

UEBER DEN EINSATZ VON LITHIUMCARRIERN
IN STROMLOSEN TRANSPORTEXPIMENTEN
UND DIE WECHSELWIRKUNG VON KATIONEN
MIT CHROMOIONOPHOREN

ABHANDLUNG

zur Erlangung

des Titels eines Doktors der technischen Wissenschaften

der

EIDGENOESSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE
ZUERICH

vorgelegt von

ALOIS JOSEF VILLIGER

dipl. Chem. ETH

geboren am 25. Mai 1949

von Auw (AG) und Zürich

Prof. Dr. W. Simon, Referent

Prof. Dr. E. Carafoli, Korreferent

PD Dr. W. E. Morf, Korreferent

Leer - Vide - Empty

meinen lieben Eltern
in Dankbarkeit

Leer - Vide - Empty

Mein herzlichster Dank gilt Herrn Prof. Dr. W. Simon für die grosszügige Leitung und Unterstützung dieser Arbeit sowie sein grosses Vertrauen, das mir ein hohes Mass an selbständigem Arbeiten ermöglichte.

Ebenso danke ich Herrn PD Dr. W. E. Morf für seine wertvolle Hilfe bei der Lösung der theoretischen Probleme.

Auch danke ich meinen Freunden und Arbeitskollegen und all jenen in- und ausserhalb der ETH, die in irgendeiner Weise zu dieser schönen Zeit beigetragen haben.

Sichere Wahrheit erkannte kein Mensch und
wird keiner erkennen
über die Götter und alle die Dinge, von
denen ich spreche.
Sollte einer auch einst die vollkommenste
Wahrheit verkünden,
wissen könnt er das nicht; es ist alles
durchweht von Vermutung.
Nicht von Beginn an enthüllen die Götter
den Sterblichen alles,
aber im Laufe der Zeit finden wir, suchend,
das Bessere.

(Xenophanes von Kolophon)

Leer - Vide - Empty

INHALTSVERZEICHNIS

1. EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG	11
2. STROMLOSER LITHIUMTRANSPORT DURCH FLUESSIG-MEMBRANEN MIT NEUTRALEN TRAEGERLIGANDEN (CARRIER) UNTER EINSATZ VON LIPOPHILEN ANIONEN	15
2.1. Membranmodell und Transportmechanismus	15
2.2. Theoretisches Modell zur Beschreibung des stromlosen Ionentransports durch Membranen unter Einsatz von lipophilen Anionen	17
2.3. Stromlose Li^+ -Transportexperimente bei verschiedenen Membranzusammensetzungen und verschiedenen Aussenlösungen	28
2.3.1. In den Transportexperimenten eingesetzte Lithiumcarrier und lipophile Anionen	28
2.3.2. Li^+ -Transport im pH-Gradienten	31
2.3.3. Li^+ -Transport im Kaliumkonzentrationsgradienten ohne pH-Gradient	33
2.3.4. Diskussion der Resultate	34
3. ELEKTROMOTORISCHES VERHALTEN DER VERBINDUNGEN <u>1</u> , <u>2</u> , <u>3</u> UND <u>4</u> IN PVC-FLUESSIGMEMBRANEN	38
3.1. Einleitung	38
3.2. Berechnung von Aktivitätskoeffizienten	41
3.3. Flüssigkeitspotentiale	43
3.4. Experimentelle Resultate	44
3.4.1. Untersuchte Verbindungen	44

3.4.2.	Elektromotorisches Verhalten von Membranen mit den lithiumselektiven Liganden <u>1</u> und <u>2</u>	
3.4.3.	Elektromotorisches Verhalten von Membranen mit den uranylselektiven Liganden <u>3</u> und <u>4</u>	
3.4.4.	Diskussion der Resultate	56
4.	ABSORPTIONS (UV/VIS)- UND FLUORESZENZSPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNG VERSCHIEDENER CHROMOPHORE BEI DER KOMPLEXBILDUNG MIT ALKALI- UND ERDALKALIMETALLIONEN	57
4.1.	Einleitung	57
4.2.	Experimentelle Parameter	58
4.2.1.	Wahl des Lösungsmittels und der Salze	58
4.2.2.	Anioneneinfluss	58
4.2.3.	Stabilität der untersuchten Verbindungen	59
4.2.4.	Wahl der Konzentration der Verbindungen und der Anregungswellenlängen für die Fluoreszenzspektren	59
4.3.	Experimentelle Resultate	61
4.3.1.	Untersuchte Verbindungen	61
4.3.2.	Veränderung der Absorptions (UV/VIS)-Spektren der chromophoren Verbindungen <u>2</u> und <u>4</u> - <u>11</u> bei der Zugabe von Alkali- und Erdalkalimetallchloriden	62
4.3.3.	Veränderung der Fluoreszenz (Emissions)-Spektren der chromophoren Verbindungen <u>2</u> und <u>4</u> - <u>11</u> bei der Zugabe von Alkali- und Erdalkalimetallchloriden	71
4.3.4.	Änderung der Fluoreszenzspektren der Liganden <u>2</u> und <u>8</u> bei der Zugabe verschiedener Mengen von Calciumchlorid	77

4.3.5. Diskussion der Resultate	81
5. EXPERIMENTELLER TEIL	83
5.1. Transportexperimente	83
5.1.1. Membranherstellung	83
5.1.2. pH-Messungen	83
5.1.3. Bestimmung der transportierten Menge Li^+	83
5.1.4. Messmethodik	86
5.2. EMK-Messungen	88
5.2.1. Membranherstellung	88
5.2.2. Messkette, Indikator- und Referenzelektroden	88
5.2.3. Messmethodik	89
5.2.4. Messgeräte	89
5.3. Absorptions (UV/VIS)- und Fluoreszenzmessungen	
5.3.1. Darstellung der Absorptions- und Fluoreszenzspektren	89
5.3.2. Messmethodik	90
5.3.3. Messgeräte	90
5.4. Reagenzien	91
5.5. Synthesen	92
5.5.1. Allgemeine Bemerkungen	92
5.5.2. Herstellung der in dieser Arbeit eingesetzten Verbindungen <u>1</u> - <u>11</u>	93
ZUSAMMENFASSUNG	99
SUMMARY	100
LITERATURVERZEICHNIS	101

Leer - Vide - Empty

1. EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG

Bei metabolischen Untersuchungen in biologischen Systemen wurde in den sechziger Jahren für verschiedene Antibiotika wie Valinomycin [1], Gramicidine [2, 3] und Nonactin-Homologe (Makrotetrolide) [4] ein ionenselektives Verhalten beobachtet. Im Jahre 1966 fanden Štefanac und Simon [5, 6] bei potentiometrischen Messungen an künstlichen Membranen, bestehend aus einer Lösung von Makrotetroliden [7] auf einem inerten Träger, eine ähnliche Kationenspezifität. Wie später experimentell bewiesen wurde, lässt sich diese Ionenselektivität auf Unterschiede in der Komplexbildung zwischen den einzelnen Alkalimetallionen und den Makrotetroliden zurückführen [5, 6, 8 - 10].

Ähnliche Untersuchungen mit Valinomycin (siehe Fig. 1.1) [11] bestätigten die mit den Makrotetroliden gewonnenen Erkenntnisse [10, 12, 13] und führten schliesslich zur Entwicklung einer auf Valinomycin beruhenden ionenselektiven Elektrode, welche eine herausragende Selektivität für Kaliumionen aufweist [11, 14, 15 - 17].

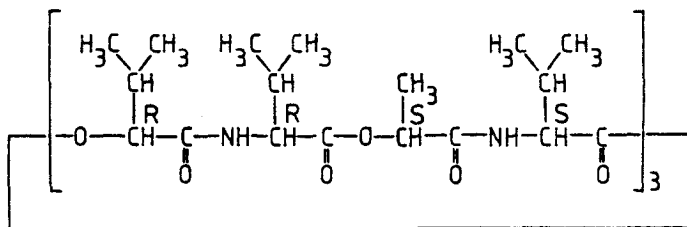


Fig. 1.1. Konstitution des Antibiotikums Valinomycin

Der erfolgreiche Einsatz von Valinomycin als ionenselektive Komponente in Flüssigmembranelektroden [11, 14, 15 - 18] löste eine Reihe von Forschungsarbeiten über kationenspezifische Antibiotika aus [13, 18, 19 - 26], doch wiesen die meisten dieser Ionophore nur Kalium- oder Ammoniumionenselektivität auf.

Die in der Folge untersuchten cyclischen Polyäther (Crown-Verbindungen, vgl. Fig. 1.2) [27 - 29] und makroheteropolycyclischen Verbindungen (Kryptanden, vgl. Fig. 1.2) [30 - 32] sind zwar starke Komplexbildner für Alkali- und Erdalkalimetallionen [28, 31 - 36]; sie eigneten sich jedoch aus verschiedenen Gründen nicht für den Einsatz in analytisch relevanten Flüssigmembranelektroden [37, 38].

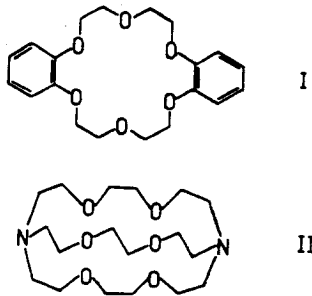


Fig. 1.2. Konstitutionen von je einem typischen Vertreter der Crown-Verbindungen (I; "Dibenzo-18-crown-6") und der Kryptanden (II; "222")

Als erste synthetische, elektrisch neutrale Membrankomponenten mit Selektivität für Erdalkalimetallionen wurden Polyäthylenglykole in Flüssigmembranen zur Erfassung von Bariumionen erfolgreich eingesetzt [39].

Untersuchungen über den Zusammenhang zwischen Struktur und Selektivität von ionenselektiven Verbindungen führten zu modelltheoretischen

Kriterien [22, 40], die bei der Planung eines kationenspezifischen Ionophors beachtet werden müssen. Aufgrund dieser Kriterien wurde an unserem Laboratorium in Jahre 1972 erstmals ein elektrisch neutraler, acyclischer Ligand mit hoher Membranselektivität für Calciumionen (vgl. Fig. 1.3) synthetisiert [41 - 43].

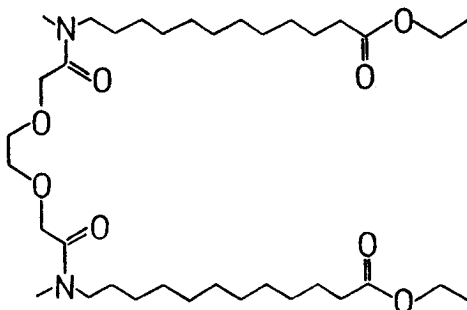


Fig. 1.3. Konstitution des ersten elektrisch neutralen, synthetischen calciumselektiven Ionophoren

Weitere experimentelle Untersuchungen an Flüssigmembranelektroden lieferten neue Erkenntnisse, die eine Verbesserung des Selektivitätsverhaltens durch günstigere Wahl der Membrankomponenten (Matrix und Lösungsmittel) [44 - 46] und der Ligandstruktur [26, 36, 38, 46 - 48] ermöglichten. Dank dieser Erfahrungen gelang an unserem Laboratorium die Synthese von elektrisch neutralen, nicht makrocyclischen Liganden mit Selektivitäten für Ca^{2+} [46, 49 - 51], Ba^{2+} [41, 46, 50, 52, 53], Li^+ [41, 46, 50, 52, 54, 55], Na^+ [41, 46, 50, 52, 56, 57], Mg^{2+} [58 - 60], Cd^{2+} [61, 62] und UO_2^{2+} [63], wie sie in Flüssigmembranelektroden für diese Ionen vorher nicht erreicht werden konnten.

In den letzten Jahren wurden Daten über das Extraktions- [52, 55, 64] und Komplexierungsverhalten [41, 42, 52, 61, 62, 64 - 74] sowie über die Ionentransportmechanismen [50, 75 - 82] erarbeitet, die zu einem besse-

ren Verständnis des Verhaltens und der Funktionsweise der diskutierten Ionophore in Flüssigmembranen verhalten. Während das Transportverhalten von ionenselektiven Carriermembranen in Elektrodialyseexperimenten bereits weitgehend abgeklärt wurde [50, 75 - 81], konnte die Frage nach den Mechanismen in stromlosen Transportexperimenten bisher nicht voll befriedigend beantwortet werden [76].

Im ersten Teil der vorliegenden Arbeit wird demnach über die Fortsetzung der Untersuchungen von stromlosen Transportexperimenten an Flüssigmembranen mit elektrisch neutralen Carriern unter Einsatz von lipophilen Anionen [76, 82] (z. B. sogenannte Entkoppler der oxidativen Phosphorylierung [83]) berichtet (siehe Kap. 2). Die experimentellen Ergebnisse lassen sich auf der Basis eines theoretischen Modells rationalisieren. Diese Untersuchungen sollen zu einem umfassenderen Verständnis des Membrantransports unter stromlosen Bedingungen beitragen.

Ein zweiter Teil dieser Arbeit behandelt die Anwendung von Absorptions (UV/VIS)- und Fluoreszenz(Emissions)-Messungen zur Untersuchung der Wechselwirkung von ionenselektiven Chromoionophoren mit Kationen [84] sowie deren möglichen analytischen Einsatz zur Bestimmung von Ionenkonzentrationen in Lösungen (siehe Kap. 4).

2. STROMLOSER Li^+ -TRANSPORT DURCH FLUESSIG-MEMBRANEN MIT NEUTRALEN TRAEGERLIGANDEN (CARRIERN) UNTER EINSATZ VON LIPOPHILEN ANIONEN

2.1. Membranmodell und Transportmechanismus

Membranen werden heute in verschiedenen Arbeitsgebieten für unterschiedlichste Aufgaben eingesetzt. Daher ist es auch schwierig, eine exakte Definition des Begriffs Membran zu geben [85 - 88]. In der Biochemie und der Elektrochemie versteht man die Membran als Gebilde mit der Eigenschaft, zwei Phasen voneinander zu trennen und den Transport von molekularen bzw. ionischen Spezies zwischen diesen Phasen in irgendeiner Form zu beeinflussen. Die Membran kann dabei im Extremfall aus einer bimolekularen Schicht von langkettigen Molekülen (z. B. Phospholipiden) bestehen (Bilayer, black lipid membrane [89, 90]) oder aber selbst eine grössere Phase darstellen (bulk membrane [5, 6, 91]).

Entsprechend ihrem Aufbau und ihren physikalischen Eigenschaften lassen sich makroskopische Membranen in Festkörpermembranen, Glasmembranen und Flüssigmembranen einteilen [46, 92 - 98]. Die vorliegende Arbeit befasst sich ausschliesslich mit Flüssigmembranen, wobei die Membran im wesentlichen aus einer homogenen, nahezu wasserunlöslichen Lösungsmittelschicht niedriger Dielektrizitätskonstante besteht.

Unter der Annahme, dass keine externen Magnetfelder und Gravitationskräfte auf das System einwirken, kann der Transport von molekularen und ionischen Spezies durch folgende Grössen (sogenannte treibende Kräfte) verursacht werden: (a) Konzentrationsgradienten bzw. chemische Potentialgradienten, (b) elektrische Potentialgradienten, (c) Druckgradienten und/oder Temperaturgradienten [87, 99, 100].

Die genaue Kenntnis des Ablaufs solcher Transportvorgänge ist für das Verständnis des Gesamtverhaltens der betreffenden Membransysteme von besonderer Bedeutung. Zur Rationalisierung des Transportverhaltens von Membranen in einem elektrischen Feld (elektrischer Potentialgradient)

wurden verschiedene Modelle vorgeschlagen, die anschliessend bei elektrodialytischen Ionentransportexperimenten an Bilayermembranen und makroskopischen Membranen unter Einsatz gewisser Antibiotika [12, 17, 103, 106, 108 - 112] und synthetischer, elektrisch neutraler Trägerliganden (Carrier) [75, 76, 80, 81, 101, 110 - 115] auch bestätigt wurden. Für eine Erklärung der durch chemische Potentialgradienten in Gegenwart neutraler Ionophore ausgelösten Ionentransporte, wie sie im Rahmen dieser Arbeit untersucht werden, erwiesen sich die im Falle der Elektrodialyseexperimente gültigen Transportmechanismen jedoch als weitgehend ungeeignet. Untersuchungen an biologischen und künstlichen Membranen unter Einsatz von lipophilen Anionen [76, 82, 90, 116, 117] führten daher zur Entwicklung eines Membranmodells (siehe Fig. 2.1), das die vermutlichen Mechanismen der vorliegenden stromlosen Transportexperimente zufriedenstellend charakterisiert [82].

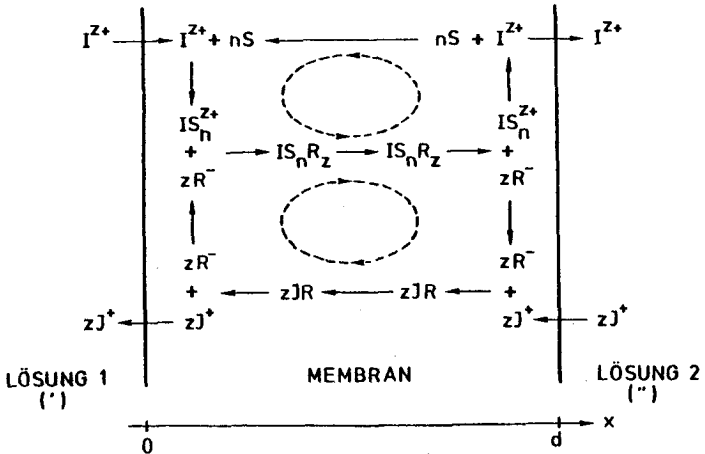


Fig. 2.1. Mechanismus des gekoppelten Ionentransportes durch neutrale Carriermembranen

I^{Z+}, J^+ : transportierte Ionen

S: elektrisch neutraler Trägerligand (Carrier)

R^- : lipophiles Anion

Die theoretischen Ansätze zur Erklärung des Verhaltens solcher Membranen in stromlosen Ionentransportexperimenten sind in Kap. 2.2 beschrieben.

