

Diss. ETH 5842

Die Bedeutung von Komplexbildungs- und Extraktionsgleichgewichten für die Alkali- und Erdalkalimetallionen-selektivität von Flüssigmembranelektroden beruhend auf azyklischen, ungeladenen Liganden

ABHANDLUNG

zur Erlangung
des Titels eines Doktors der technischen Wissenschaften
der
EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE
ZÜRICH

vorgelegt von
NORBERT NICOLAS LEON KIRSCH
dipl. Chem. ETH
geboren am 30. April 1949
luxemburgischer Staatsangehöriger

Angenommen auf Antrag von
Prof. Dr. W. Simon, Referent
Prof. Dr. W. Schneider, Korreferent

Juris Druck + Verlag Zürich
1976

ZUSAMMENFASSUNG

Die Selektivitätstheorie von Flüssigmembranelektroden beruhend auf ungeladenen Liganden für IA und IIA Kationen wird diskutiert. Es wird eine Zusammenstellung über die bislang kaum verwendeten bzw. bekannten Gleichungen für die Selektivitätsfaktoren von Flüssigmembranen gegeben, in denen beliebige 1 : n-Komplexe ($n=1, 2 \dots$) vorkommen können.

Zwecks experimenteller Überprüfung der Selektivitätstheorie derartiger Systeme werden unter den zahlreichen, in unserem Laboratorium hergestellten, azyklischen, neutralen Liganden drei Vertreter ausgewählt, welche sich als Komponenten für Sensoren für Barium (Verbindung I), Calcium (Verbindung II) und Lithium (Verbindung III) bewährten: N,N,N',N'-Tetraphenyl-3,6-dioxaoctandiamid (I), (-)-(R,R)-N,N'-Di[(11-äthoxycarbonyl)undecyl]-N,N',4,5-tetramethyl-3,6-dioxaoctandiamid (II), N,N'-Dihexyl-N,N',5,5-tetramethyl-3,7-dioxanonandiamid (III).

Es werden verschiedene Aspekte der Wasserlöslichkeit und der Verteilungskoeffizienten dieser Liganden diskutiert. Ihre extrem schwache Komplexbildung mit IA und IIA Kationen in Wasser wird mit Hilfe der Löslichkeitsmethode aufgezeigt.

Für die Untersuchung der Komplexbildung in Äthanol wird die differenzielle Dampfdruckosmometrie, eine neue, die Aufnahme von Bjerrum'schen Bildungskurven ermöglichende Messmethodik ausführlich beschrieben. Die unter Einsatz dieser Technik eindeutig bewiesene Entstehung von 1 : 2-Komplexen sowie die im Gegensatz zur potentiometrischen Selektivität stehende, einheitliche Bevorzugung von Strontium und Barium durch die oben erwähnten Liganden wird diskutiert.

Die Isolierung und Charakterisierung kristalliner Komplexsalze von I mit Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Sr^{2+} und Ba^{2+} werden kurz beschrieben. Die in KBr aufgenommenen IR-Spektren dieser Salze werden bezüglich dem Amidcarbonylschwingungsbereich mit jenen von II in Äthanol verglichen.

Die durch I, II und III bewirkte Extraktion von Alkali- und Erdalkalimetallpikraten in Methylenchlorid wird quantitativ untersucht, wobei keine Annahme über die Stöchiometrie der extrahierten Komplexsalze getroffen wird. Es werden erstmals Modelle für die Extraktion von zweifach geladenen Kationen mit ungeladenen Liganden auf ihre Gültigkeit geprüft. Die Schlussfolgerung über die im Vergleich zu den 1:2-Komplexen viel stärkere Ionenpaarbildung der 1:1-Komplexe wird anhand einfacher Leitfähigkeitsmessungen eindrücklich bestätigt. Die Implikationen der auffallend identischen Selektivität von I, II und III in der Extraktion von Pikratsalzen in Methylenchlorid und in Flüssigmembranelektroden werden aufgezeigt.