zu beobachten, jedoch ist auch hier stets die Hauptbande bei  $1100 \text{ cm}^{-1}$  erniedrigt, die Ab-

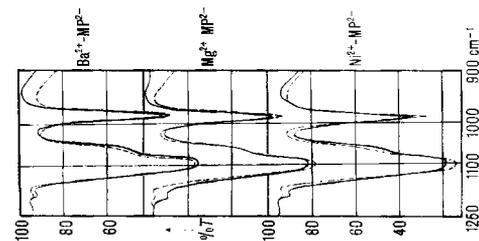


Fig. 3

Fig. 3. Spektren von Methylphosphatkomplexen (0,1M)

Fig. 4. Spektren von Diphosphatkomplexen (0,05M)

Fig. 5. Spektren von Methyl-diphosphatkomplexen (0,2M)

Fig. 6. Spektren von Adenosin-5'-triphosphatkomplexen (0,2M)

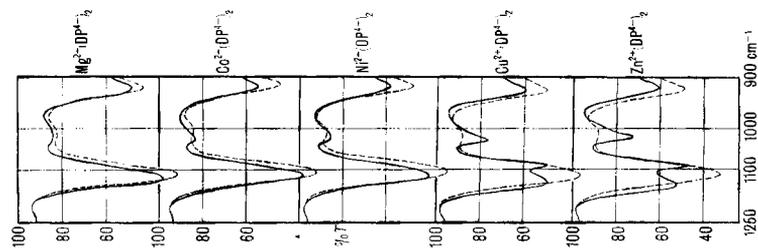


Fig. 4

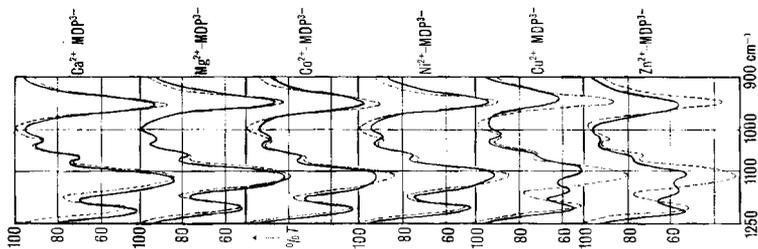


Fig. 5

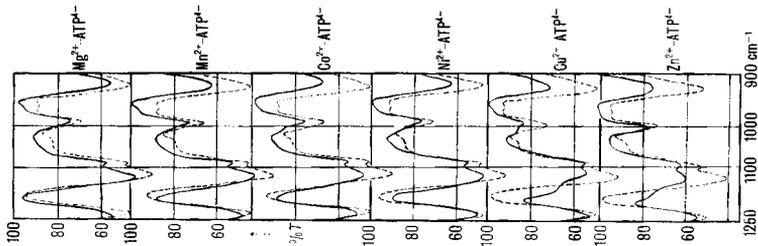


Fig. 6

sorptionsintensität bei ca.  $1150\text{ cm}^{-1}$  erhöht. Dieses Verhalten tritt bei den *d*-Metallionen  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  und  $\text{Ni}^{2+}$  stärker in Erscheinung als bei den Erdalkalien, und bei höhergeladenen Liganden stärker als bei solchen mit niedriger Ladung.

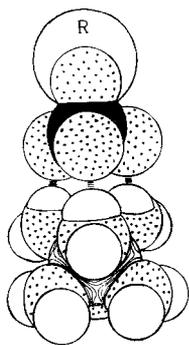
Parallel zur Erniedrigung der Absorption bei  $1100\text{ cm}^{-1}$  geht eine Abnahme der Extinktion der P–O–P-Absorption, während antisymmetrische  $-\text{PO}_2^-$ -Schwingungen durch Komplexbildung nur geringfügig verändert werden.

In den  $\text{Cu}^{2+}$ - und  $\text{Zn}^{2+}$ -Komplexen von Diphosphat fällt schliesslich – neben der Aufspaltung der antisymmetrischen  $-\text{PO}_3^{2-}$ -Schwingung – eine Vervielfachung der Absorptionsintensität der symmetrischen  $-\text{PO}_3^{2-}$ -Valenzschwingung bei  $1015\text{ cm}^{-1}$  auf.

**4. Diskussion.** – Die in den wässrigen Lösungen auftretenden Komplexpartikeln können wir in bezug auf das Koordinationsverhalten der  $-\text{PO}_3^{2-}$ -Gruppe einteilen in

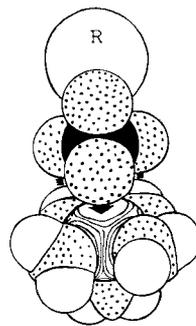
a) «extrasphärische» Komplexe, in welchen die  $-\text{PO}_3^{2-}$ -Gruppe mit dem hydratisierten Metallion – z. B. über dessen Oktaederfläche – in Kontakt steht (I), und

b) «intrasphärische» Komplexe, in denen ein Phosphatsauerstoff ein Hydratwasser aus der Koordinationssphäre des Metallions verdrängt hat (II).