2.2. Theoretisches Modell zur Beschreibung des stromlosen Ionentransports durch Membranen unter Einsatz von lipophilen Anionen

Die Diffusion beliebiger Teilchen k in einer Membran der Dicke d , welche als einheitliche, ideale Phase behandelt wird, lässt sich durch die Nernst-Planck-Gleichung (2.1) beschreiben:

$$J_k = -D_k \frac{\partial c_k}{\partial x} - z_k D_k c_k \frac{F}{RT} \frac{\partial \Phi}{\partial x} \quad (0 < x < d) \quad (2.1)$$

wobei:

J_k	: Fluss	}	des Teilchens k in der Membran
c_k	: Konzentration		
D_k	: Diffusionskoeffizient		
z_k	: Ladung		
Φ	: elektrisches Potential		

RT/F : Nernst'scher Faktor

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit soll der stromlose Transport von Ionen durch relativ dicke, elektroneutrale Membranen eingehend untersucht werden. In diesem Fall gelten folgende Bedingungen:

$$\sum_k z_k J_k = 0 \quad (\text{stromloser Zustand}) \quad (2.2)$$

$$\sum_k z_k c_k = 0 \quad (\text{Elektroneutralitätsbedingung}) \quad (2.3)$$

Zur Vereinfachung der theoretischen Behandlung wird vorausgesetzt, dass die Diffusionskoeffizienten aller Teilchen in der Membran gleich gross sind:

$$D_k = D \quad (2.4)$$

Damit wird das elektrische Potential innerhalb der Membran konstant ($\partial\Phi/\partial x = 0$) und der Beitrag der elektrischen Ueberföhrung in der Flussgleichung (2.1) darf vernachlässigt werden. Der Membrantransport lässt sich schliesslich durch die einfachen Fick'schen Gesetze beschreiben:

$$J_k = -D_k \frac{\partial c_k}{\partial x} \quad (1. \text{ Fick'sches Gesetz}) \quad (2.5)$$

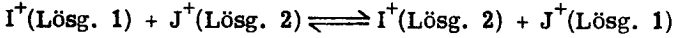
$$\frac{\partial c_k}{\partial t} = D_k \frac{\partial^2 c_k}{\partial x^2} \quad (2. \text{ Fick'sches Gesetz}) \quad (2.6)$$

Wird im untersuchten Membransystem ein stationärer Zustand erreicht (d. h. $\partial c_k/\partial t = 0$), so vereinfacht sich die Flussgleichung weiter zu

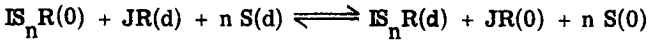
$$J_k = D_k \frac{c_k(0) - c_k(d)}{d} = \text{const}(x) \quad (2.7)$$

Die hier behandelten Flüssigmembranen enthalten als wesentliche Komponenten elektrisch neutrale Carrier S, welche Ionen der Sorte I^{z+} (in unserem Falle Li^+) mit hoher Selektivität komplexieren, sowie geeignete lipophile Anionen R^- , welche mit allen kationischen Spezies in der Membran Assoziate bzw. Komplexe bilden. In solchen Systemen ist ein stromloser gekoppelter Gegentransport von Kationen nach dem in Fig. 2.1 dargestellten Mechanismus möglich [82]. Dabei werden an der Phasengrenze bei $x = d$ Kationen J^+ in die Membran aufgenommen, diffundieren als Ionenpaare JR durch die organische Phase und werden auf der anderen Seite bei $x = 0$ wieder freigesetzt. Hier werden dafür Kationen I^{z+} in Form von Carrier-

komplexen IS_n^{z+} extrahiert, bilden Assoziate des Typs $IS_n R_z$ und werden auf diese Weise durch die Membran transportiert. Der Kreislauf schliesst sich mit der Dekomplexierung und Freisetzung der zweiten Ionensorte bei $x = d$ und der Rückdiffusion der freien Carrier S. Die einfache Bilanz dieses komplizierten Transportvorganges lautet im Falle von einfach geladenen Kationen ($z = 1$):



Dabei läuft innerhalb der Membranphase der folgende Gesamtprozess ab:



Somit ist der stromlose Gegentransport von Kationen in der Membranphase durch die Flüsse der entsprechenden elektrisch neutralen Komplexe bzw. Assoziate bestimmt, d. h. es gilt

$$J_i^{\text{tot}} = -D \frac{\partial c_{isr}}{\partial x} \quad (2.8)$$

$$J_j^{\text{tot}} = -D \frac{\partial c_{jr}}{\partial x} \quad (2.9)$$

In Analogie zu Glg. (2.2) und (2.3) sind zwei weitere Beziehungen erfüllt:

$$J_i^{\text{tot}} + J_j^{\text{tot}} = 0 \quad (2.10)$$

$$c_{isr} + c_{jr} = c_r^{\text{tot}} = \text{const} \quad (2.11)$$

Aus den bisherigen Beziehungen lassen sich unter bestimmten Randbedingungen mathematisch exakte Lösungen für die Flussdichten und die

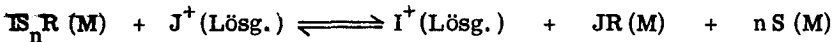
Konzentrationsprofile in der Membranphase ableiten. In der Praxis werden bei Ionentransportexperimenten an Carriermembranen aber nicht direkt diese Parameter erfasst, sondern lediglich die damit verbundenen zeitlichen Aenderungen der Aussenaktivitäten a_i' und a_j' (Lösung 1) bzw. a_i'' und a_j'' (Lösung 2). Für eine Membran mit dem Querschnitt A in Kontakt mit zwei Lösungen gleicher Volumina V gilt jedoch

$$A J_i^{\text{tot}}(0) = -V \frac{da_i'}{dt} \quad \text{und} \quad A J_i^{\text{tot}}(d) = V \frac{da_i''}{dt} \quad (2.12)$$

Analoge Beziehungen gelten für die zweite Ionensorte. Eine weitere Randbedingung folgt aus den Ionenverteilungs- und Komplexbildungsgleichgewichten an den Phasengrenzen, nämlich

$$\frac{c_{jR}(0)}{c_{iSR}(0)} = \frac{K_{ij}^{\text{Tr}} a_j'}{a_i'} \quad \text{und} \quad \frac{c_{jR}(d)}{c_{iSR}(d)} = \frac{K_{ij}^{\text{Tr}} a_j''}{a_i''} \quad (2.13)$$

Dabei entspricht der für den Transportvorgang relevante Selektivitätskoeffizient K_{ij}^{Tr} im wesentlichen der Gleichgewichtskonstanten für die massgebliche Ionenaustauschreaktion



und ist folgendermassen definiert:

$$K_{ij}^{\text{Tr}} = \frac{K_{jR} k_j}{K_{iSR} K_{iS} k_i c_S^n} \quad (2.14)$$

wobei:

- K_{jR} : Stabilitätskonstante der Assoziat JR
- K_{iSR} : Stabilitätskonstante der Assoziat $IS_n R$
- K_{iS} : Stabilitätskonstante der Carrierkomplexe IS_n^+
- k_j : Extraktionskonstante der freien Ionen J^+
- k_i : Extraktionskonstante der freien Ionen I^+
- c_s : Konzentration der unkomplexierten Carrier S; wird der Einfachheit halber als konstant vorausgesetzt.

Mit der Annahme eines stationären Zustandes in der Membran erhält man aufgrund der Gleichungen (2.7) bis (2.11) und (2.13) die folgende Transportgleichung:

$$J_i^{tot} = -J_j^{tot} = \frac{D c_r^{tot}}{d} \left[\frac{a_i'}{a_i' + K_{ij}^{Tr} a_j'} - \frac{a_i''}{a_i'' + K_{ij}^{Tr} a_j''} \right] \quad (2.15)$$

Analog zu einem von Cussler et al. [118 - 120] eingeführten Ansatz lässt sich diese Beziehung auch in der folgenden Form darstellen:

$$J_i^{tot} = \frac{D}{d} \bar{R} \bar{a}_j (a_i' - a_i'') + \frac{D}{d} \bar{R} \bar{a}_i (a_j'' - a_j') \quad (2.16)$$

wobei mit \bar{a}_i und \bar{a}_j die zeitlich konstanten mittleren Ionenaktivitäten der Aussenlösungen und mit \bar{R} ein zur Abkürzung eingeführter Parameter bezeichnet werden:

$$\bar{R} = \frac{K_{ij}^{Tr} c_r^{tot}}{(a_i' + K_{ij}^{Tr} a_j') (a_i'' + K_{ij}^{Tr} a_j'')} \quad (2.17)$$

Diese Schreibweise verdeutlicht, dass der stromlose Transport von Ionen I^+ in den vorliegenden Carriermembranen durch Konzentrations- bzw. Aktivitätsgradienten dieser einen Ionensorte und/oder durch entgegengesetzt gerichtete Konzentrationsgradienten einer zweiten Ionensorte ausgelöst werden kann. Je nach Art der treibenden Kraft lässt sich also zwischen erleichterter Diffusion von Ionen und gekoppeltem Ionen-transport unterscheiden. Diese Aufteilung des Transportvorgangs wird durch die beiden Terme in Gleichung (2.16) sichtbar.

Die Kombination der beiden fundamentalen Ausdrücke (2.12) und (2.15) bzw. (2.16) liefert eine genaue theoretische Beschreibung der zeitlichen Aktivitätsänderungen, wie sie als Folge des Membrantransports auftreten. Beschränkt man sich auf den einfachen Fall, wo zur Zeit $t = 0$ das System

$$I^+ \text{ (Aktivität } a_o) / \text{ Membran} / J^+ \text{ (Aktivität } a_o)$$

vorliegt, und wo zu jedem Zeitpunkt $a_j' = a_i''$ bzw. $a_j'' = a_i'$ und $a_i' + a_i'' = a_o$ bzw. $a_j' + a_j'' = a_o$ gilt, so leitet sich beispielsweise die folgende Differentialgleichung ab:

$$\frac{da_i''}{dt} = \frac{ADc_r^{\text{tot}}}{Vd} \frac{K_{ij}^{\text{Tr}} a_o^2 - 2K_{ij}^{\text{Tr}} a_o a_i''}{K_{ij}^{\text{Tr}} a_o^2 + (1 - K_{ij}^{\text{Tr}})^2 a_o a_i'' - (1 - K_{ij}^{\text{Tr}})^2 a_i''^2} \quad (2.18)$$

Aus dieser Beziehung wird ersichtlich, dass die Aktivität a_i'' stetig zunimmt, bis der Membrantransport eine vollständige gegenseitige Durchmischung der beiden Lösungen bewirkt hat.

Bevor dieser Endzustand erreicht ist, sind aber im allgemeinen die Aktivitätswerte $a_i'' \ll a_o/2$ und somit darf eine Näherungsform von Gleichung (2.18) verwendet werden:

$$\frac{da_i''}{dt} \cong \left(\frac{dt}{da_i''} \right)^{-1} \cong \frac{ADc_r^{\text{tot}}}{Vd} \frac{1}{1 + (K_{ij}^{\text{Tr}} + 1/K_{ij}^{\text{Tr}}) a_i''/a_o} \quad (2.19)$$

Nach der Integration dieses Ausdrucks erhält man das folgende Resultat:

$$a_i'' = \frac{a_o}{K_{ij}^{Tr} + 1/K_{ij}^{Tr}} \left[\sqrt{2 \frac{AD c_r^{tot}}{Vd} \frac{K_{ij}^{Tr} + 1/K_{ij}^{Tr}}{a_o} t + 1 - 1} \right] = a_j' \quad (2.20)$$

Diese Beziehung gestattet es, die durch den Membrantransport während der Zeit t umgesetzten Ionenaktivitäten zu erfassen.

In Fig. 2.2 sind die Ergebnisse von entsprechenden Rechnungen zusammengestellt. Dabei wurden in Gleichung (2.20) die Zahlenfaktoren $a_o = 10^{-3} M$, $AD c_r^{tot}/Vd = 10^{-9} M s^{-1}$ sowie verschiedene Werte von K_{ij}^{Tr} eingesetzt. Es zeigt sich nun, dass die Membran für Werte von $K_{ij}^{Tr} \sim 1$ ihre höchste Transportleistung vollbringt (vgl. Fig. 2.2). In diesem Fall nimmt die Aktivität a_i'' linear mit der Zeit t zu, nämlich

$$a_i'' \cong \frac{AD c_r^{tot}}{Vd} t \quad (\text{für } K_{ij}^{Tr} \sim 1) \quad (2.21)$$

Ein derartiges Transportverhalten ist typisch für Systeme, bei denen auf der Membranoberfläche bei $x = 0$ praktisch nur die Kationensorte I^+ und auf der anderen Seite bei $x = d$ praktisch nur die Kationensorte J^+ vorliegt. Die Bedeutung von Gleichung (2.21) kommt noch besser zum Ausdruck, wenn anstelle der Aktivität a_i'' die Anzahl Mole transportierter Ionen, $n_i = V a_i''$, dargestellt wird:

$$n_i \cong n_r^{tot} \frac{t}{2 t_D} \quad \text{mit } t_D = \frac{d^2}{2D} \quad (2.21a)$$

Dabei entspricht $n_r^{tot} = Ad c_r^{tot}$ offensichtlich der Anzahl Mole Ionenaustauschzentren, welche in der Membran für den Ionentransport zur Verfügung stehen, t_D ist die mittlere Diffusionszeit in der Membran und so-

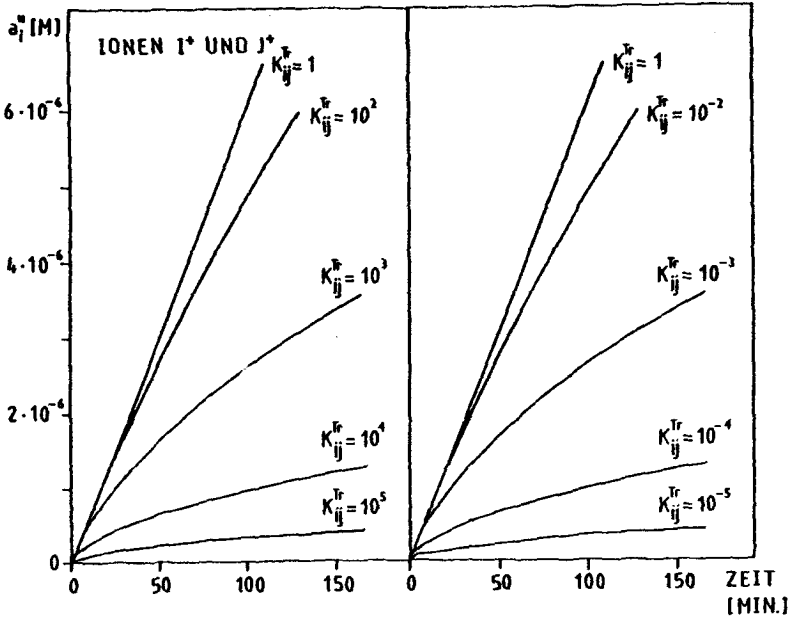


Fig. 2.2. Nach Gleichung (2.20) berechneter Ionentransport für das System $10^{-3} \text{ M I}^+ / \text{Membran} / 10^{-3} \text{ M J}^+$ mit $a_0 = 10^{-3} \text{ M}$ und $AD c_r^{\text{tot}} / Vd = 10^{-9} \text{ Ms}^{-1}$

mit ist $2 t_D$ die durchschnittliche Zeit, welche die Ionenaustauschzentren pro Transportzyklus für das zweimalige Durchqueren der Membran benötigen. In der englischen Literatur wird die Anzahl der pro Sekunde ablaufenden Transportzyklen ($1 / 2 t_D$) als "turnover number" bezeichnet.

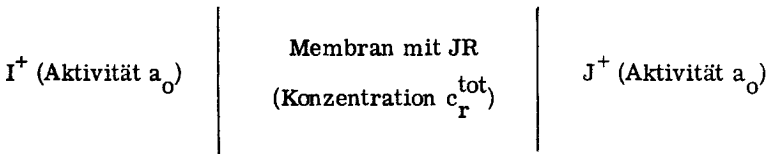
Ein zweiter Grenzfall von Gleichung (2.20) ist für Werte von $K_{ij}^{Tr} \gg 1$ oder $K_{ij}^{Tr} \ll 1$ erfüllt, nämlich

$$a_1^n \cong \sqrt{2 \frac{AD c_r^{\text{tot}}}{Vd} \frac{1}{K_{ij}^{\text{Tr}}} a_0 t} \quad (\text{für } K_{ij}^{\text{Tr}} \gg 1) \quad (2.22a)$$

$$a_1^n \cong \sqrt{2 \frac{AD c_r^{\text{tot}}}{Vd} K_{ij}^{\text{Tr}} a_0 t} \quad (\text{für } K_{ij}^{\text{Tr}} \ll 1) \quad (2.22b)$$

Hier bleibt die Gesamtmenge transportierter Ionen durchwegs klein und nimmt lediglich mit der Wurzel der Zeit zu (vgl. Fig. 2.2). Die Ursache der geringen Transportleistung liegt in diesem Fall darin, dass die Membran bereits nach kurzer Versuchsdauer praktisch nur noch Ionen der Sorte J^+ ($c_{jr} \cong c_r^{\text{tot}}$ für $K_{ij}^{\text{Tr}} \gg 1$) bzw. Ionen der Sorte I^+ ($c_{isr} \cong c_r^{\text{tot}}$ für $K_{ij}^{\text{Tr}} \ll 1$) enthält. Aufgrund dieser theoretisch fundierten Ergebnisse kann ein stromloses Ionentransportexperiment also nur dann erfolgreich verlaufen, wenn es gelingt, den ersten Grenzfall mit $K_{ij}^{\text{Tr}} \sim 1$ in die Praxis umzusetzen !

Die bisherigen Modellbetrachtungen sind insofern nicht ganz realistisch, als sie bereits bei Versuchsbeginn zur Zeit $t = 0$ einen stationären Zustand innerhalb der Membranphase voraussetzen (vgl. Gleichung (2.15)). In Wirklichkeit beansprucht aber die Einstellung dieses Zustandes eine bestimmte Zeitspanne, sodass schliesslich eine gewisse zeitliche Verzögerung bzw. Zeitverschiebung des Transportvorgangs resultiert. Eine korrekte Beschreibung des Membrantransports während der ersten Versuchsphase leitet sich aus den Fick'schen Gesetzen ab. Liegt beispielsweise zu Beginn des Experimentes das folgende System vor:



so gelten die Randbedingungen

$$c_{\text{isr}}(x) = 0 \quad \text{für } t < 0 \quad (2.23)$$

$$c_{\text{isr}}(0) \cong c_r^{\text{tot}} \quad \text{für } t > 0 \quad (2.24)$$

$$c_{\text{isr}}(d) \cong 0 \quad \text{für } t > 0 \quad (2.25)$$

In diesem Falle lautet die Lösung der Fick'schen Gleichungen (2.5) und (2.6) [121]:

$$c_{\text{isr}}(x, t) = c_r^{\text{tot}} \frac{d-x}{d} - c_r^{\text{tot}} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2}{n\pi} \sin \frac{n\pi x}{d} \exp(-n^2 \pi^2 D t / d^2) \quad (2.26)$$

beziehungsweise

$$J_i^{\text{tot}}(d, t) = \frac{D c_r^{\text{tot}}}{d} \left[1 - 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n+1} \exp(-n^2 \pi^2 D t / d^2) \right] \quad (2.27)$$

Die Integration des zweiten Ausdrucks führt gemäss Gleichung (2.12) zum Endresultat für a_i'' :

$$a_i'' = \frac{AD c_r^{\text{tot}}}{Vd} \left[t - \frac{d^2}{6D} + \frac{2d^2}{\pi^2 D} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^{n+1}}{n^2} \exp(-n^2 \pi^2 D t / d^2) \right] \quad (2.28)$$

Dieses wesentliche Ergebnis lässt sich noch übersichtlicher darstellen, wenn in Analogie zu Gleichung (2.21a) die Anzahl Mole transportierter Ionen I^+ angegeben wird, d. h. die Teilmenge, welche tatsächlich in der Lösung jenseits der Membran eintrifft:

$$n_i = \frac{n_r^{\text{tot}}}{2t_D} \left[t - 0.33 t_D + 0.41 t_D \exp(-4.9 t/t_D) - 0.10 t_D \exp(-19.7 t/t_D) + \dots \right] \quad (2.28a)$$

Fig. 2.3 zeigt schematisch den zeitlichen Verlauf des Membrantransports, wie er auf Grund der theoretischen Beziehungen (2.28) bzw. (2.28a) zu erwarten ist. Es wird ersichtlich, dass im Gegensatz zu den idealisierten Kurven in Fig. 2.2 (vgl. die entsprechenden Resultate für $K_{ij}^{Tr} \sim 1$) nun effektiv eine zeitliche Verzögerung des Transportvorgangs eintritt. Die resultierende Zeitverschiebung τ beträgt ein Drittel der Diffusionszeit t_D . Dies ist offensichtlich gerade die Zeit, welche zur Einstellung eines stationären Zustands in der Membran benötigt wird.

