



Doctoral Thesis

Beitrag zur Ionenspezifität von stickstoffhaltigen Modellverbindungen als Komponenten für ionenselektive Flüssigmembranelektroden

Author(s):

Vašák, Milan

Publication Date:

1974

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-000147445> →

Rights / License:

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

Diss. Nr. 5122

**Beitrag zur Ionenspezifität von stickstoffhaltigen
Modellverbindungen als Komponenten
für ionenselektive Flüssigmembranelektroden**

ABHANDLUNG

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

vorgelegt von

MILAN VAŠÁK

Dipl. Chem., Karlsuniversität Prag

geboren am 16. Januar 1944

Tschechischer Staatsangehöriger

Angenommen auf Antrag von

Prof. Dr. W. Simon, Referent

Prof. Dr. N. Ibl, Korreferent

Juris Druck + Verlag Zürich

1974

8. Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde die Anionen- und Kationenspezifität von Flüssigmembranelektroden mit stickstoffhaltigen Modellverbindungen als Membrankomponente studiert.

Diese lassen sich einteilen in Liganden für Membranelektroden mit Kationen- und Anionenfunktion.

1. Anionenfunktion

Es wurden vorerst die Antibiotika der Prodigiosingruppe untersucht. Mit Hilfe von $^1\text{H-NMR}$ -Messungen war es möglich, das beobachtete elektromotorische Verhalten in Membranen auf die Protonierung dieser Antibiotika zurückzuführen. Die daraus resultierende starke pH-Abhängigkeit der Ergebnisse von EMK-Messungen macht die Verwendung solcher Liganden als anionenspezifische Komponenten in Sensoren ungeeignet.

Für das Studium der Anionenspezifität der Flüssigmembranelektroden wurde deshalb ein Ionentauscher mit einer einfachen Struktur gewählt, der diese pH-Abhängigkeit der EMK nicht ergeben sollte. Als solcher hat sich ein tetraalkyliertes Ammoniumsalz (Tetrahexylammoniumiodid (THAI)) als geeignet erwiesen. Die EMK-Messungen mit THAI in 1-Decanol sowie 2-Nitro-p-cymol als Membrankomponente haben bei gleicher Selektivitätssequenz: $\text{ClO}_4^- > \text{NO}_3^- > \text{I}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-}$ lediglich verschieden grosse Selektivitätskonstanten geliefert. Deshalb interessierte man sich für die Wechselwirkung zwischen dem lipidlöslichen Kation THA^+ und den verschiedenen Gegenionen. Aufgrund von dampfdruckosmotrischen Messungen konnte die Aggregatbildung von THAI in dem Flüssigmembranlösungsmittel 1-Decanol und in den untersuchten Nitroaromaten ausgeschlossen werden. Schliesslich gelang es, die Kontaktionenpaarbildung von THAI in den gleichen Lösungsmitteln mittels UV-spektroskopischen Untersuchungen ebenfalls auszuschliessen. Dadurch wird jede spezifische sterische Wechselwirkung zwischen dem Kation THA^+ und dem Gegenion unwahrscheinlich. Diese Tatsache und Angaben aus der Literatur legten nahe, die praktisch immer gleiche Selektivitätssequenz mit den freien Hydratationsenthalpien der Messionen zu korrelieren. Es sind schliesslich Modelle für anionenselektive Liganden vorgeschlagen worden, welche mögliche Aenderungen der angegebenen Selektivitätssequenz hervorrufen können.

2. Kationenfunktion

Im zweiten Teil der vorliegenden Arbeit wurde die Kationenspezifität von elektroneutralen, stickstoffhaltigen Modellverbindungen als Membrankomponente für Flüssigmembranelektroden im Hinblick auf die Schaffung von Sensoren für grosse Erdalkalitionen, wie z. B. Ba^{2+} und Ca^{2+} untersucht.

Zu diesem Zweck wurden vier offenkettige und drei zyklische Verbindungen hergestellt und als Liganden in Flüssigmembranelektroden eingesetzt. EMK-Messungen an Membranelektroden ergaben, dass Liganden mit der Teilstruktur $>N-CO-CH_2-O-$ zweiwertige gegenüber einwertigen Kationen bevorzugen. Die Grössenordnung der Komplexbildungskonstanten ist durch 1H -NMR-Spektroskopie ermittelt worden.

Von besonderem Interesse war ein Ligand (Ligand II), der als Membrankomponente in Sensoren in Gegenwart von Ba^{2+} zu negativer Steilheit der Elektrodenfunktion führen kann. Dies legt die Vermutung nahe, dass die Ba^{2+} -Ionen durch den Liganden sehr stark komplexiert werden, und demnach nur langsam austauschen. Der Bariumkomplex verhält sich dementsprechend als Anionentauscher, womit sich eine negative Steilheit der Elektrodenfunktion erklären liesse.

Es ist denn auch dampfdruckosmometrisch sowie kernresonanzspektroskopisch eine derartige Komplexierung nachgewiesen worden, die aufgrund der dampfdruckosmometrischen Daten eine 2:1 Komplexbildung (Ba_2L) von Ba^{2+} mit dem Liganden II sein dürfte.

Unter geeigneten Versuchsbedingungen zeigt dieser Ligand in Membranelektroden eine Kationenfunktion mit deutlicher Bevorzugung von Ba^{2+} .