I

«extrasphärischer» Komplex



II

«intrasphärischer» Komplex

(weiss: H; gepunktet: O; schwarz: P; mit Konturlinien:  $\text{Me}^{2+}$ ;  $\equiv$ : H-Brücken;  $\blacktriangledown$ : koordinative Bindung)

In der «intrasphärischen» Anordnung II ist die  $C_{3v}$ -Symmetrie der  $-\text{PO}_3^{2-}$ -Gruppe in ähnlicher Weise gestört wie bei der Protonierung; eine Aufspaltung der antisymmetrischen  $-\text{PO}_3^{2-}$ -Valenzschwingungen, wie sie in den Phosphatkomplexen von  $\text{Cu}^{2+}$  und  $\text{Zn}^{2+}$  beobachtet wird, muss also auf das Vorliegen von intrasphärischen Komplexen II zurückgehen.

Die beiden Schwingungskomponenten sind in den  $\text{Cu}^{2+}$ - und  $\text{Zn}^{2+}$ -Komplexen jeweils um  $50\text{--}60\text{ cm}^{-1}$  getrennt. Die Überführung der drei gleichwertigen P–O-Bindungen (Bindungsordnung ca. 1,6 [12]) in zwei P–O-Bindungen mit etwas höherer Bindungsordnung – etwa 1,7 – und eine P–OR-Bindung der Ordnung  $\sim 1,3$  [12] durch Protonierung oder Alkylierung manifestiert sich im Spektrum durch eine Aufspaltung von  $\nu_{\text{as}} \parallel -\text{PO}_3$  und  $\nu_{\text{as}} \perp -\text{PO}_3$  um ca.  $130\text{ cm}^{-1}$  (Abschnitt 3.2). Betrachten wir die Aufspaltung als ein Mass für die Verschiedenheit der drei Bindungsordnungen in der  $-\text{PO}_3^{2-}$ -Gruppe, so würde der Aufspaltung von  $50\text{--}60\text{ cm}^{-1}$  in den

$\text{Cu}^{2+}$ - und  $\text{Zn}^{2+}$ -Komplexen ein Unterschied von ca. 0,2 in den  $\pi$ -Bindungsordnungen der freien und der koordinierten P-O-Gruppierungen entsprechen.

Eine solche Veränderung der  $\pi$ -Bindungsordnungen durch die polarisierende Wirkung eines zweiwertigen Metallions würde bedeuten, dass quer zur dreizähligen Achse der  $-\text{PO}_3^{2-}$ -Gruppe ein beträchtliches Dipolmoment induziert ist. Das Vorhandensein eines solchen Dipolmoments lässt sich nun in Fig. 4 tatsächlich erkennen: Die im freien Diphosphat fast völlig symmetrieverbotene Pulsationsschwingung [8] der  $-\text{PO}_3^{2-}$ -Gruppen bei  $1015\text{ cm}^{-1}$  ist in den  $\text{Cu}^{2+}$ - und  $\text{Zn}^{2+}$ -Komplexen mit einer so grossen Dipoländerung verknüpft, dass ihre Intensität derjenigen der antisymmetrischen Valenzschwingung fast gleichkommt.

Für die weitere Diskussion ist es entscheidend, welches spektrale Verhalten für intrasphärische Phosphatkomplexe anderer zweiwertiger Metallionen als  $\text{Cu}^{2+}$  und  $\text{Zn}^{2+}$  zu erwarten ist. STEGER & SCHMIDT [13] konnten kürzlich zeigen, dass in isomorphen Phosphatfestkörpern die Aufspaltung degenerierter Schwingungen praktisch nicht von der Art des Kations abhängt. Den gleichen Befund sehen wir an Festkörpern des Methylphosphats:  $\text{MnMP}$  und  $\text{ZnMP}$  zeigen in fester Phase praktische identische Spektren (Fig. 7). Gleichartige Wirkung verschiedener Metallionen ist zu erwarten, wenn in erster Linie Veränderungen von  $\pi$ -Bindungsordnungen spektral in Erscheinung treten: Auch bei aromatischen  $\pi$ -Systemen zeigt sich, dass die Polarisierung zumindest einigermaßen «harter»  $\pi$ -Systeme weitgehend elektrostatischer Natur und damit Metallionen-unspezifisch ist [14].