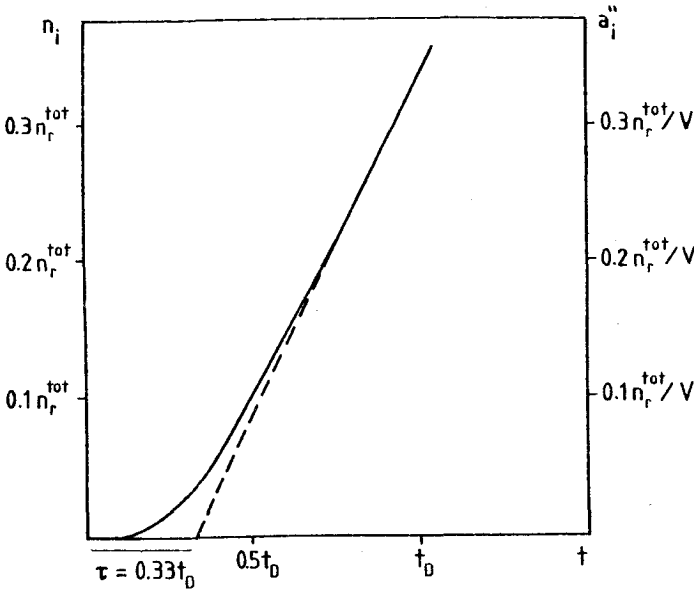
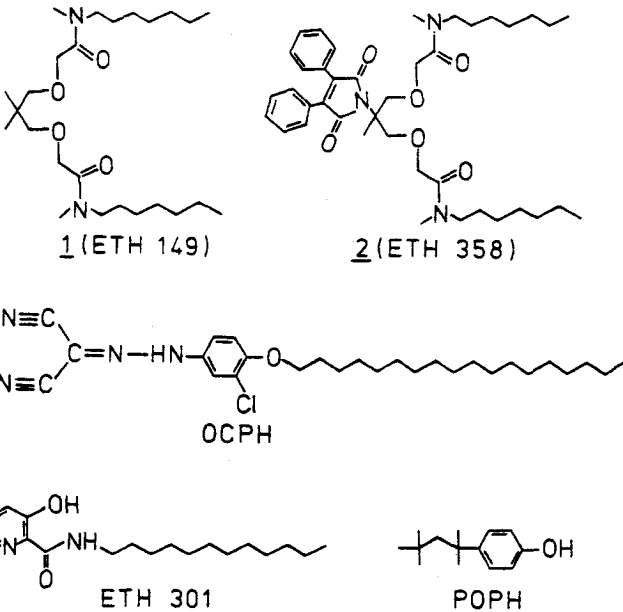


Fig. 2.3. Nach Gleichung (2.28) bzw. (2.28a) berechneter Ionentransport mit der resultierenden Zeitverschiebung $\tau = 0.33 t_D$.

2.3. Stromlose Li^+ -Transportexperimente bei verschiedenen Membranzusammensetzungen und verschiedenen Aussenlösungen

2.3.1. In den Transportexperimenten eingesetzte Lithiumcarrier und lipophile Anionen

In Fig. 2.4 sind die im Rahmen dieser Arbeit in stromlosen Transportexperimenten eingesetzten Lithiumcarrier und lipophilen Anionen (z. B. sogenannte Entkoppler der oxidativen Phosphorylierung [83]) dargestellt. Als Carrier dienten die synthetischen Liganden 1 und 2; als lipophile Anionen wurden entweder die Protonencarrier OCPH, ETH 301, POPH und PCPH (alle in protonierter Form aufgezeichnet in Fig. 2.4) oder Tetrakis (p-chlorphenyl)borat verwendet.



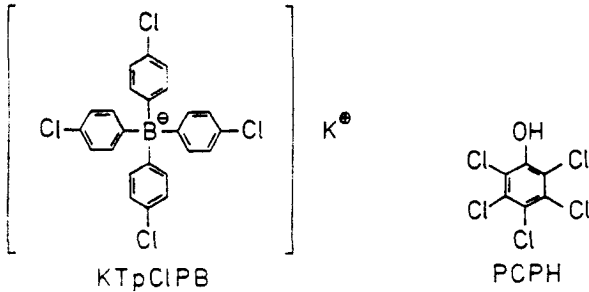


Fig. 2. 4. In stromlosen Transportexperimenten eingesetzte Li^+ -Carrier und lipophile Anionen; OCPH, ETH 301, POPH und PCPH sind in protonierter Form dargestellt

OCPH : Carbonylcyanid-p-octadecoxy-m-chlorphenylhydrazon

ETH 301 : 3-Hydroxy-N-dodecylpicolinamid

POPH : p-(1,1,3,3-Tetramethylbutyl)-phenol

PCPH : Pentachlorphenol

KTpClPB: Kalium tetrakis(p-chlorphenyl)borat

Die Zusammensetzung der in den Transportexperimenten eingesetzten Membranen (siehe Kap. 2.3.2 und 2.3.3) ist in Tab. 2.1 angegeben.

Tab. 2.1. Zusammensetzung der in den Transportexperimenten eingesetzten Membranen

Membran-bezeichnung	Membranzusammensetzung in Gew. -% ^{a)}
A	(Ligand <u>1</u> / OCPH / o-NPOE / PVC) (1.76 / 0.8 / 63.72 / 33.72)
B	(Ligand <u>1</u> / OCPH / TEHP / PVC) (1.03 / 0.48 / 65.68 / 32.81)

a) Die Konstitutionen der Liganden und lipophilen Anionen sind in Fig. 2.4 dargestellt.

Membranlösungsmittel: o-NPOE: o-Nitrophenyl-n-octyläther

TEHP : Tris(2-äthylhexyl)-phosphat

Membran- bezeichnung	Membranzusammensetzung in Gew. -%
C	(Ligand <u>1</u> / ETH 301 / o-NPOE / PVC) (1.96 / 1.67 / 64.90 / 31.47)
D	(Ligand <u>1</u> / ETH 301 / TEHP / PVC) (1.32 / 0.58 / 62.85 / 35.25)
E	(Ligand <u>1</u> / POPH / o-NPOE / PVC) (1.80 / 1.38 / 64.94 / 31.88)
F	(Ligand <u>1</u> / POPH / TEHP / PVC) (1.51 / 1.35 / 64.81 / 32.33)
G	(Ligand <u>1</u> / PCPH / o-NPOE / PVC) (1.1 / 0.6 / 65.4 / 32.9)
H	(Ligand <u>1</u> / PCPH / TEHP / PVC) (1.5 / 0.8 / 64.3 / 33.4)
I	(Ligand <u>1</u> / KTpClPB / o-NPOE / PVC) (0.94 / 0.82 / 65.88 / 32.36)
K	(——— / KTpClPB / TEHP / PVC) (——— / 1.1 / 67.7 / 31.2)
L	(Ligand <u>1</u> / ——— / TEHP / PVC) (1.4 / ——— / 66.2 / 32.4)
M	(Ligand <u>1</u> / KTpClPB / TEHP / PVC) (0.96 / 0.81 / 66.22 / 32.01)
N	(Ligand <u>2</u> / KTpClPB / TEHP / PVC) (1.2 / 0.9 / 66.0 / 31.9)

2.3.2. Li^+ -Transport im pH-Gradienten

Die Membranen A bis M (siehe Tab. 2.1) wurden in Transportexperimenten im pH-Gradienten eingesetzt. Während der Transportzeit von 50 Stunden konnte dabei nur beim Einsatz der Membranen L und M ein messbarer Transport von Lithiumionen nachgewiesen werden. Die Messresultate sind in Fig. 2.5 dargestellt.

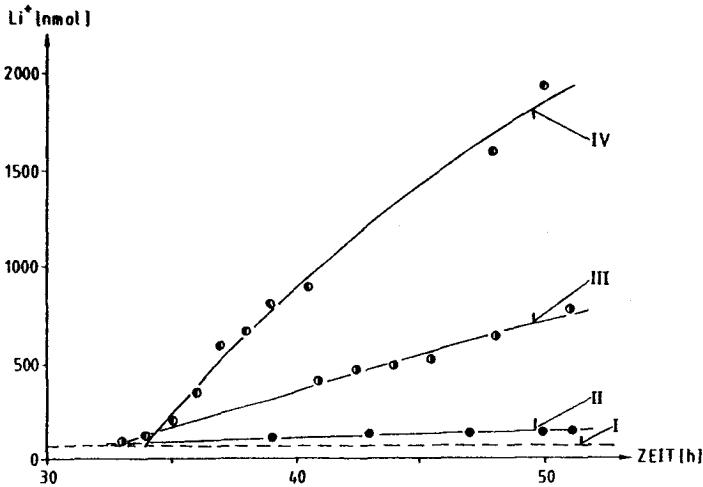


Fig. 2.5. Li^+ -Transport im pH-Gradienten

Membrandicke: ca. $20\ \mu$

Kurve I : Detektionslimite (60 nmol in 20 g Aussenlösung 2)

Kurve II : Membran L (Membranzusammensetzung s. Tab. 2.1)

Kurve III : Membran M (")

Kurve IV : Membran M (")

Elektrolytzusammensetzung und pH-Anfangswerte:

Kurve II : } { Aussenlösung 1: $10^{-3}\ \text{M LiCl}$ in $10^{-3}\ \text{M KOH}$ (pH: 10.70)

Kurve IV : } { Aussenlösung 2: $10^{-3}\ \text{M KCl}$ in $10^{-3}\ \text{M HCl}$ (pH: 3.04)

Kurve III : Aussenlösung 1: $10^{-3}\ \text{M LiCl}$ in bidest. H_2O (pH: 5.43)

Aussenlösung 2: $10^{-3}\ \text{M HCl}$ (pH: 3.03)

Membranen mit dem lithiumselektiven Liganden 1 ohne Zusatz von lipophilen Anionen (Membran L) zeigten einen sehr geringen Ionentransport. Der Einbau von lipophilen Anionen wie OCPH, POPH, PCPH und ETH 301 bewirkte im Gegensatz zu früheren Arbeiten [76, 82, 90, 116, 117] keine Verbesserung der Transporteigenschaften der Membranen. Durch den Zusatz von KTpCIPB (Membran M) erreichte man dagegen in den unter gleichen Bedingungen durchgeführten Diffusionsexperimenten eine signifikante Zunahme des Lithiumtransports. Erfolgreiche Transportversuche an Membranen, welche KTpCIPB als lipophile Komponente aber keinen Liganden enthielten (Membran K), bestätigten eindeutig, dass der beobachtete Lithiumtransport ligandbedingt ist.

Die transportierte Menge Lithiumionen ist bei gegebener Membranzusammensetzung stark von den Aussenlösungen abhängig. Bei Experimenten mit einem kleinen pH-Gradienten und ohne Kaliumionen in den Aussenlösungen (vgl. Fig. 2.5, Kurve III) beobachtete man einen bedeutend geringeren Ionentransport als in Versuchen mit grossem pH-Gradienten und bei Anwesenheit von Kaliumionen (vgl. Fig. 2.5, Kurve IV). In allen erfolgreichen Transportexperimenten (siehe Fig. 2.5, Kurven II - IV) wurde erst nach über 30 Stunden Transportzeit eine nachweisbare Konzentration von Lithiumionen in Aussenlösung 2 erreicht (vgl. Fig. 2.5). Die Untersuchung des pH-Wertes der alkalischen Aussenlösung 1 in Abhängigkeit der Zeit (siehe Fig. 5.2) ergab in allen Transportexperimenten eine Annäherung an einen konstanten Wert von $\text{pH} \sim 8$ (vgl. [76]). Dieser Werte wurde nach ungefähr 25 Stunden Transportzeit erreicht. Die saure Aussenlösung 2 behielt dagegen während des ganzen Diffusionsexperimentes ungefähr den ursprünglichen pH-Wert bei. In unseren Experimenten ist somit der Ionentransport nicht in derselben Weise mit dem Gegenfluss der Protonen gekoppelt, wie dies von anderen Autoren in ähnlichen stromlosen Transportexperimenten unter Einsatz von lipophilen Anionen festgestellt wurde [76, 82, 117].

2.3.3. Li^+ -Transport im Kalium-Konzentrations-Gradienten ohne pH-Gradient

Membranen mit den lithiumselektiven Liganden 1 bzw. 2 und KTpClPB (Membranen M und N) wurden in Transportexperimenten eingesetzt, in denen anstelle des pH-Gradienten (siehe Kap. 2.3.2) ein K^+ -Konzentrations-Gradient vorgelegt wurde. Die Messresultate sind in Fig. 2.6 dargestellt.

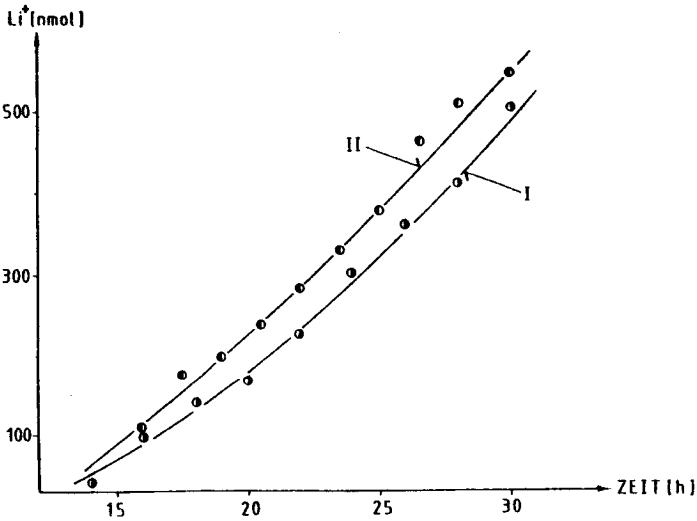


Fig. 2.6. Li^+ -Transport im K^+ -Konzentrations-Gradienten ohne pH-Gradient

Membrandicke: ca. 20μ

Kurve I : Membran N (Membranzusammensetzung s. Tab. 2.1)

Kurve II : Membran M (" ")

Elektrolytzusammensetzungen und pH-Anfangswerte:

Aussenlösung 1: 10^{-3}M LiCl in bidest. H_2O (pH: 5.43)

Aussenlösung 2: 10^{-3}M KCl in bidest. H_2O (pH: 5.56)

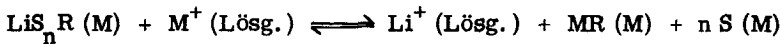
Die Membranen M und N zeigten sehr ähnliche Transporteigenschaften, obwohl sich die lithiumselektiven Carrier 1 und 2 in ihrer räumlichen Ausdehnung stark unterscheiden.

Wie bei den Versuchen in Kap. 2.3.2 liess sich auch bei Ionentransportexperimenten an Membranen im K^+ -Konzentrations-Gradienten eine zeitliche Verzögerung des Transportvorgangs beobachten. Die Zeitverschiebung für die neueren Experimente (vgl. Fig. 2.6) sind jedoch bedeutend kleiner als bei den früheren Messungen im pH-Gradienten (vgl. Fig. 2.5).

2.3.4. Diskussion der Resultate

Die Liganden 1 und 2, für welche in potentiometrischen Untersuchungen an Membranen eine klare Bevorzugung von Lithiumionen gegenüber den anderen Alkali- und den Erdalkalimetallionen nachgewiesen wurde (siehe Fig. 3.3 und 3.6), konnten erfolgreich als Lithiumcarrier in stromlosen Transportexperimenten eingesetzt werden. Die untersuchten Membranen mit den lithiumselektiven Trägerliganden ergaben jedoch nur bei Verwendung von TEHP als Membranlösungsmittel und KTpClPB als lipophilen Zusatz die erhofften Transporteigenschaften (vgl. Fig. 2.5 und 2.6).

Wie aus Gleichung (2.20) bzw. Fig. 2.2 hervorgeht, kann man in einem stromlosen Transportexperiment dann den erfolgreichsten Verlauf erwarten, wenn der für den Transportvorgang relevante Selektivitätskoeffizient $K_{LiM}^{Tr} \sim 1$ beträgt. K_{LiM}^{Tr} entspricht im wesentlichen der Gleichgewichtskonstanten für die massgebliche Ionenaustauschreaktion



und ist somit abhängig von der Zusammensetzung der Membran und der Aussenlösungen. Im vorliegenden Fall bedeuten:

S : Ligand 1 oder Ligand 2; R^- : Anion von OCPH, POPH, PCPH, ETH 301 oder KTpClPB; M^+ : H^+ oder K^+ .

Wie die Experimente in Kap. 2.3.2 und 2.3.3 zeigen, kann offensichtlich nur mit KTpClPB ein optimaler K_{LiM}^{Tr} -Wert erreicht werden, während in Membranen mit anderen lipophilen Substanzen (OCPh, POPH, PCPh und ETH 301) wegen des ungünstigen K_{LiM}^{Tr} -Wertes (vermutlich $K_{LiH} > 1$) kein Ionentransport stattfindet, da die Membranphase nach kurzer Versuchsdauer praktisch nur noch Kationen einer einzelnen Sorte enthält und dementsprechend die Gesamtmenge transportierter Ionen durchwegs klein bleibt (vgl. Gleichungen (2.21a) und (2.21b)). Wie ein Vergleich der Transporteigenschaften der Membran M bei verschiedenen Aussenlösungen zeigt, erreicht man mit dem Einsatz eines Kalium-Konzentrations-Gradienten einen bedeutend besseren Wert für K_{LiM}^{Tr} und somit bessere Transporteigenschaften als im pH-Gradienten ohne Kaliumionen.

Der Grund für die beobachtete Zeitverschiebung des Transportvorgangs liegt in der Tatsache, dass bei Versuchsbeginn zur Zeit $t = 0$ innerhalb der Membranphase effektiv kein stationärer Zustand vorliegt, sondern eine bestimmte Zeitspanne bis zur Einstellung dieses Zustandes beansprucht wird. Eine exakte Behandlung des Membrantransports während dieser ersten Versuchsphase ergibt das nach Gleichung (2.28) bzw. (2.28a) in Fig. 2.3 dargestellte Resultat. Man beobachtet im Gegensatz zu den idealisierten Kurven in Fig. 2.2 eine zeitliche Verzögerung des Transportvorgangs. Die resultierende Zeitverschiebung τ beträgt ein Drittel der Diffusionszeit t_D , welche in der Membran benötigt wird.

Die Brauchbarkeit der theoretisch hergeleiteten Gleichung (2.28a) wurde am Beispiel des Transportexperimentes im Kalium-Konzentrations-Gradienten (vgl. Fig. 2.6) getestet. Wie die berechneten Kurven in Fig. 2.7 beweisen, lassen sich die experimentellen Messresultate ausgezeichnet mit Gleichung (2.28a) beschreiben.

