



Doctoral Thesis

Schwefelhaltige, acyclische, elektrisch neutrale Ionencarrier Darstellung und Untersuchung ihrer Selektivität in Flüssigmembranelektroden

Author(s):

Schneider, Jürg Karl

Publication Date:

1978

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-000149943> →

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. ETH 6239

**Schwefelhaltige, acyclische, elektrisch
neutrale Ionencarrier.
Darstellung und Untersuchung ihrer Selektivität in
Flüssigmembranelektroden**

ABHANDLUNG

zur Erlangung
des Titels eines Doktors der Naturwissenschaften
der
EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE
ZÜRICH

vorgelegt von

JÜRIG KARL SCHNEIDER
dipl. Chem. ETH
geboren am 27. April 1947
von Richterswil (Kt. Zürich)

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

1978

ZUSAMMENFASSUNG

- I. Synthetische, acyclische Liganden aus der Klasse der 3,6-Dioxakorksäure-diamide bzw. 3,7-Dioxaazelainsäure-diamide gehören heute zu den attraktivsten ionenselektiven Komponenten für Alkali- und Erdalkalisensoren. Es wurden nun erstmals entsprechende, schwefelhaltige Verbindungen dargestellt und deren Eigenschaften als ionenselektive Komponenten in Flüssigmembranelektroden mit jenen ihrer sauerstoffhaltigen Analogen verglichen. Dabei wurden als neue potentielle Koordinationsstellen Thioäther, Thioamide und Sulfoxide in diese Ligandgerüste eingeführt.
- II. Mit verschiedenen ^{13}C -NMR-Methoden wurde die Wechselwirkung solcher Verbindungen mit ausgewählten Uebergangs- und B-Metallkationen untersucht. Es konnte eindeutig eine Wechselwirkung dieser Art Liganden mit Cu^{2+} - und Cd^{2+} -Ionen nachgewiesen werden. Für Mn^{2+} -Ionen zeigten vergleichende ^{13}C -Relaxationszeitmessungen, dass mit Sauerstoffligandatomen eine starke Wechselwirkung besteht, während beispielsweise Thioamide eher ungeeignete Ligandstellen sind.
- III. Diese Verbindungen wurden speziell auf ihr Verhalten als ionenselektive Membrankomponenten in PVC-Flüssigmembranelektroden gegenüber einigen B-Metallkationen und Uebergangsmetallkationen mit vorwiegend B-Charakter untersucht. Dabei gelang es, eine Elektrode mit beachtlicher Cd^{2+} -Selektivität herzustellen. Es ist offensichtlich, dass eine solche Elektrode beträchtliche analytische Anwendungen eröffnet.

IV. Ebenso wurden Flüssigmembransysteme für Anionen auf der Basis solcher schwefelhaltiger Liganden untersucht. Grundsätzlich können derartige Liganden auf zwei Arten mit Anionen in Wechselwirkung treten, da diese einerseits als elektrisch neutrale Liganden und andererseits als koordinativ nicht gesättigte Komplexe in der Membran vorliegen können. In beiden Fällen sind selektive Wechselwirkungen mit Anionen denkbar. Tatsächlich stellte man mit derartigen Sensoren eine Abweichung von der Anionensequenz der bis heute gebräuchlichen anionenselektiven Flüssigmembranelektroden fest. Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Versuche mit schwefelhaltigen Membrankomponenten könnten wegweisend für weitere Entwicklungen von Anionensensoren sein.