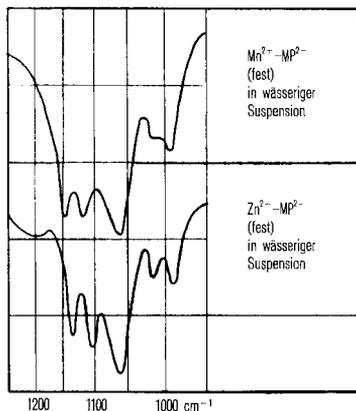


Fig. 7. Aufspaltung von  $\nu_{\text{as}}-\text{PO}_3$  in Festkörpern von  $\text{Mn}^{2+}$ - und  $\text{Zn}^{2+}$ -Methylphosphat

Dass in den Phosphatkomplexen der anderen untersuchten Metallionen nicht dieselbe Aufspaltung der antisymmetrischen  $-\text{PO}_3^{2-}$ -Schwingung zu beobachten ist wie in den  $\text{Cu}^{2+}$ - und  $\text{Zn}^{2+}$ -Komplexen, muss mithin seine Ursache darin haben, dass jene Metallionen mit den untersuchten Liganden vorwiegend Komplexe vom extrasphärischen Typ I bilden. Für diesen Befund lassen sich eine Reihe weiterer Belege anführen:

Bei der Ausbildung der MP- und ATP-Komplexe der Metallionen  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  und  $\text{Ni}^{2+}$  bleibt das Ligandenfeld des hydratisierten Metallions unverändert, wie aus dem fehlenden Gang der Stabilitätskonstanten (Tab. 2; [4]) und aus einer unveränderten Lage der  $d-d^*$ -Übergänge hervorgeht.

Die Komplexbildungsentropien der  $MP^{2-}$ -Komplexe von  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$  und  $Ni^{2+}$  sind mit denen der entsprechenden Sulfat-Komplexe [15] – für die das Vorliegen der extrasphärischen Struktur sichergestellt ist [16] – innerhalb der Messgenauigkeit identisch (Tab. 2); für  $Zn^{2+}$  hingegen wird im Methylphosphatkomplex – offenbar durch den Austritt einer Hydratwassermolekel – die Komplexbildungsentropie um ca. 4 Entropieeinheiten höher als im Sulfatkomplex.

Tabelle 2. *Komplexbildungsentropien*

	$Ca^{2+}$	$Mg^{2+}$	$Mn^{2+}$	$Co^{2+}$	$Ni^{2+}$	$Zn^{2+}$
$\log K_{MeMP}^{Me}$ 20° ( $I = 0,1$ )	1,49	1,57	2,19	2,00	1,91	2,16
$\log K_{MeMP}^{Me}$ 65° ( $I = 0,1$ )	1,74	2,09	2,55	2,28	2,28	2,67
$\Delta S(MeMP)$ (cal/Mol.grad)	16	25	22	18	22	28
$\Delta S(MeSO_4)$ (cal/Mol.grad) nach [15]	16	26	23	17	22	24

Die Extinktionsabnahme bei ca.  $1100\text{ cm}^{-1}$  und ihr Anwachsen bei ca.  $1150\text{ cm}^{-1}$  in den Spektren der Phosphatkomplexe von  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$  und  $Ni^{2+}$  lässt sich als eine Superposition von unveränderter und aufgespaltener  $\nu\text{-PO}_3$ -Absorption interpretieren. Dies würde bedeuten, dass auch in den Lösungen dieser Komplexe ein messbarer Gleichgewichtsanteil der Komplexpartikeln in der intrasphärischen Struktur II vorliegt. Aus den Extinktionsveränderungen bei  $1100\text{ cm}^{-1}$  würden sich so in den Lösungen der Phosphatkomplexe der obengenannten Metallionen Gleichgewichtsanteile der intrasphärischen Komplexe in der Größenordnung von 20–40% ergeben.

Zusammenfassend lässt sich sagen: Ein Charakteristikum der Metallionen-Phosphatkomplexe ist offenbar die Labilität ihrer Struktur. Die mit der Umwandlung  $I \rightleftharpoons II$  verbundenen Energieänderungen kompensieren sich weitgehend, so dass Änderungen der Struktur oder Acidität des hydratisierten Metallions oder der Ladung des Restes R in  $R\text{-O-PO}_3^{2-}$  dieses Gleichgewicht relativ leicht nach der einen oder anderen Seite verschieben. Auf die Bedeutung der verschiedenen Koordinationsstrukturen für Mechanismen der Metallionenkatalyse bei enzymatischen und nicht-enzymatischen Reaktionen von Polyphosphatestern wurde bereits in früheren Arbeiten hingewiesen [1] [3].

Den Herren Professoren H. ERLNMEYER und H. LABHART danke ich für fördernde und klärende Diskussionen. Analysen wurden dankenswerterweise vom Mikroanalytischen Labor der CIBA AG (Dr. W. PADOWETZ) ausgeführt. Fr. M. DÜRSTELER und Fr. M. SILBER danke ich für ihre zuverlässige Mitarbeit bei der experimentellen Durchführung der Untersuchung.