Trotz gleichbleibender Membrandicke beobachtet man bei Transportversuchen im pH-Gradienten eine bedeutend grössere Zeitverzögerung als bei Diffusionsexperimenten im Kalium-Konzentrations-Gradienten (vgl. Fig. 2.5 und 2.6). Die Erklärung für diese unterschiedliche zeitliche Verschiebung liegt vermutlich in der Tatsache, dass der für den Transportvorgang

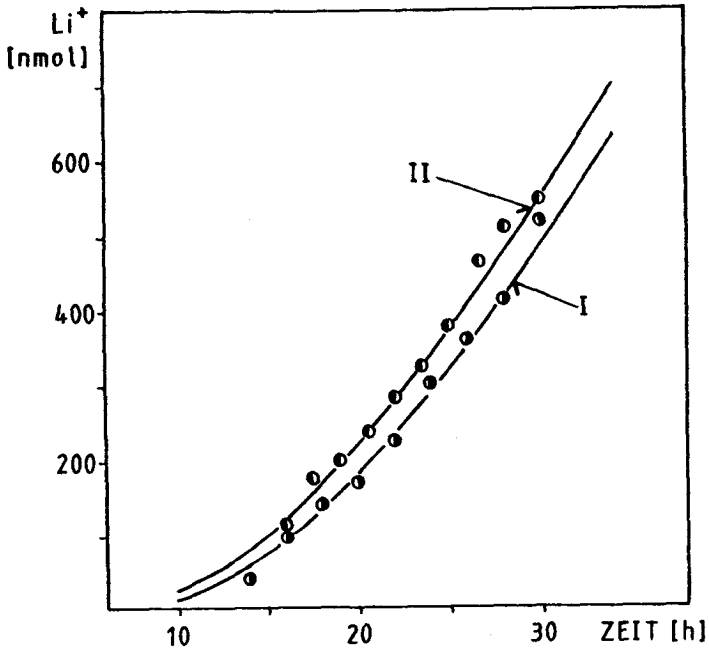


Fig. 2.7. Vergleich der experimentellen Resultate mit den nach Gleichung (2.28a) berechneten Kurven I und II

Kurvenparameter:

Kurve I : $n_r^{\text{tot}} = 5400 \text{ nmol}$; $t_D = 63 \text{ h}$

Kurve II: $n_r^{\text{tot}} = 4600 \text{ nmol}$; $t_D = 55 \text{ h}$

○ : experimentelle Messwerte mit Membran N

○ : experimentelle Messwerte mit Membran M

Membranzusammensetzungen siehe Tab. 2.1

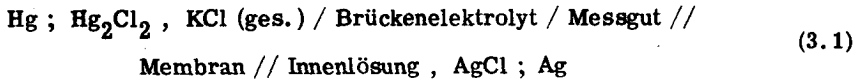
relevante mittlere Diffusionskoeffizient in der Membran im ersten Fall einen sehr tiefen Wert annimmt: Abschätzungen nach Gleichung (2. 21a) und (2. 28a) ergeben $D \approx 10^{-11} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. Dieser Wert ist bedeutend kleiner als die von U. Oesch ermittelten Diffusionskoeffizienten für elektrisch neutrale, ionenselektive Liganden in PVC-Membranen mit o-NPOE als Membranlösungsmittel [101].

Die Abnahme des pH-Wertes in der Aussenlösung 1 ohne entsprechende Zunahme des pH-Wertes in der Aussenlösung 2 (vgl. Fig. 5. 2) liesse sich durch die Existenz von unbekanntem lipophilen Substanzen in der PVC-Membran begründen, die Protonen in die Aussenlösung 1 abgeben können. Diese Annahme ergäbe ebenfalls eine Erklärung für den beim Einsatz der Membran L beobachteten Li^+ -Transport (siehe Fig. 2. 5), der bei Abwesenheit von lipophilen Anionen in der Membran theoretisch gar nicht stattfinden sollte. Die Existenz solcher ionogener Substanzen, die mit dem Membranlösungsmittel oder dem PVC eingebracht werden, ist bisher aber nur indirekt nachgewiesen worden [79, 80, 115, 122].

3. ELEKTROMOTORISCHES VERHALTEN DER VERBINDUNGEN 1, 2, 3 UND 4 IN PVC-FLUESSIGMEMBRANEN

3.1. Einleitung

Ionenselektive Elektroden sind Sensoren, welche die potentiometrische Bestimmung der Aktivität eines bestimmten Ions in Lösung in Gegenwart anderer Ionen (sogenannte Störionen) erlauben. Solche Sensoren bestehen aus einer inneren Referenzhalbzelle mit einem Innenableitelektrolyten und einer ionenselektiven Membran [92, 93, 96]. Zur selektiven Erfassung der Aktivität von Ionen in einer Messlösung wird im allgemeinen die elektromotorische Kraft (EMK) einer Messkette des folgenden Typus bestimmt:



Das Schema eines Membranelektroden-Messkreises zur Erfassung der Aktivität von Ionen durch potentiometrische Messungen ist in Fig. 3.1 wiedergegeben.

In der Praxis wird oft ein ideales Elektrodenverhalten angestrebt, welches durch die Gleichung von Nernst beschrieben wird:

$$E_{\text{ISE}} = E_i^{\text{O}} + s \log a_i \quad (3.2)$$

$$s = \frac{2.303 RT}{z_i F} = \frac{59.16 \text{ mV}}{z_i} \quad (\text{bei } 25^\circ\text{C}) \quad (3.3)$$

$$\text{EMK} \cong E_{\text{ISE}} - E_{\text{R}} = E_i^{\text{O}} - E_{\text{R}} + s \log a_i \quad (3.4)$$

wobei:

- EMK** : elektromotorische Kraft der Messkette (3.1)
- E_{ISE}** : Potential der ionenselektiven Membranelektrode
- E_i^0** : Standardpotential der ionenselektiven Membranelektrode, definiert für $a_i = 1$ ($\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$)
- E_R** : Potential der Referenzelektrode (konstante Potentialdifferenz zwischen der Referenzhalbzelle und dem Referenzelektrolyten, vgl. Fig. 3.1)
- s** : Nernst'scher Faktor (Steilheit der Elektrodenfunktion)
- R** : universelle Gaskonstante ($=8.314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$)
- F** : Faraday'sche Konstante ($=9.6487 \cdot 10^4 \text{ Cmol}^{-1}$)
- T** : absolute Temperatur (K)
- a_i** : Aktivität des Messions I im Messgut ($\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$)
- z_i** : Ladung des Messions I in Einheiten der Ladung des Protons

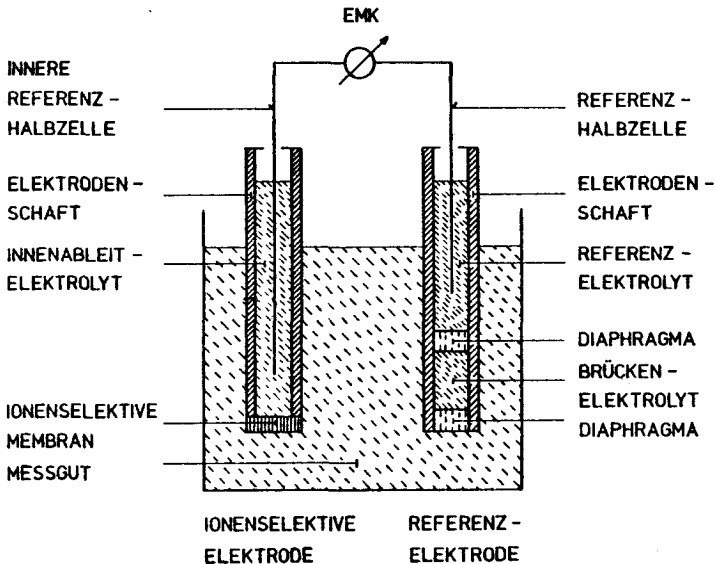


Fig. 3.1 Schematische Darstellung eines Membranelektroden-Messkreises und des Aufbaus der Halbzellen

Abweichungen vom idealen Elektrodenverhalten sind im allgemeinen durch die Anwesenheit von Störionen in der Messlösung bedingt. Die semiempirische Beziehung nach Nicolsky [123, 124] ermöglicht die Beschreibung realer Membranelektrodensysteme in guter Näherung. Bei konstanter Innenlösung ist die EMK einer Messkette vom Typ (3.1) durch die Nicolsky-Gleichung (3.5) definiert (vgl. IUPAC-Konvention [98]):

$$EMK = E_o + s \log \left[a_i + \sum_{j \neq i} K_{ij}^{Pot} (a_j)^{z_i/z_j} \right] \quad (3.5)$$

$$E_o = E_i^o - E_R + E_D \quad (3.6)$$

wobei:

- K_{ij}^{Pot} : Selektivitätsfaktor (ist ein Mass für die Bevorzugung des Störions J gegenüber dem Mession I durch den Sensor [124, 126])
- a_j : Aktivität des Störions J im Messgut (mol l^{-1})
- z_j : Ladung des Störions J in Einheiten der Ladung des Protons
- E_D : Flüssigkeitspotential zwischen dem Referenzelektrolyten (vgl. Fig. 3.1) bzw. dem Brückenelektrolyten (siehe Messkette (3.1)) und dem Messgut

Die Ionenselektivität eines aus Membran, Innenlösung und innerer Referenzelektrode aufgebauten Sensors kann somit durch den Selektivitätsfaktor K_{ij}^{Pot} beschrieben werden. Alle im Rahmen dieser Arbeit ermittelten K_{ij}^{Pot} -Werte wurden nach der Methode der getrennten Lösungen (Separate Solution Technique [98, 126]) bestimmt. Dabei werden Potentialmessungen in Lösungen des Messions I bzw. des Störions J bei gleicher Konzentration der Elektrolytlösungen durchgeführt. Die Messwerte der beiden Experimente werden in Gleichung (3.5) eingesetzt, und durch Subtraktion der beiden Gleichungen erhält man für den Selektivitätsfaktor K_{ij}^{Pot} die Beziehung (3.7):

$$\log K_{ij}^{\text{Pot}} = \frac{(\text{EMK}_j - \text{EMK}_i) z_i F}{2.303 RT} - \log a_j^{z_i/z_j} + \log a_i \quad (3.7)$$

Die resultierenden Selektivitätsfaktoren gelten im allgemeinen nur für die gewählten Aktivitäten der Mess- und Störionen. Daher sollten mit den ermittelten K_{ij}^{Pot} -Werten stets auch die genauen Messbedingungen angegeben werden.

3.2. Berechnung von Aktivitätskoeffizienten

Für Lösungen hoher Ionenstärke (siehe Gleichung (3.10)), wie sie für die meisten EMK-Messungen verwendet werden, müssen zur Ermittlung der K_{ij}^{Pot} -Werte die Ionenaktivitäten a aus den entsprechenden Konzentrationen c berechnet werden:

$$a_i = c_i \gamma_i \quad (3.8)$$

Die von Debye und Hückel vorgeschlagene Theorie liefert sowohl für Alkali- und Erdalkalitionen [124, 127] als auch für Uranylionen [63] eine gute Näherung für die mittleren Aktivitätskoeffizienten γ_{\pm} , welche für das betreffende Kation und sein Gegenion in einem einfachen Elektrolyten charakteristisch sind und nach Gleichung (3.9) festgelegt werden:

$$\log \gamma_{\pm} = - \frac{A \cdot |z_+ \cdot z_-| \cdot \sqrt{I}}{1 + B \cdot a \cdot \sqrt{I}} + C \cdot I \quad (3.9)$$

$$I = 0.5 \sum_n c_n z_n^2 \quad (3.10)$$

wobei:

$$\left. \begin{array}{l} A : 0.509 \\ B : 0.328 \end{array} \right\} \text{ bei } 25^{\circ}\text{C, in Wasser}$$

z_+, z_- : Ladungen von Kation und Anion des betrachteten Elektrolyten

I : Ionenstärke der Lösung ($\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$)

c_n : Konzentration des n-ten Ions in der Lösung ($\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$)

z_n : Ladung des n-ten Ions in der Lösung

a, C : Parameter der Debye-Hückel-Gleichung (3.9) [63, 128] (siehe Tab. 3.1)

Tab. 3.1. Parameter a und C der Debye-Hückel Gleichung (3.9)
(Gegenion: Cl^-) [63, 128]

Ion	a	C
H^+	4.3	0.12
Li^+	3.5	0.12
Na^+	4.0	0.04
K^+	3.5	0.018
NH_4^+	3.5	0.014
Rb^+	3.1	0.017
Cs^+	2.6	0.014
Mg^{2+}	5.2	0.06
Ca^{2+}	5.0	0.04
Sr^{2+}	5.0	0.05
Ba^{2+}	4.4	0.04
UO_2^{2+}	5.0	0.08
	$5.0^{\text{a)}$	$0.095^{\text{a)}$

a) Gegenion: NO_3^- [63]

Der Einzelionenaktivitätskoeffizient γ_+ für das Kation (siehe Gleichung (3. 8)) ist nach Debye und Hückel und nach Bates [124, 127] durch die folgende Gleichung gegeben:

$$\log \gamma_+ = \frac{|z_+|}{|z_-|} \log \gamma_{\pm} \quad (3.11)$$

Für die Berechnung des Einzelionenaktivitätskoeffizienten γ_- des Anions wird der Quotient $|z_+|/|z_-|$ durch den reziproken Wert ersetzt.

3.3 Flüssigkeitspotentiale

Besonders in stark sauren und stark basischen Lösungen kann das Potential der Referenzelektrode nicht mehr als konstant angenommen werden. Das Diffusionspotential E_D (vgl. Gleichung (3. 6)) zwischen Brückenelektrolyt und Messlösung ist nach der von Henderson [129] hergeleiteten Beziehung (3. 12) abhängig von der Zusammensetzung der beiden Medien:

$$E_D = - \frac{\sum_n z_n u_n (a_n'' - a_n')}{\sum_n z_n^2 u_n (a_n'' - a_n')} \cdot \frac{RT}{F} \ln \frac{\sum_n z_n^2 u_n a_n'}{\sum_n z_n^2 u_n a_n''} \quad (3.12)$$

wobei:

z_n : Ladung des n-ten Ions

u_n : absolute Beweglichkeit des n-ten Ions [130]

a_n' : Aktivität des n-ten Teilchens in der Messlösung

a_n'' : Aktivität des n-ten Teilchens im Brückenelektrolyten

Durch Summation über alle Ionen lässt sich das Flüssigkeitspotential E_D für verschiedene Zusammensetzungen der Messlösung und des Brückenelektrolyten berechnen (Beispiele siehe [131]).

Um die Aenderungen des Diffusionspotentials möglichst klein zu halten, wurde eine äquitransferente 3M KCl-, eine 1M KNO₃- oder eine 0.1M NH₄NO₃-Lösung als Brückenelektrolyt eingesetzt (vgl. Kap. 5.2.2).

3.4. Experimentelle Resultate

3.4.1. Untersuchte Verbindungen

In Fig. 3.2 sind die im Rahmen dieser Arbeit potentiometrisch untersuchten Liganden aufgezeichnet.

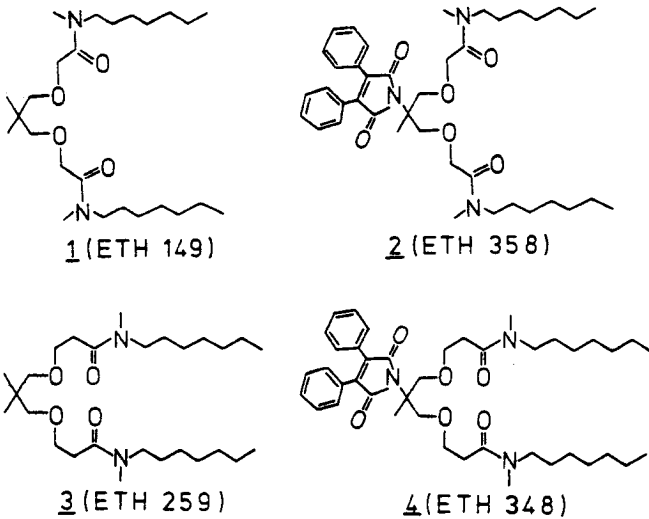


Fig. 3.2. In potentiometrischen Messungen eingesetzte Liganden

3.4.2. Elektromotorisches Verhalten von Membranen mit den lithiumselektiven Liganden 1 und 2

Im Jahre 1975 wurde der Ligand 1 erstmals als ionenselektiver Carrier für Lithium in einer PVC-Flüssigmembran eingesetzt [41, 54]. Die umfassenden Untersuchungen dieses Ionophoren in der Dissertation von M. Güggi [52] und die erfolgreichen Einsätze in Mikroelektroden für intrazelluläre Messungen [132] sowie in elektrodialytischen Transportexperimenten [76, 115, 133] bestätigten seine hervorragende Lithiumselektivität (siehe Fig. 3.3). Auch der im Rahmen dieser Arbeit für spektroskopische Untersuchungen (vgl. Kap. 4) synthetisierte Ligand 2 erwies sich in EMK-Messungen als lithiumselektiv.

In Fig. 3.3 sind die Selektivitätsfaktoren der Liganden 1 und 2 mit Tris(2-äthylhexyl)-phosphat (TEHP) als Membranlösungsmittel in PVC-Membranen angegeben. Zum Vergleich wurden in derselben Figur zusätzlich die Selektivitätsdaten einer Li^+ -selektiven Glaselektrode (LAS_{15-25B}) [134] aufgeführt.

Die Elektrodenfunktionen für Li^+ -, Na^+ - und Ca^{2+} -Ionen sind in Fig. 3.4 und 3.5 dargestellt. Die Funktionen für Lithiumionen in 10^{-4} bis 10^{-1} molaren Chloridlösungen ergeben eine Steilheit von 57.5 mV für den Liganden 1 [52] und 58.0 ± 0.2 mV für den Liganden 2 (theoretisch: 59.16 mV bei 25°C , siehe Gleichung (3.3)).

Membranen mit Tris(2-äthylhexyl)-phosphat (TEHP), Kalium tetrakis(p-chlorphenyl)borat (KTPClPB) und den lithiumselektiven Liganden 1 und 2, welche in stromlosen Transportexperimenten erfolgreich als Lithiumcarrier eingesetzt wurden (siehe Kap. 2.3), ergaben die in Fig. 3.6 dargestellten Selektivitätsfaktoren.

Die entsprechenden Elektrodenfunktionen sind in Fig. 3.7 bzw. 3.8 aufgezeichnet. Die Funktionen von Lithiumionen in 10^{-4} bis 10^{-1} molaren Chloridlösungen ergeben eine Steilheit von 58.3 ± 0.5 mV für den Liganden 1 und von 59.2 ± 0.7 mV für den Liganden 2 (theoretisch: 59.16 mV bei 25°C , siehe Gleichung (3.3)).

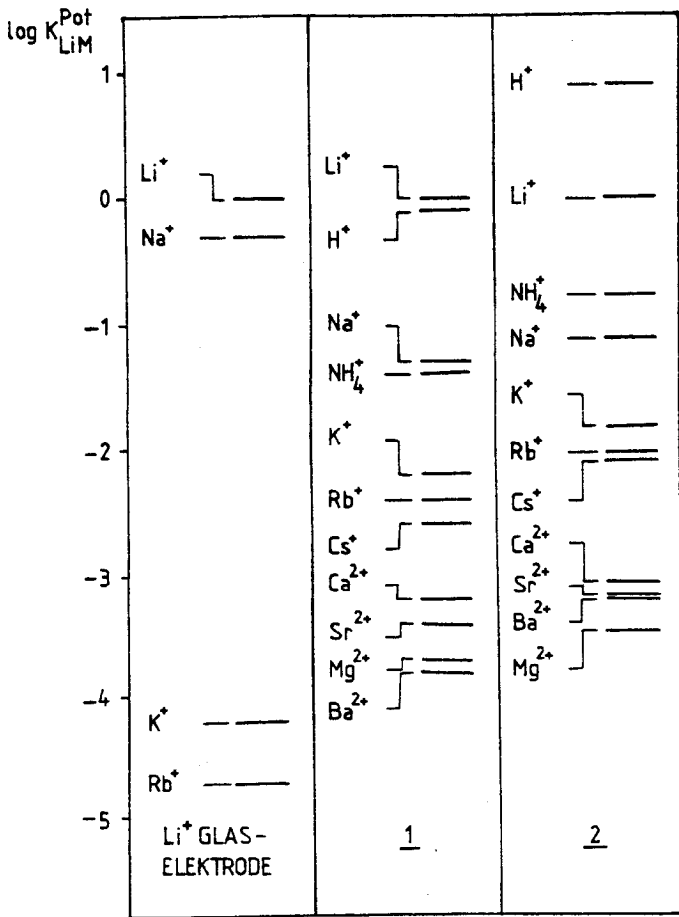


Fig. 3.3. Selektivitätsfaktoren ($\log K_{LiM}^{Pot}$) von PVC-Membranen mit den Liganden 1 [52] und 2 in TEHP und einer Li^+ -Glaselektrode (LAS_{15-25B}) [134] (0.1M Chloridlösungen, 25°C)

Membranzusammensetzungen:

	<u>1</u>	<u>2</u>	
Ligand	5.8	1.2	Gew. -%
TEHP	62.8	64.4	Gew. -%
PVC	31.4	34.4	Gew. -%

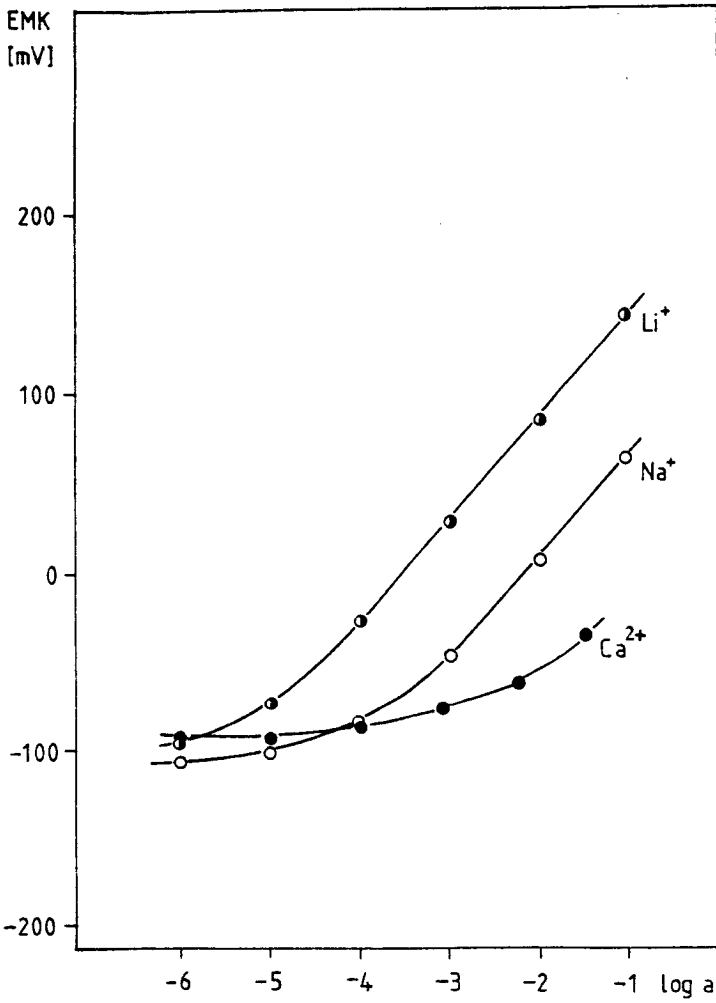


Fig. 3.4. Elektrodenfunktionen einer PVC-Membran mit Ligand 1 in TEHP für Chloridlösungen als Messgut [52]

Membranzusammensetzung: wie in Fig. 3.3

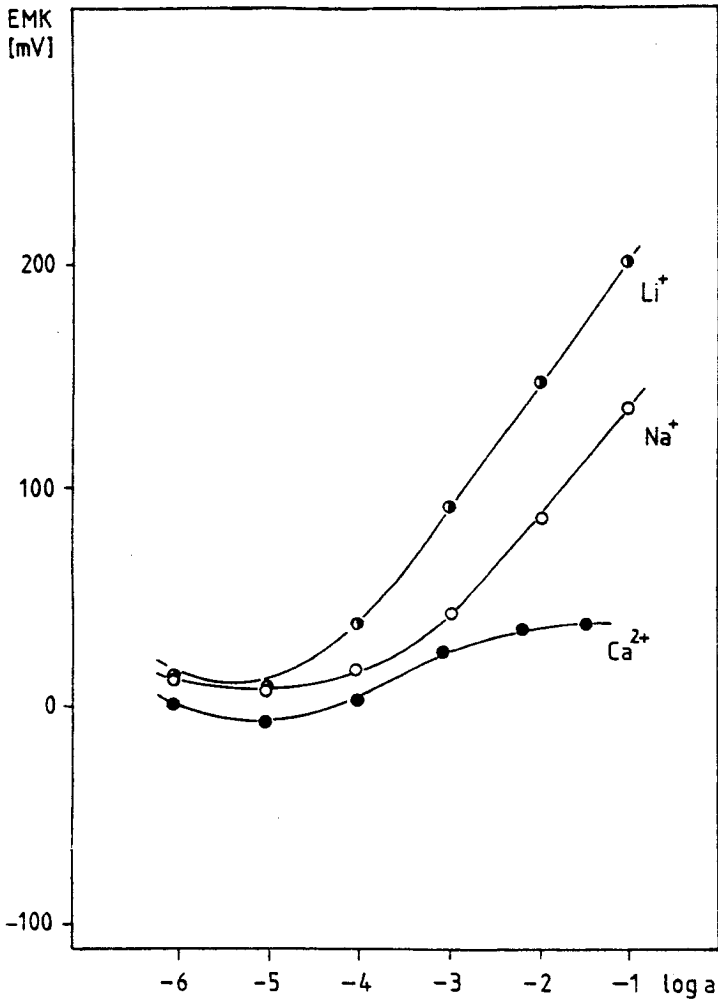


Fig. 3.5. Elektrodenfunktionen einer PVC-Membran mit Ligand 2 in TEHP für Chloridlösungen als Messgut
Membranzusammensetzung: wie in Fig. 3.3

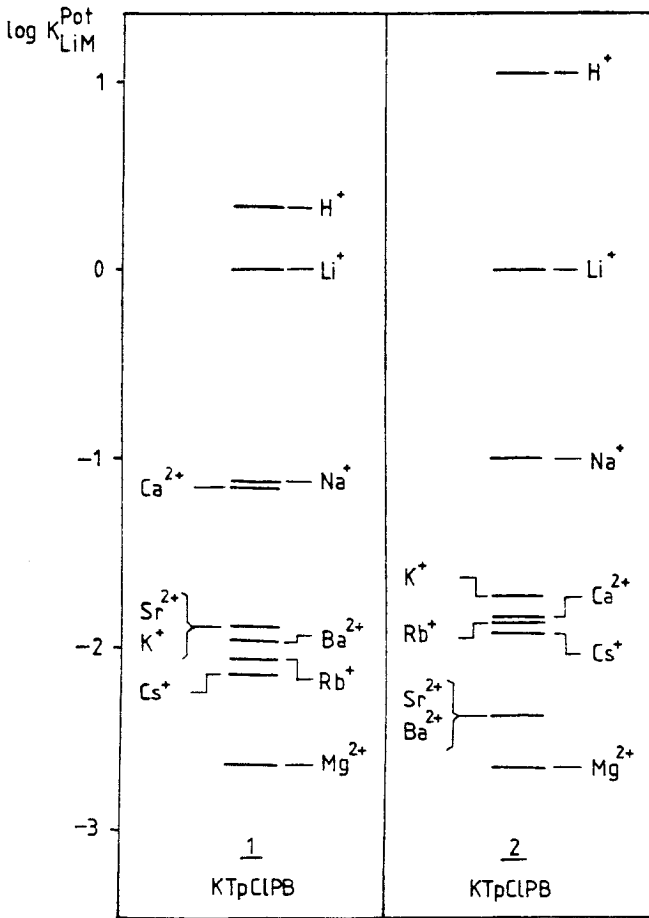


Fig. 3.6. Selektivitätsfaktoren ($\log K_{LiM}^{Pot}$) von PVC-Membranen mit den Liganden 1 und 2 in TEHP unter Zusatz von $KTpClPB^a$)

Membranzusammensetzungen:

	<u>1</u>	<u>2</u>	
Ligand	1.2	1.4	Gew. -%
TEHP	65.8	65.6	Gew. -%
PVC	32.0	32.0	Gew. -%
$KTpClPB^a$)	1.0	1.0	Gew. -%

a) Konstitution von $KTpClPB$ siehe Fig. 2.4

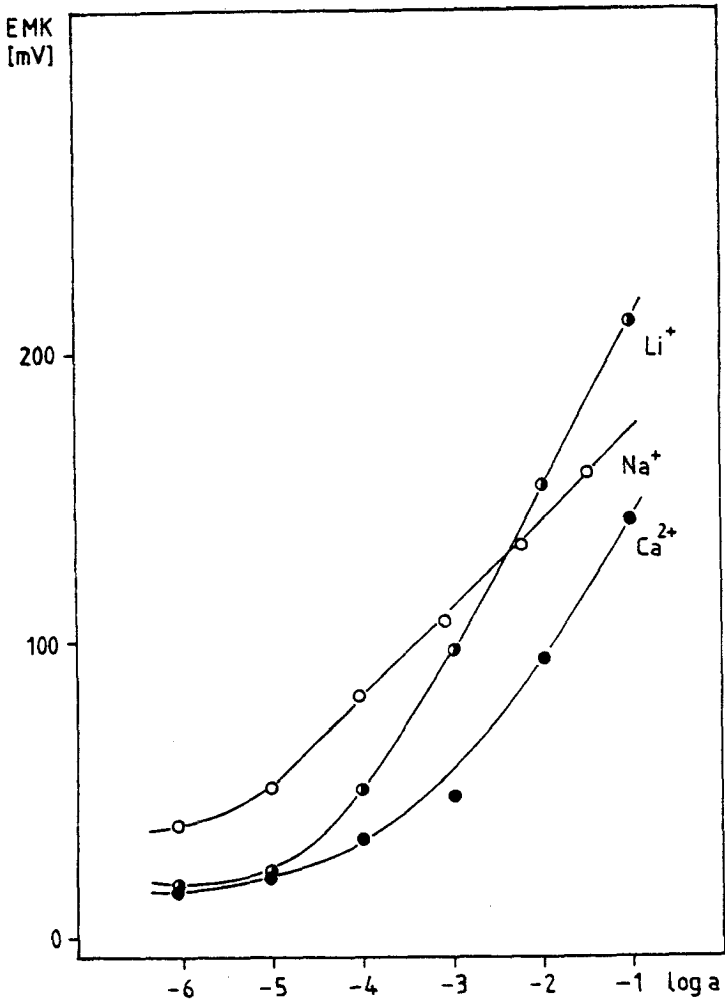


Fig. 3.7. Elektrodenfunktionen einer PVC-Membran mit dem Liganden 1 und KTpClPB in TEHP für Chloridlösungen als Messgut
Membranzusammensetzung: wie in Fig. 3.6

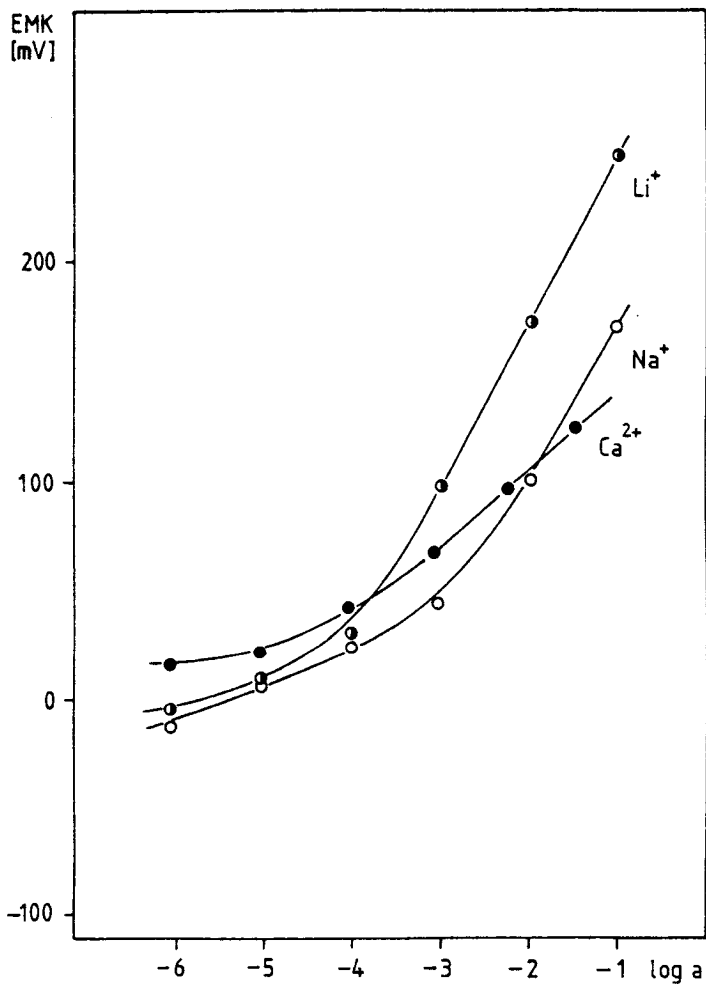


Fig. 3.8. Elektrodenfunktionen einer PVC-Membran mit dem Liganden 2 und KTpClPB in TEHP für Chloridlösungen als Messgut
Membranzusammensetzung: wie in Fig. 3.6

3. 4. 3. Elektromotorisches Verhalten von Membranen mit den uranylselektiven Liganden 3 und 4

Entsprechend ersten Arbeiten zur Entwicklung einer uranylselektiven Elektrode wurden Uranylkomplexe von phosphororganischen Verbindungen in einer PVC-Matrix als ionenselektive Komponenten eingebaut [135]. Störungen der Messresultate durch verschiedene Ionen, lange Einstellzeiten sowie instabile und nur schwer reproduzierbare Messwerte verunmöglichten eine sinnvolle analytische Anwendung. Versuche, das Elektrodenverhalten durch den Einsatz von anderen phosphororganischen Uranylkomplexen zu verbessern [136, 137], erbrachten ebensowenig die erhofften Resultate wie der Einsatz von anorganischen Komplexbildnern [138, 139].

Durch den erfolgreichen Einsatz von neutralen Ionencarriern in Li^+ -, Na^+ -, Ca^{2+} - und Ba^{2+} -selektiven Elektroden stimuliert [140, 141], untersuchten J. Šenkyr et al. [63] eine Serie von Verbindungen im Hinblick auf uranylselektive Flüssigmembranelektroden. Messungen an Membranen mit Ligand 3 ergaben dabei in wässrigen Uranyllösungen eine vorher unerreichte Selektivität für UO_2^{2+} .

Auch der im Rahmen dieser Arbeit für spektroskopische Untersuchungen (vgl. Kap. 4) synthetisierte Ligand 4 erwies sich als uranylselektiv.

In Tab. 3.2 sind die Selektivitätsdaten (ΔEMK -Werte) der beiden Liganden 3 und 4 in PVC-Membranen mit 1-Chlornaphthalin als Membranlösungsmittel angegeben.

Die Elektrodenfunktionen für Uranylionen sind in Fig. 3.9 und 3.10 dargestellt. Die Funktionen für Uranylionen ergeben für den Liganden 3 im Aktivitätsbereich 10^{-4} bis 10^{-2} eine Steilheit von 61.7 ± 2.1 mV für Lösungen der Chloride und von 57.9 ± 1.4 mV für Lösungen der Nitrate [63]. Für den Liganden 4 misst man im Aktivitätsbereich 10^{-3} bis 10^{-2} eine Steilheit von 55.76 ± 1.95 mV für Chloridlösungen und im Aktivitätsbereich $7 \cdot 10^{-4}$ bis 10^{-1} eine Steilheit von 55.69 ± 3.09 mV für Nitratlösungen.

Tab. 3.2. Selektivitätsdaten von Uranylsensoren:
 Δ EMK-Werte (mV)^{a)} für Membranelektroden mit den Ligan-
den 3 und 4

Kation M^{Z+}	Ligand <u>3</u> ^{b)} [63]	Ligand <u>4</u> ^{b)}
Li ⁺	- 151	- 153
Na ⁺	- 174	- 156
K ⁺	- 180	- 151
Ag ⁺	- 115	- 116
Mg ²⁺	- 180	- 156
Ca ²⁺	- 178	- 156
Ba ²⁺	- 181	- 152
Mn ²⁺	- 173	- 158
Ni ²⁺	- 180	- 159
Co ²⁺	- 178	- 159
Pb ²⁺	- 163	- 150
Zn ²⁺	- 178	- 206
Cu ²⁺	- 177	- 157

a) Δ EMK = EMK ($10^{-1} M M^{Z+} / 10^{-3} M HNO_3$) - EMK ($10^{-1} M UO_2^{2+} / 10^{-3} M HNO_3$)

b) für Ligand 3: eine $10^{-3} M HNO_3$ -Lösung ergibt ein Δ EMK relativ zu einer $10^{-1} M UO_2^{2+}$ -Lösung von ca. - 180 mV

für Ligand 4: eine $10^{-3} M HNO_3$ -Lösung ergibt ein Δ EMK relativ zu einer $10^{-1} M UO_2^{2+}$ -Lösung von ca. - 120 mV

Membranzusammensetzungen:

	<u>3</u>	<u>4</u>
Ligand	2.8	2.5 Gew.-%
1-Chlornaphthalin	63.9	63.8 Gew.-%
PVC	33.3	33.7 Gew.-%

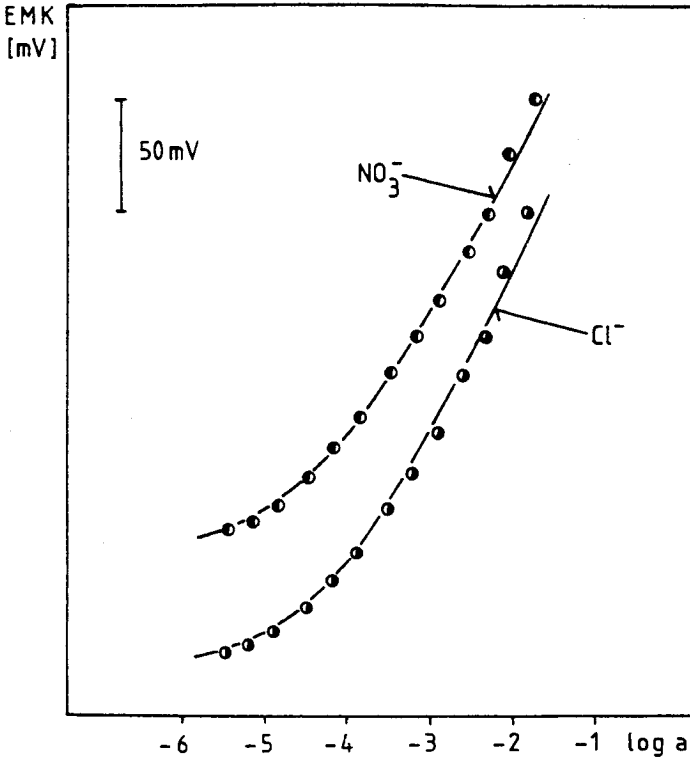


Fig. 3.9. Elektrodenfunktionen einer PVC-Membran mit Ligand 3 in 1-Chlornaphthalin für Uranylchlorid- bzw. Uranylnitrat-Lösungen als Messgut [63]