Für unsere Arbeiten standen Mittel des SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS ZUR FÖRDERUNG DER WISSENSCHAFTLICHEN FORSCHUNG zur Verfügung; für diese Unterstützung sei auch an dieser Stelle bestens gedankt.

## SUMMARY

The structures of complexes with ligands containing the  $\text{-PO}_3^{2-}$  group – mono-methyl phosphate, diphosphate, monomethyl diphosphate and adenosine-5'-triphosphate – have been studied by infrared absorption measurements in aqueous solution.

By their effectiveness in inducing pronounced asymmetry within the  $-\text{PO}_3^{2-}$  group.  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Zn}^{2+}$  are shown to form inner sphere complexes with these ligands. In complexes of alkaline earth ions and of the 3d-metal ions  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  and  $\text{Ni}^{2+}$ , the ligand absorptions are only slightly perturbed. This is taken as evidence for the predominance of outer sphere structures in solutions of these complexes.

Institut für Anorganische Chemie der Universität Basel

#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] Auszug aus der Habilitationsschrift H. BRINTZINGER, Basel 1964; vorl. Mitt.: *Biochim. biophysica Acta* **77**, 343 (1963).
- [2] M. TETAS & J. M. LÖWENSTEIN, *Biochemistry* **2**, 350 (1963).
- [3] P. W. SCHNEIDER & H. BRINTZINGER, *Helv.* **47**, 1717 (1964).
- [4] H. BRINTZINGER, *Helv.* **44**, 935 (1961).
- [5] M. O. BAILLY, *Bull. Soc. chim. France* [4] **25**, 240 (1919).
- [6] W. BUES & H. W. GEHRKE, *Z. anorg. allg. Chem.* **288**, 291 (1956).
- [7] M. TSUBOI, *Proc. Roy. Soc. [A]* **239**, 446 (1957); *J. Amer. chem. Soc.* **79**, 1351 (1957).
- [8] A. SIMON & H. RICHTER, *Z. anorg. allg. Chem.* **307**, 154 (1959).
- [9] E. D. BERGMAN, U. Z. LITTAUER & S. PINCHAS, *J. chem. Soc.* **1952**, 847.
- [10] L. J. BELLAMY & L. BEECHER, *J. chem. Soc.* **1952**, 1701.
- [11] D. E. C. CORBRIDGE & E. J. LOWE, *J. chem. Soc.* **1954**, 493.
- [12] E. A. ROBINSON, *Canad. J. Chemistry* **41**, 3021 (1963).
- [13] E. STEGER & W. SCHMIDT, *Ber. Bunsengesellschaft f. physikal. Chem.* **68**, 102 (1964).
- [14] H. L. SCHLÄFER & E. KÖNIG, *Z. physikal. Chem. [NF]* **30**, 145 (1962).
- [15] R. P. BELL & J. H. B. GEORGE, *Trans. Farad. Soc.* **49**, 619 (1953); V. S. K. NAIR & G. H. NANCOLLAS, *J. chem. Soc.* **1958**, 3706; **1959**, 3934.
- [16] J. M. SMITHSON & R. J. P. WILLIAMS, *J. chem. Soc.* **1958**, 457; M. EIGEN & K. TAMM, *Z. Elektrochem.* **66**, 107 (1962); S. FRONAEUS & R. LARSSON, *Proc. 8th Intern. Conference on Coordination Chemistry 1964*, p. 383; R. A. PLANE, *ibid.*, p. 17.

## 5. Temperaturabhängigkeit des Potentials von Glaselektroden-Messketten Einfaches Hochtemperatur-Ableitsystem [1]

von J. T. Clerc, Z. Štefanac und W. Simon

(10. XI. 64)

Die Abhängigkeit der Potentialdifferenz  $E(T)$  in Funktion der Temperatur für Glaselektroden-Messketten zur pH-Messung ist gegeben durch:

$$E(T) = E_0(T) + \left(2,303 \cdot \frac{RT}{F}\right) \log a_{\text{H}_3\text{O}^+} = E_0(T) - K(T) \cdot \text{pH}, \quad (1)$$

wobei  $E_0(T)$  eine von der Temperatur abhängige Spannungsdifferenz ist [1]–[3]. Nach (1) besteht bei konstanter Temperatur eine lineare Beziehung zwischen der EMK  $E(T)$  der Messkette und dem pH-Wert des Messgutes (vgl. Fig. 1). Die zwei verschiedenen Temperaturen entsprechenden Geraden (Isothermen) haben einen Punkt, den Isothermenschnittpunkt, gemeinsam. Einen messtechnisch wünschenswerten Spezialfall stellen Glaselektroden-Messketten dar, bei denen sich sämtliche Isothermen im selben