Membranzusammensetzung: wie in Tab. 3.2

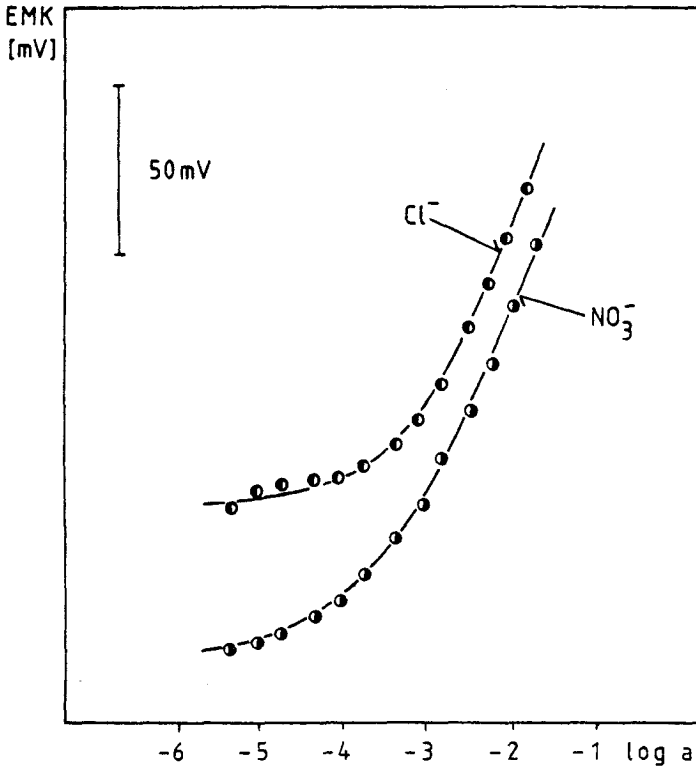


Fig. 3.10. Elektrodenfunktionen einer PVC-Membran mit Ligand 4 in 1-Chlornaphthalin für Uranylchlorid- bzw. Uranylnitratlösungen als Messgut

Membranzusammensetzung:

für Nitratlösungen: wie in Tab. 3.2

für Chloridlösungen: Ligand	2.8 Gew.-%
1-Chlornaphthalin	64.6 Gew.-%
PVC	32.8 Gew.-%

3.4.4. Diskussion der Resultate

Die beiden Liganden 1 und 2 mit derselben Ligandteilstruktur induzieren in Membranen vergleichbare Lithiumselektivität und führen im Vergleich zu einer Li^+ -selektiven Glaselektrode [134] zu bedeutend stärkerer Diskriminierung von Natriumionen und Wasserstoffionen (vgl. Fig. 3.3).

Wie theoretisch zu erwarten war [122, 140], hat der Einbau von KTpClPB in die Membranen mit den Liganden 1 und 2 praktisch keinen Einfluss auf die Selektivität von Lithium- gegenüber den anderen Alkalimetallionen, bewirkt aber eine deutlich schwächere Diskriminierung der Erdalkalitionen (siehe Fig. 3.6).

Die Elektrodenfunktionen der Sensoren mit Ligand 1 oder 2 (mit oder ohne Zugabe von KTpClPB) ergeben für Lithiumionen in 10^{-4} bis 10^{-1} molaren Chloridlösungen Steilheiten, wie sie bei Nernst'schem Verhalten für einwertige Kationen erwartet werden (vgl. Fig. 3.4, 3.5, 3.7 und 3.8).

Die beiden Liganden 3 und 4 mit derselben Ligandteilstruktur ergeben Sensoren mit vergleichbarer, überragender Selektivität für Uranylionen (siehe Tab. 3.2). Da die beobachteten Steilheiten der Elektrodenfunktionen aber auf ein einfach geladenes Mession hinweisen, müssen als permeierende Spezies Ionenpaare des Typs UO_2OH^+ angenommen werden [63] (vgl. Fig. 3.9 und 3.10). Der analytisch relevante lineare Bereich der Elektrodenfunktion ist für den Liganden 3 etwas grösser als für den Liganden 4 (siehe Fig. 3.9 und 3.10).

4. ABSORPTIONS (UV/VIS)- UND FLUORESZENZ-SPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNG VERSCHIEDENER CHROMOIONOPHORE BEI DER KOMPLEXBILDUNG MIT ALKALI- UND ERDALKALIMETALL- IONEN

4.1. Einleitung

Im Laufe von systematischen Untersuchungen über die Komplexbildung von Alkali- und Erdalkalimetallionen mit Aminocarbonsäuren [142, 143] stiess G. Schwarzenbach im Jahre 1946 bei der Synthese der Uramil-diessigsäure auf den Farbstoff Murexid [144]. Die neu entdeckte Verbindung eignete sich als Metallindikator für die komplexometrische Titration von Calcium [145]. Die Komplexbildung des Farbstoffs durch Zugabe von Metallionen liess sich anhand der Absorptionsspektren verfolgen [146].

Der erfolgreiche Einsatz von Murexid als Metallindikator und zur Untersuchung der Komplexbildung stimulierte die Suche nach weiteren Indikatoren. In der Folge wurden neben neuen Absorptionsindikatoren [147 - 155] auch geeignete Fluoreszenzindikatoren [156 - 164] gefunden, so dass heute in der analytischen Chemie zur Untersuchung der Komplexbildung der meisten anorganischen Ionen die Absorptions (UV/VIS)- [152, 165, 166] und die Fluoreszenz (Emissions)-Spektroskopie [162 , 167 - 174] als wertvolle Messmethoden angewendet werden. Wie Arbeiten neuesten Datums zeigen [162, 166, 175 - 179], ist die Forschung auf diesem Gebiet auch heute noch nicht abgeschlossen.

Verschiedene Autoren verwendeten diese beiden bewährten Methoden zur Untersuchung des Verhaltens von Komplexbildnern wie Antibiotika [180 - 186], Kronenäthern [28, 29, 84, 184, 187 - 214], acyclischen Polyäthern [215, 216], Polyglykoldimethyläthern (sogenannten Glymen) [200, 204, 217, 218] und Kryptanden [195, 200, 219 - 223]. Die Komplexbildung der an unserem Laboratorium synthetisierten Ionophoren hoher Selektivität ist jedoch abgesehen von wenigen Ausnahmen [52, 55, 64, 73, 224] weder mit Absorptions (UV/VIS)- noch mit Fluoreszenz (Emissions)-Messungen verfolgt worden. In diesem Kapitel wird die Anwendung dieser

spektroskopischen Methoden zur Untersuchung der Komplexbildung von einigen der früher (6, 7, 8 und 10) dargestellten Ionophoren sowie von neu synthetisierten (2 und 4) Chromoionophoren [84] untersucht und diskutiert.

4.2. Experimentelle Parameter

4.2.1. Wahl des Lösungsmittels und der Salze

Für die Wahl von Aethanol aus den in der UV-Spektroskopie üblichen Lösungsmitteln [225] waren folgende Gründe ausschlaggebend:

- Für Untersuchungen der Komplexbildung zwischen elektrisch neutralen Carriern und Alkali- oder Erdalkalimetallionen in organischen Lösungsmitteln wurde meistens Aethanol oder Methanol verwendet [28, 29, 64, 74, 184, 187, 188, 193, 195, 210 - 216, 226, 227].
- Aethanol hat annähernd die gleiche Dielektrizitätskonstante (24.55 bei 25°C [228]) wie der in vielen Membranen bei potentiometrischen Messungen als Membranlösungsmittel eingesetzte o-Nitrophenyl-n-octyl-äther (o-NPOE) (23.8 bei 25°C [229]).
- Bei der Wahl von Methanol als Lösungsmittel besteht die Gefahr einer Umesterung der endständigen Aethylestergruppen der Verbindung 10.
- Von den untersuchten Salzen zeigen die Chloride die beste Löslichkeit in Aethanol. Wenn nicht anders angegeben wurde, ist ein molares Verhältnis Salz/Ligand von >50 gewählt worden (vgl. [28, 74, 210]).

4.2.2. Anioneneinfluss

Zur Abklärung des Anioneneinflusses wurden die Spektren der Liganden nach Zugabe verschiedener Salze desselben Kations miteinander verglichen. Wie in früheren Arbeiten an ähnlichen Systemen [28, 74, 187, 196, 210, 214] gezeigt wurde, erwies sich der Anioneneinfluss als ver-

nachlässigbar gering. Somit dürfen die durch die Salzzugabe hervorgerufenen Spektrenveränderungen als Einfluss des Kations, bedingt durch Komplexbildung mit dem Liganden, interpretiert werden.

4.2.3. Stabilität der untersuchten Verbindungen

Die Lichtempfindlichkeit der eingesetzten Verbindungen wurde geprüft, indem man die Absorptions (UV/VIS)- und Fluoreszenz (Emissions)-Spektren auf allfällige Veränderungen als Funktion der Zeit untersuchte. Während sich die in Aethanol gelösten Verbindungen 6 - 11 sowohl am Laborlicht als auch bei der Bestrahlung mit der Fluoreszenzanregungswellenlänge als stabil erwiesen, zeigten die Verbindungen 2, 4 und 5 eine sehr starke Lichtempfindlichkeit. Wurden die Lösungen der Verbindungen 2, 4 und 5 jedoch im Dunkeln aufbewahrt, blieben die Spektren über einen Zeitraum von 50 Tagen im wesentlichen unverändert. Bei den Messungen wurde daher darauf geachtet, die Lösungen vor jedem unnötigen Lichteinfluss zu schützen und die Bestrahlungszeit während der Spektrenaufnahme möglichst kurz zu halten.

4.2.4. Wahl der Konzentration der Verbindungen und der Anregungswellenlängen für die Fluoreszenzspektren

Der Zusammenhang zwischen Fluoreszenzintensität F und Konzentration c ist in Gleichung (4.1) dargestellt:

$$F(c) = \Phi I_0 (1 - e^{-\epsilon dc}) \quad (4.1)$$

wobei:

Φ : Quantenausbeute (= emittierte Quanten/absorbierte Quanten)

I_0 : einfallende Lichtintensität

ϵ : molarer Extinktionskoeffizient

d : Schichtdicke der Messzelle

Für sehr verdünnte Lösungen ergibt sich aus Gleichung (4.1) eine dem Lambert-Beer'schen Gesetz analoge Beziehung:

$$F(c) = \Phi I_0 \epsilon d c = \text{konst. } c \quad (4.2)$$

Im allgemeinen beobachtet man so lange eine lineare Abhängigkeit der Fluoreszenzintensität F von der Konzentration c , bis die Konzentration der fluoreszierenden Verbindung genügend gross ist, um durch Reabsorption eines bedeutenden Teils des emittierten Lichtes eine Abnahme der Fluoreszenzintensität zu bewirken (Inner-Filter-Effekt). Um das Auftreten eines Inner-Filter-Effekts zu vermeiden, wurde die Konzentration der untersuchten Verbindung so gewählt, dass die Absorption bei der Fluoreszenzanregungswellenlänge weniger als 0.1 Einheiten der optischen Dichte betrug.

Bei der Wahl der für die Fluoreszenz (Emissions)-Messung optimalen Anregungswellenlänge sind folgende Faktoren zu berücksichtigen:

- Die optimale Anregungswellenlänge liegt bei einer intensiven Absorptionsbande der Verbindung und zugleich im energieintensiven Bereich der Strahlungsquelle des Fluoreszenzgerätes.
- Stehen mehrere Absorptionsbanden zur Auswahl, so wird bei der längstwelligsten (energieärmsten) Bande angeregt, um die Gefahr von unerwünschten Photoreaktionen möglichst klein zu halten (vgl. Verbindungen 2, 4 und 5).
- Ist die Anregungswellenlänge nicht genügend weit von der Fluoreszenzbande entfernt ($\Delta \lambda < 30 \text{ nm}$), wird das Fluoreszenzspektrum der Verbindung von zusätzlichen durch Lichtstreuung hervorgerufenen Banden störend überlagert (vgl. Fig. 4.14 und 4.15).

4.3. Experimentelle Resultate

4.3.1. Untersuchte Verbindungen

In Fig. 4.1 sind die im Rahmen von Absorptions (UV/VIS)- und Fluoreszenz (Emissions)- Messungen untersuchten Verbindungen dargestellt.

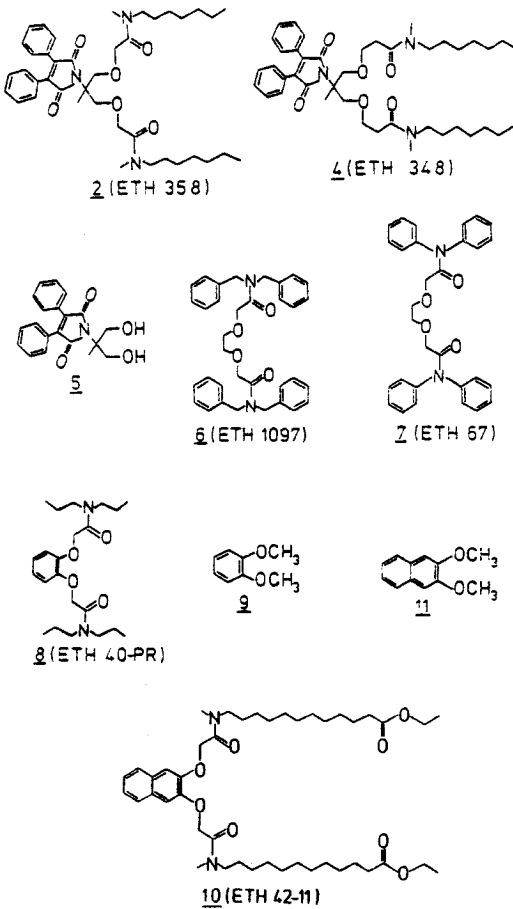


Fig. 4.1. In Absorptions (UV/VIS)- und Fluoreszenz (Emissions)- Messungen eingesetzte Verbindungen

4.3.2. Veränderung der Absorptions (UV/VIS)- Spektren der chromophoren Verbindungen 2 und 4 - 11 bei der Zugabe von Alkali- und Erdalkalimetallchloriden

Die Absorptions (UV/VIS)-Spektren der Verbindungen 2, 4 und 5 und deren Veränderung nach der Salzzugabe sind in Fig. 4.2, 4.3 und 4.4 dargestellt.

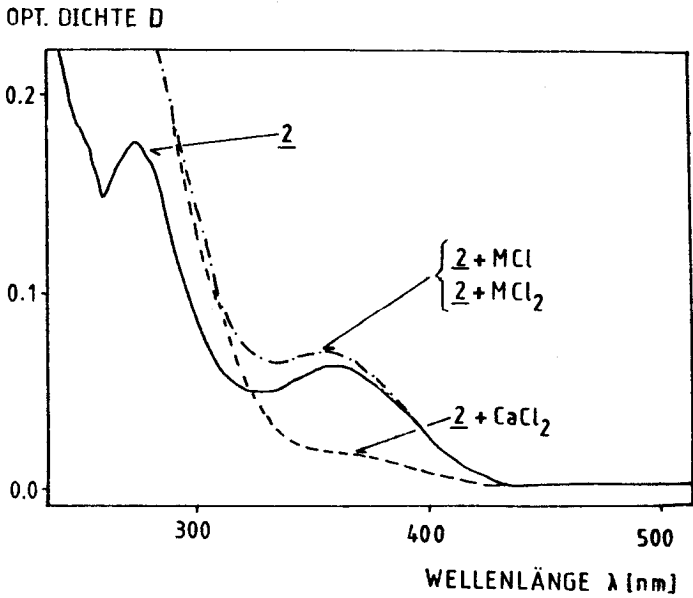


Fig. 4.2. Einfluss der Salzzugabe auf das UV/VIS-Spektrum der Verbindung 2 ($1.98 \cdot 10^{-5} M$) in Aethanol
MCl : LiCl, NaCl, KCl, RbCl, CsCl
MCl₂: MgCl₂, BaCl₂

Die Salzzugabe bewirkt bei allen drei Verbindungen eine Verstärkung der Bande bei 273 nm, zeigt jedoch nur im Falle der Verbindung 2 mit Calciumchlorid eine starke Abschwächung der Bande bei 360 nm (vgl. Fig. 4. 2). Während der Grund für den hyperchromen Effekt der kürzerwelligen Bande wahrscheinlich in der zusätzlichen Absorption der zugegebenen Salze liegt [64], kann der hypochrome Effekt der längerwelligen Bande nur durch Wechselwirkung des Liganden 2 mit dem Calciumion bei der Komplexbildung erklärt werden.

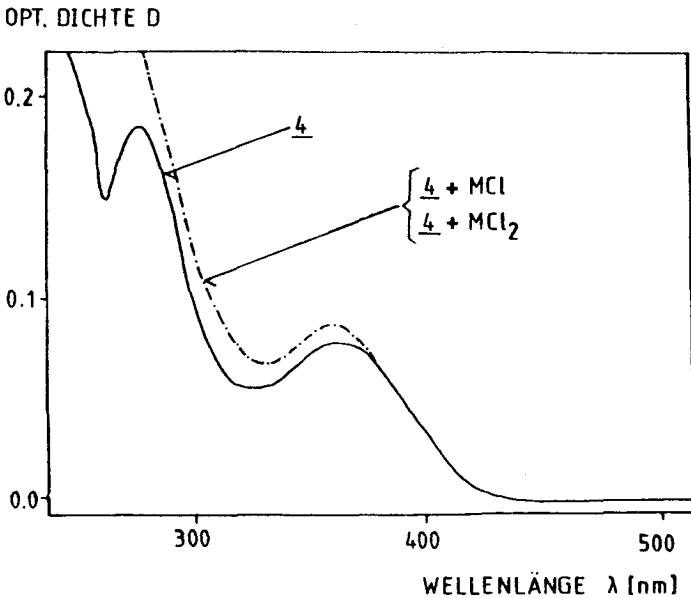


Fig. 4. 3. Einfluss der Salzzugabe auf das UV/VIS-Spektrum der Verbindung 4 ($2.02 \cdot 10^{-5} \text{M}$) in Aethanol
MCl : LiCl, NaCl, KCl, RbCl, CsCl
MCl₂: MgCl₂, CaCl₂, BaCl₂

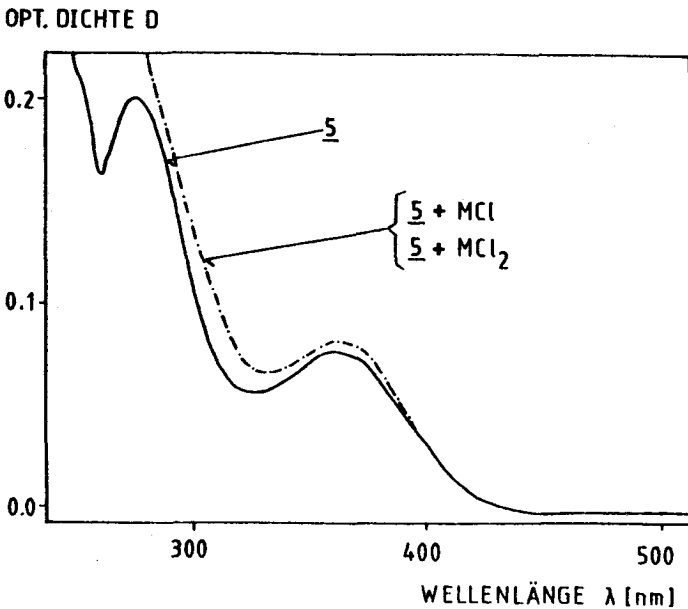


Fig. 4.4. Einfluss der Salzzugabe auf das UV/VIS-Spektrum der Verbindung 5 ($2.21 \cdot 10^{-5} M$) in Aethanol

MCl : LiCl, NaCl, KCl, RbCl, CsCl

MCl₂: MgCl₂, CaCl₂, BaCl₂

In Fig. 4.5 und 4.6 sind die Absorptions (UV/VIS)-Spektren der Verbindungen 6 und 7 vor und nach der Salzzugabe dargestellt.

Die Salzzugabe bewirkt bei beiden Verbindungen eine Verstärkung der Absorptionsbanden. Da die Salzlösungen im selben Wellenlängenbereich absorbieren [64], ist nicht eindeutig auszumachen, ob der hyperchrome Effekt allein durch die Ueberlagerung der Spektren der unkomplexierten Verbindungen und der zugegebenen Salze zu erklären ist oder ob die Zunahme der optischen Dichte noch teilweise durch die Komplexbildung der Liganden 6 und 7 mit den Kationen der Metallchloride hervorgerufen wurde.

OPT. DICHT E D

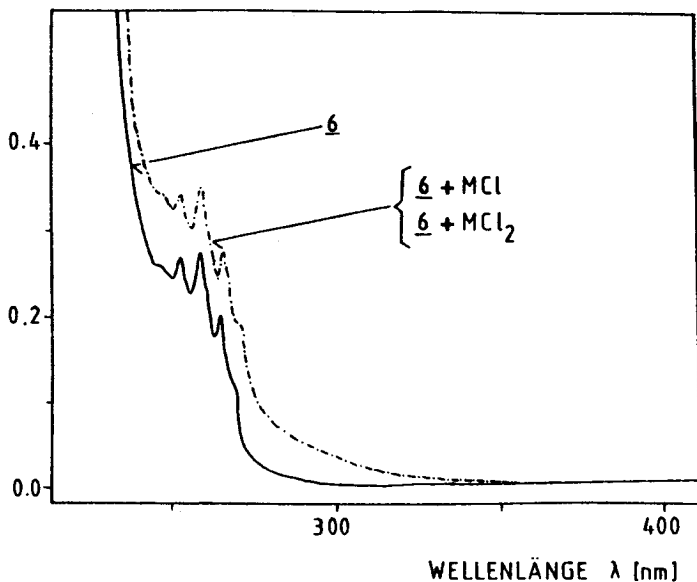


Fig. 4. 5. Einfluss der Salzzugabe auf das UV-Spektrum der Verbindung 6 ($2.73 \cdot 10^{-4} M$) in Aethanol

MCl : LiCl, NaCl, KCl, RbCl, CsCl

MCl₂: MgCl₂, CaCl₂, BaCl₂

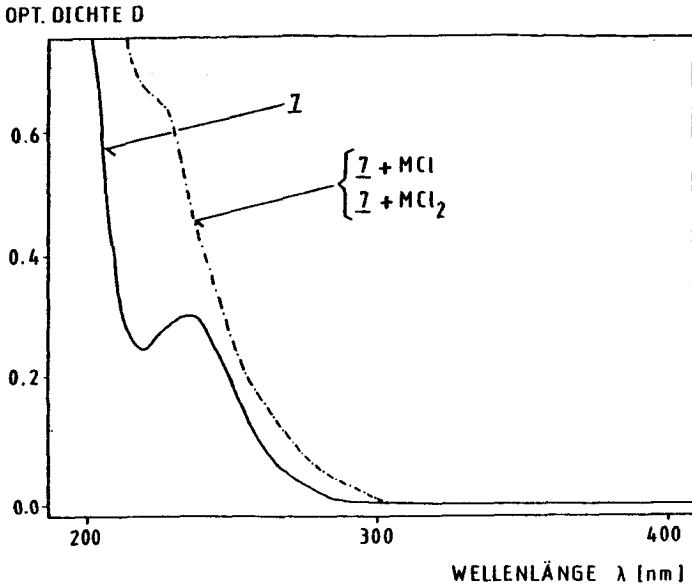


Fig. 4. 6. Einfluss der Salzzugabe auf das UV-Spektrum der Verbindung 7 ($1.27 \cdot 10^{-4} M$) in Aethanol
MCl : LiCl, NaCl, KCl, RbCl, CsCl
MCl₂: MgCl₂, CaCl₂, BaCl₂

Die Veränderung der Absorptions (UV)-Spektren der Verbindungen 8 und 9 bei der Salzzugabe sind in Fig. 4. 7 und 4. 8 aufgezeichnet.

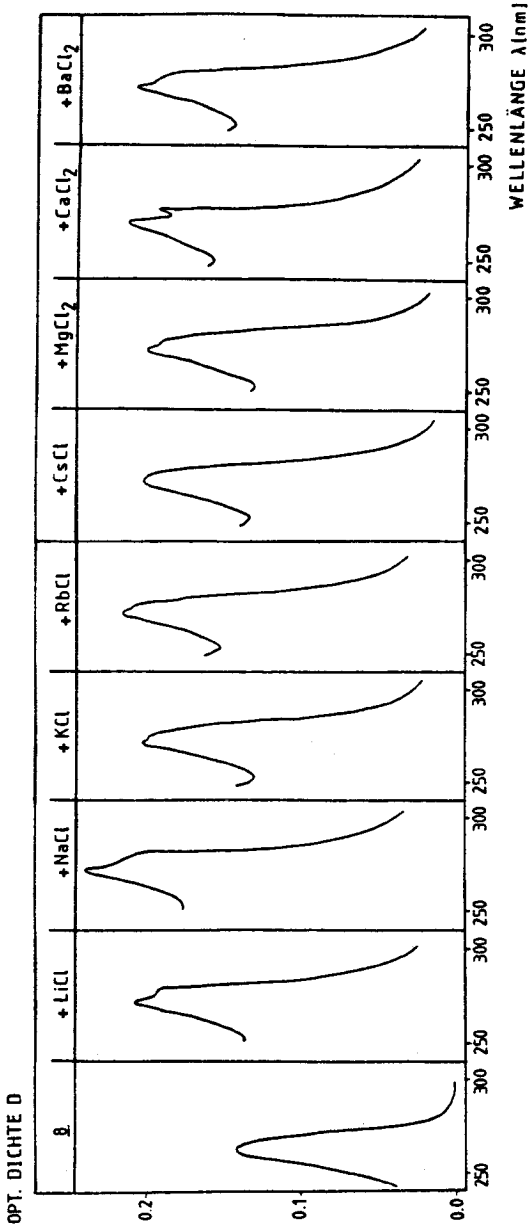


Fig. 4. 7. Einfluss der Salzzugabe auf das UV-Spektrum der Verbindung 8 ($7 \cdot 19 \cdot 10^{-5}$ M) in Aethanol

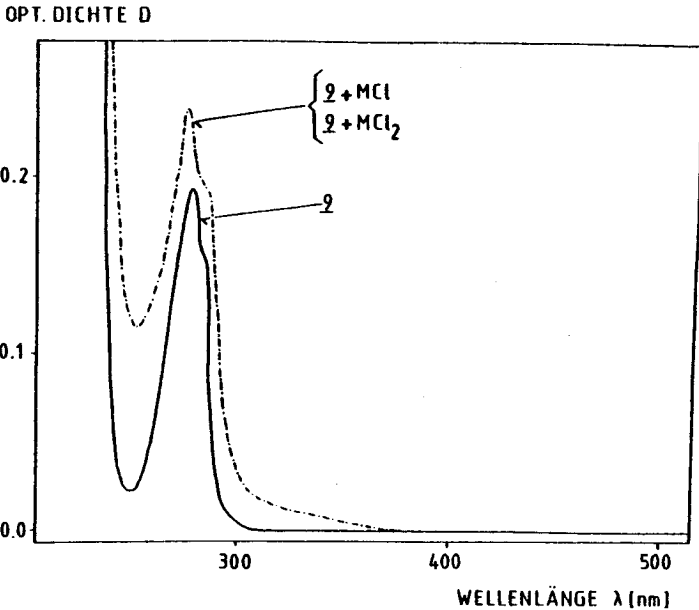


Fig. 4.8. Einfluss der Salzzugabe auf das UV-Spektrum der Verbindung 9 ($7.6 \cdot 10^{-5}$ M) in Aethanol

MCl : LiCl, NaCl, KCl, RbCl, CsCl

MCl₂: MgCl₂, CaCl₂, BaCl₂

Die Verbindungen 8 und 9 zeigen beide eine Absorptionsbande bei 275 nm. Die Salzzugabe bewirkt beim Spektrum der Verbindung 8 eine unterschiedlich starke Aufspaltung der Absorptionsbande, wogegen das Spektrum der Verbindung 9 bei der Salzzugabe nahezu unverändert bleibt.

Die stärkste Bandenaufspaltung und somit die stärkste Komplexbildung mit der Verbindung 8 wird durch die Zugabe des Calciumsalzes verursacht. Diese Untersuchungen bestätigen die von Borowitz [74] und Pedersen [28] gemachten Beobachtungen.

In Fig. 4.9 und 4.10 sind die Absorptions (UV)-Spektren der Verbindungen 10 und 11 und deren Veränderung bei der Salzzugabe wiedergegeben.

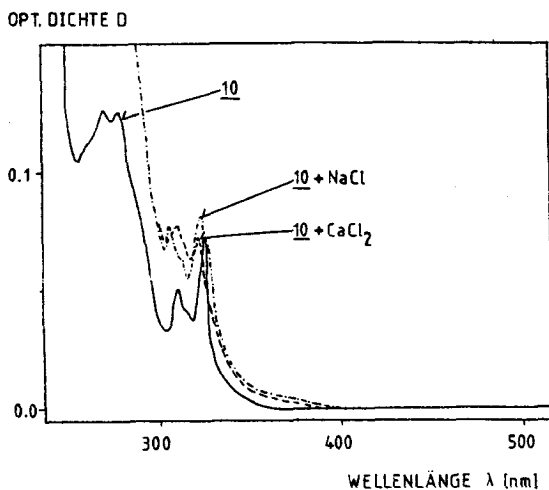
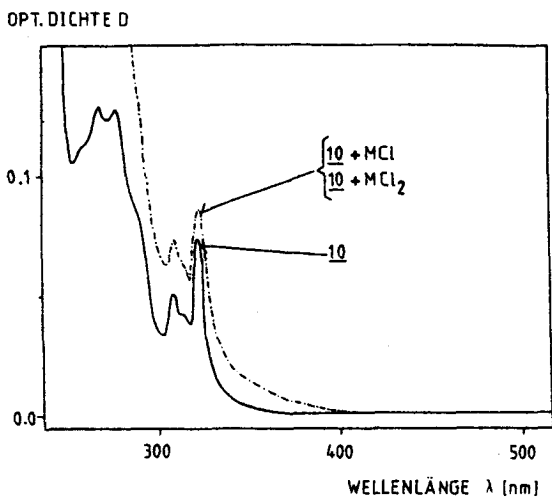


Fig. 4.9. Einfluss der Salzzugabe auf das UV-Spektrum der Verbindung 10 ($3.08 \cdot 10^{-5}$ M) in Aethanol
MCl : LiCl, KCl, RbCl, CsCl
MCl₂: MgCl₂, BaCl₂

OPT. DICHTE D

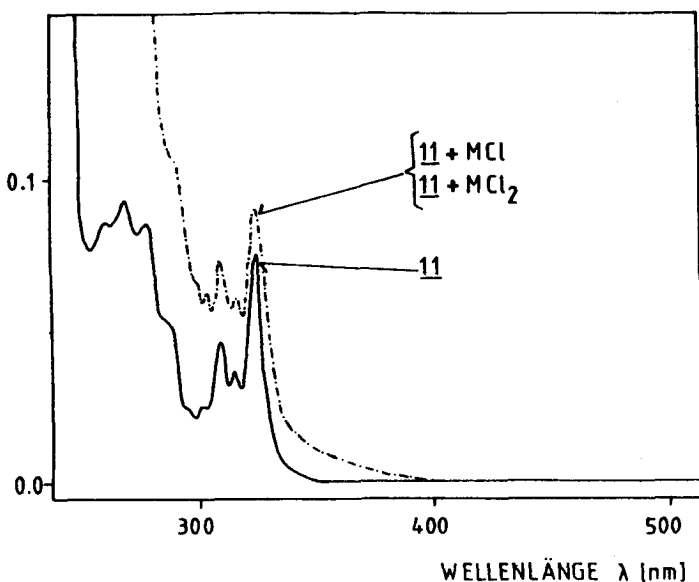


Fig. 4.10. Einfluss der Salzzugabe auf das UV-Spektrum der Verbindung 11 ($2.08 \cdot 10^{-5} M$) in Aethanol
 MCl : LiCl, NaCl, KCl, RbCl, CsCl
 MCl_2 : MgCl₂, CaCl₂, BaCl₂

Die Salzzugabe bewirkt bei den Spektren beider Verbindungen eine intensive Zunahme der optischen Dichte der kürzerwelligen Banden. Dieser hyperchrome Effekt ist mit grosser Wahrscheinlichkeit durch die zusätzliche Absorption der Salzlösungen bedingt [64]. Bei der Zugabe von Natrium- bzw. Calciumchlorid zu Lösungen der Verbindung 10 beobachtet man eine Blauverschiebung der längerwelligen Banden von 2 bzw. 4 nm, die sich nur durch eine starke Komplexbildung der beiden Kationen mit dem Liganden 10 erklären lässt. Die für die Verbindung 10 festgestellte hypsochrome Verschiebung tritt bei der Zugabe von Natrium- bzw. Calciumchlorid zu Verbindung 11 nicht auf.

4.3.3. Veränderung der Fluoreszenz (Emissions)-Spektren der chromophoren Verbindungen 2 und 4 - 11 bei der Zugabe von Alkali- und Erdalkalimetallchloriden

Die Fluoreszenz (Emissions)-Spektren der Verbindungen 2, 4 und 5 und deren Veränderung bei der Salzzugabe sind in Fig. 4.11 , 4.12 und 4.13 dargestellt.

FLUORESZENZINT.

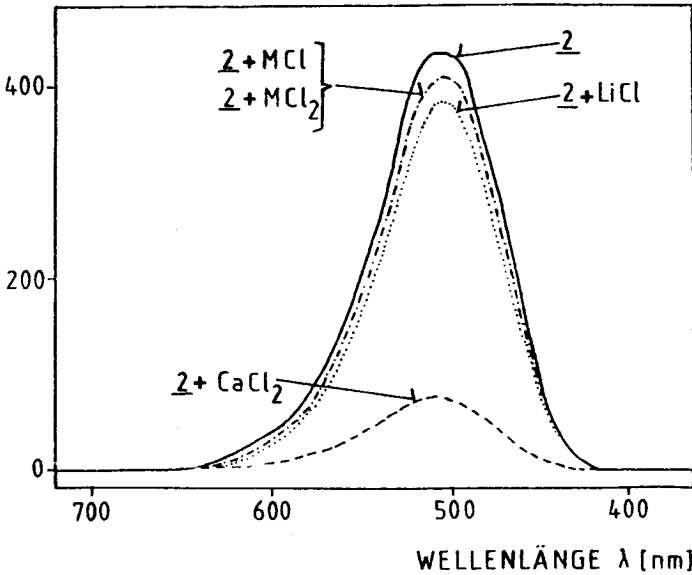


Fig. 4.11. Einfluss der Salzzugabe auf das Fluoreszenzspektrum der Verbindung 2 ($1.07 \cdot 10^{-5}$ M) in Aethanol
Anregungswellenlänge: 360 nm
 MCl : NaCl, KCl, RbCl, CsCl
 MCl_2 : MgCl₂, BaCl₂

FLUORESCENZINT.

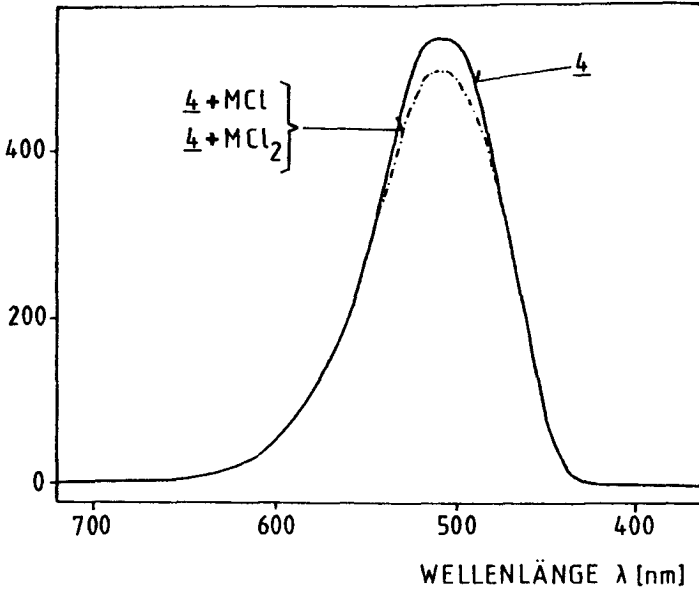


Fig. 4.12. Einfluss der Salzzugabe auf das Fluoreszenzspektrum der Verbindung 4 ($2.11 \cdot 10^{-5}$ M) in Aethanol
Anregungswellenlänge: 360 nm
MCl : LiCl, NaCl, KCl, RbCl, CsCl
MCl₂: MgCl₂, CaCl₂, BaCl₂

Die Verbindungen 2 und 4 bzw. 5 zeigen bei einer Anregungswellenlänge von 360 nm eine Fluoreszenzbande mit einem Maximum bei 504 bzw. 514 nm. Während die Salzzugabe zu den Lösungen der Verbindungen 4 und 5 nur eine sehr geringe Abnahme der Fluoreszenzintensität bewirkt, beobachtet man bei der Calciumchloridzugabe zu Verbindung 2 ein sehr starkes Quenching, wie dies wegen des starken hypochromen Effektes im Absorptions (UV/VIS)-Spektrum (siehe Fig. 4.2) gemäss Gleichung (4.2) zu erwarten ist. Die markante Abnahme der Fluoreszenzintensität lässt

FLUORESZENZINT.

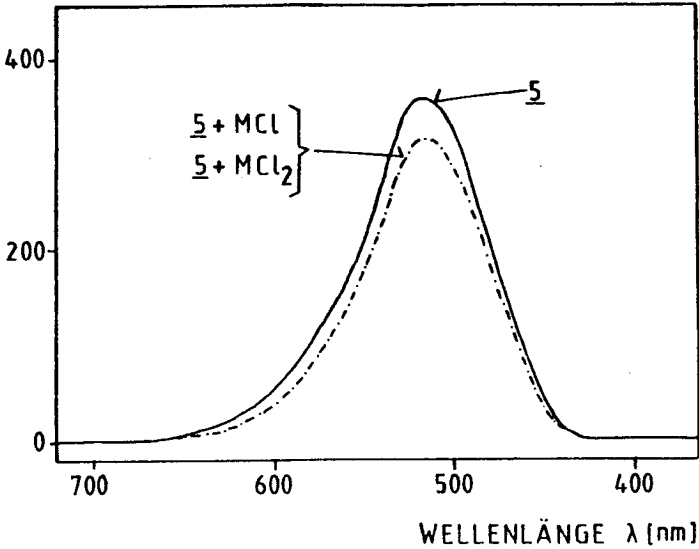


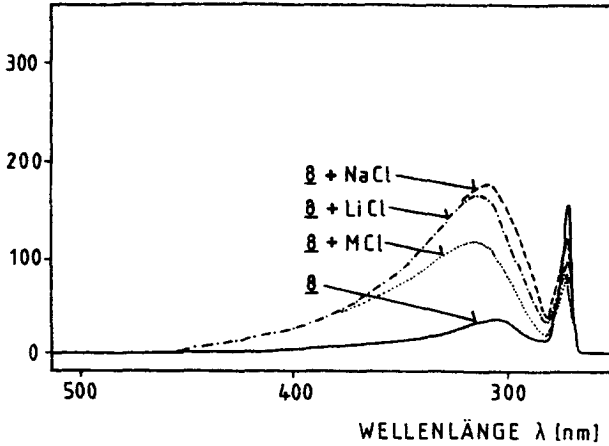
Fig. 4. 13. Einfluss der Salzzugabe auf das Fluoreszenzspektrum der Verbindung 5 ($2.21 \cdot 10^{-5} M$) in Aethanol
Anregungswellenlänge: 360 nm
MCl : LiCl, NaCl, KCl, RbCl, CsCl
MCl₂: MgCl₂, CaCl₂, BaCl₂

sich nur mit der starken Komplexbildung des Calciumions mit dem Liganden 2 erklären.

Die Verbindungen 6 und 7 zeigen bei der Anregungswellenlänge von 235 bzw. 265 nm eine sehr geringe Fluoreszenzintensität. Die Salzzugabe bewirkt eine starke Zunahme der Fluoreszenzintensität. Da jedoch die Salzlösungen im selben Wellenlängenbereich Fluoreszenzbanden zeigen, lassen sich aus den Spektrenveränderungen keine schlüssigen Aussagen über das Komplexierungsverhalten machen. Die Verbindungen 6 und 7 sind daher für Fluoreszenzuntersuchungen dieser Art nicht geeignet.

Die Veränderungen der Fluoreszenz (Emissions)-Spektren der Verbindungen 8 und 9 bei der Salzzugabe sind in Fig. 4.14 und 4.15 aufgezeichnet.

FLUORESZENZINT.



FLUORESZENZINT.

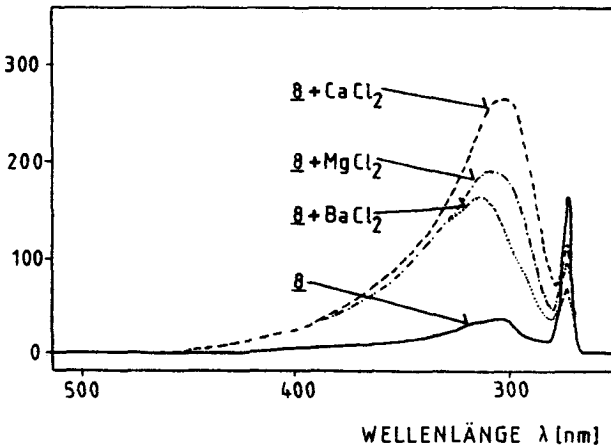


Fig. 4.14. Einfluss der Salzzugabe auf das Fluoreszenzspektrum der Verbindung 8 ($5 \cdot 10^{-5}$ M) in Aethanol
Anregungswellenlänge: 270 nm
MCl: KCl, RbCl, CsCl

Die Verbindungen 8 und 9 zeigen bei einer Anregungswellenlänge von 270 nm eine Fluoreszenzbande mit einem Maximum bei 310 nm. Die Salzzugaben zu einer Lösung der Verbindung 9 bewirken keine nennenswerte Veränderung der Fluoreszenzintensität.

Im Gegensatz dazu verursachen die zu einer Lösung der Verbindung 8 zugegebenen Salze eine unterschiedliche Fluoreszenzzunahme. Die stärkste Veränderung der Fluoreszenzintensität wird in Analogie zum UV-Spektrum (siehe Fig. 4.7) bei der Zugabe von Calciumchlorid beobachtet, das mit dem Liganden 8 die stärkste Komplexbildung zeigt [74].

FLUORESZENZINT.

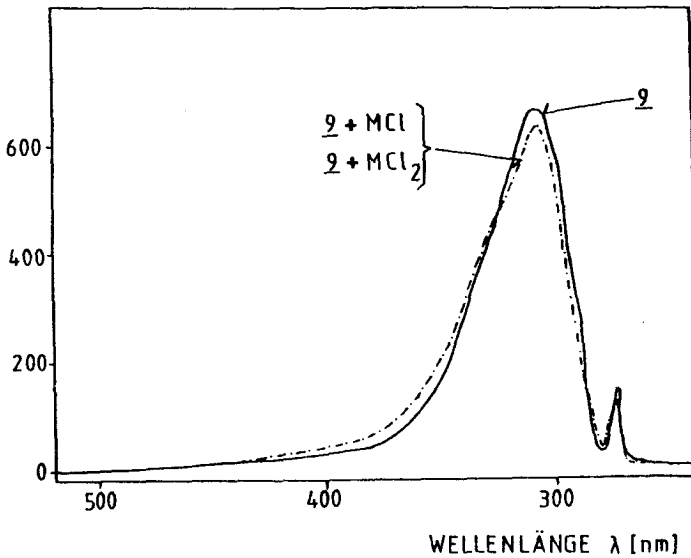


Fig. 4.15. Einfluss der Salzzugabe auf das Fluoreszenzspektrum der Verbindung 9 ($3.8 \cdot 10^{-5}$ M) in Aethanol
Anregungswellenlänge: 270 nm
MCl : LiCl, NaCl, KCl, RbCl, CsCl
MCl₂: MgCl₂, CaCl₂, BaCl₂

In Fig. 4.16 und 4.17 sind die Fluoreszenz (Emissions)-Spektren der Verbindungen 10 und 11 und deren Veränderung bei der Salzzugabe dargestellt.

Für die Verbindungen 10 und 11 beobachtet man bei einer Anregungswellenlänge von 270 nm eine Fluoreszenzbande mit zwei Maxima bei 326 und 340 nm. Während die Salzzugaben zu einer Lösung der Verbindung 11 zu keiner signifikanten Veränderung der Fluoreszenzintensität führen, verursachen die Salzzugaben zu einer Lösung der Verbindung 10 unterschiedliche Veränderungen der Fluoreszenzintensitäten. Die stärksten Fluoreszenzzunahmen werden durch die Zugabe der Calcium- und Natriumsalze bewirkt, deren starke Komplexbildung im UV-Spektrum (siehe Fig. 4.9) eine Blauverschiebung der längerwelligen Banden verursacht.

FLUORESZENZINT.

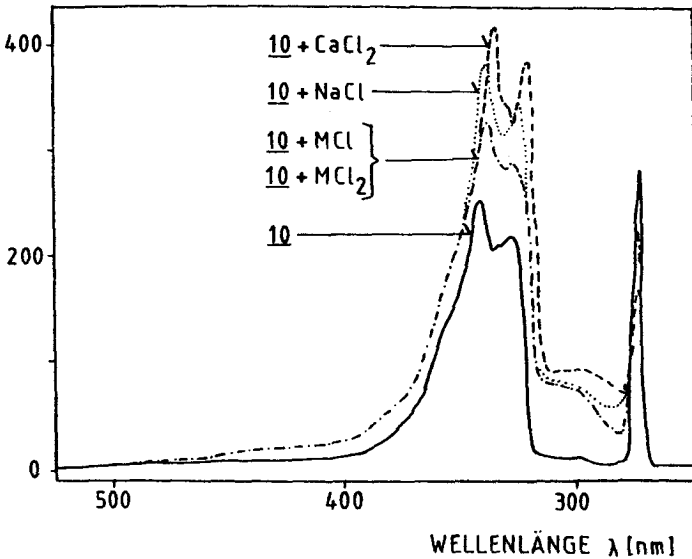


Fig. 4.16. Einfluss der Salzzugabe auf das Fluoreszenzspektrum der Verbindung 10 ($2.56 \cdot 10^{-5}$ M) in Aethanol

Anregungswellenlänge: 270 nm

MCl : LiCl, KCl, RbCl, CsCl

MCl₂: MgCl₂, BaCl₂

FLUORESZENZINT.

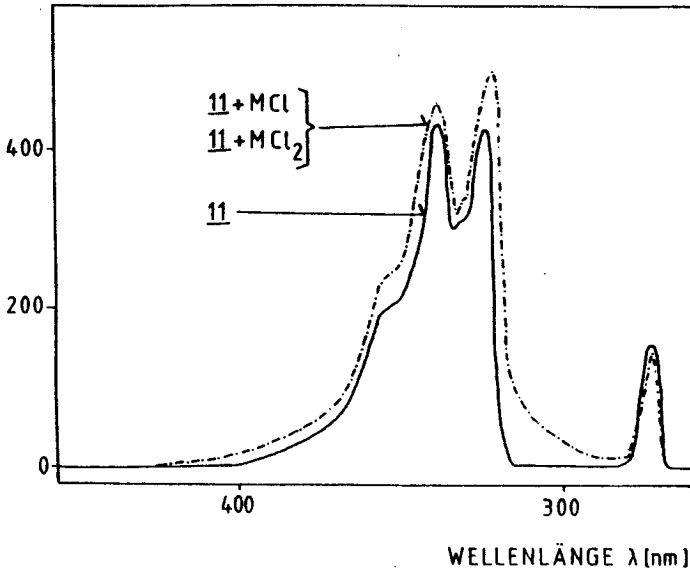


Fig. 4.17. Einfluss der Salzzugabe auf das Fluoreszenzspektrum der Verbindung 11 ($2.08 \cdot 10^{-5}$ M) in Aethanol
Anregungswellenlänge: 270 nm
MCl : LiCl, NaCl, KCl, RbCl, CsCl
MCl₂: MgCl₂, CaCl₂, BaCl₂

4.3.4. Aenderung der Fluoreszenzspektren der Liganden 2 und 8 bei der Zugabe verschiedener Mengen von Calciumchlorid

Während die unterschiedlichen Veränderungen der Absorptions (UV/VIS)- und Fluoreszenz (Emissions)-Spektren der Verbindungen 2 und 4 - 11 bei der Zugabe verschiedener Salze derselben Konzentration Aussagen über die Stärke der Komplexbildung erlauben (siehe Kap. 4.3.2 und 4.3.3), liefert die Veränderung der Spektren eines Liganden bei der Zugabe verschie-

dener Konzentrationen desselben Salzes Informationen über die Stöchiometrie des Komplexes (vgl. [212 - 214]).

Von den untersuchten Verbindungen eignen sich die Fluoreszenzspektren der Liganden 2 und 8 (vgl. Fig. 4.11 und 4.14) wegen der starken Veränderung der Fluoreszenzintensität bei der Calciumchloridzugabe vorzüglich für diese Untersuchungen.

In Fig. 4.18 und 4.19 bzw. 4.20 und 4.21 ist die Änderung der Fluoreszenzintensität der Liganden 2 und 8 für verschiedene Calcium/Ligand-Konzentrations-Verhältnisse dargestellt.

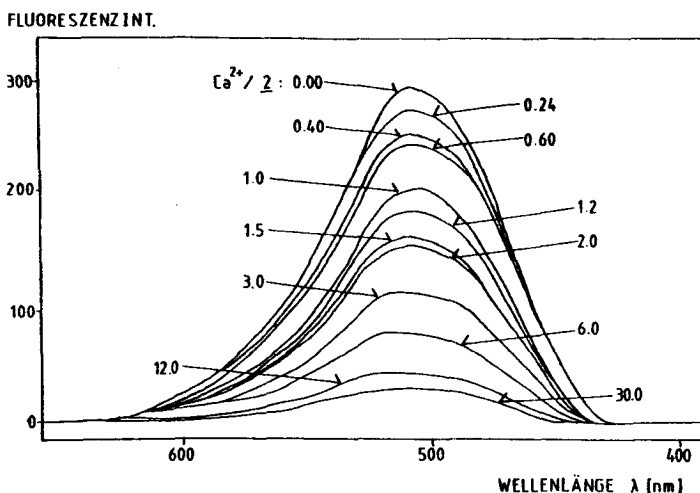


Fig. 4.18. Veränderung des Fluoreszenzspektrums des Liganden 2 ($1.82 \cdot 10^{-5} M$) bei verschiedenen Calcium/Ligand-Konzentrations-Verhältnissen (molar)

Lösungsmittel: Aethanol

Anregungswellenlänge: 360 nm

Die Fluoreszenzspektren der Liganden 2 und 8 zeigen bei der Calciumchloridzugabe eine lineare Abnahme bzw. Zunahme der Fluoreszenzintensität bis zu einem Metall/Ligand-Verhältnis von 1.2 bzw. 1.6 (siehe Fig. 4.19 bzw. 4.21). Mit zunehmenden Metall/Ligand-Verhältnissen beobachtet man eine Abnahme der Veränderung der Fluoreszenzintensität. Da jedoch im Gegensatz zu Versuchen an Kronenäthern mit Alkalimetallionen [212 - 214] kein konstanter Endwert der Fluoreszenzintensität erreicht wird, lässt sich die in früheren Untersuchungen gefundene 1:1-Ca²⁺:Ligand-Stöchiometrie [52, 55, 64, 74, 224] mit diesen Messungen nicht belegen.

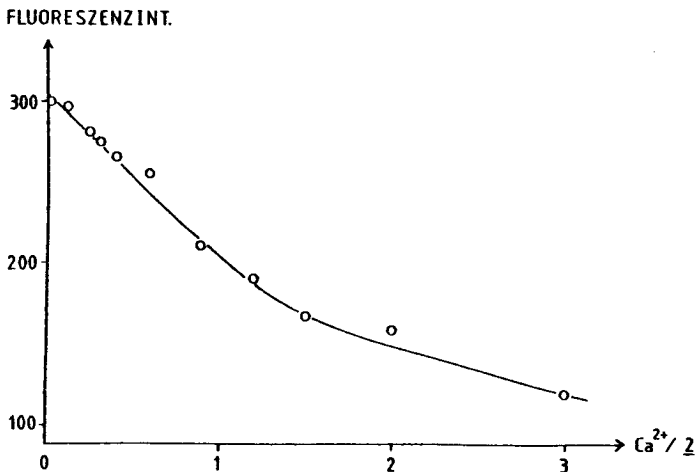


Fig. 4.19. Abhängigkeit der Fluoreszenzintensität des Liganden 2 ($1.82 \cdot 10^{-5}$ M) vom Calcium/Ligand-Konzentrations-Verhältnis (molar)

Lösungsmittel: Aethanol

Anregungswellenlänge: 360 nm

Fluoreszenzwellenlänge: 504 nm

Der lineare Verlauf der Fluoreszenzintensitätsveränderung ermöglicht den Einsatz der Liganden 2 und 8 zur Bestimmung der Calciumkonzentration in organischen Lösungsmitteln bei Metall/Ligand-Verhältnissen < 1.2 bzw. < 1.6 .

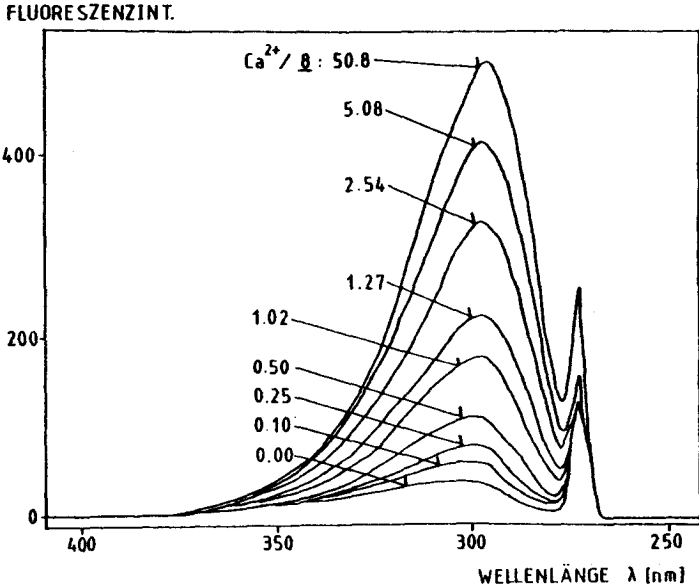


Fig. 4.20. Veränderung des Fluoreszenzspektrums des Liganden 8 ($2.15 \cdot 10^{-4}$ M) bei verschiedenen Calcium/Ligand-Konzentrations-Verhältnissen (molar)
Lösungsmittel: Aethanol
Anregungswellenlänge: 270 nm

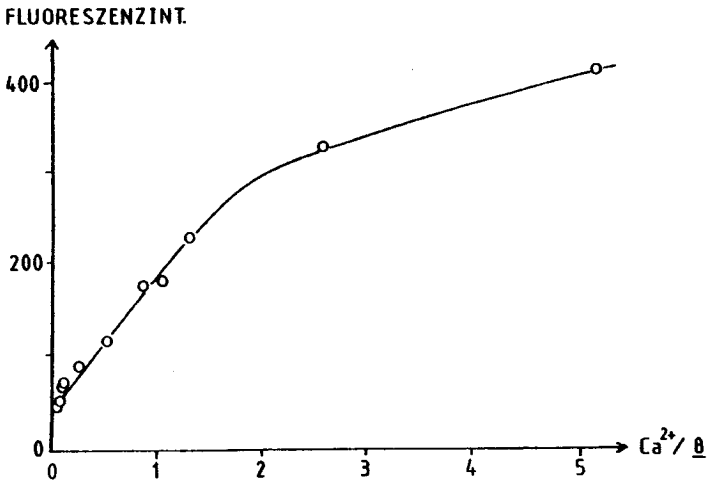


Fig. 4. 21. Abhängigkeit der Fluoreszenzintensität des Liganden 8 ($2.15 \cdot 10^{-4}$ M) vom Calcium/Ligand-Konzentrations-Verhältnis (molar)
Lösungsmittel: Aethanol
Anregungswellenlänge: 270 nm
Fluoreszenzwellenlänge: 298 nm

4. 3. 5. Diskussion der Resultate

Die Verbindungen 5, 9 und 11 sind wegen des Fehlens geeigneter Koordinationszentren [78] keine wirksamen Komplexbildner für Alkali- und Erdalkalimetallionen. Man beobachtet daher bei der Salzzugabe keine signifikante Veränderung der Absorptions (UV/VIS)- und Fluoreszenz (Emissions)-Spektren (vgl. [28, 74]).

Die Spektren des uranylselektiven Liganden 4 (siehe Tab. 3.2) erfahren bei der Zugabe von Alkali- und Erdalkalisalzen ebenfalls keine markanten Veränderungen. Die daraus ersichtliche fehlende Komplexbildung ist ein möglicher Grund für die in potentiometrischen Messungen mit den Liganden 3 und 4 beobachtete starke Diskriminierung der Alkali- und Erdalkalimetallionen.

Von den Alkali- und Erdalkalichloriden zeigt bei der Komplexbildung mit den Liganden 2, 8 und 10 Calciumchlorid die stärksten Spektrenveränderungen und bestätigt damit die mit Dampfdruckosmometrie [52, 55] und differentieller UV-Spektroskopie [74] ermittelten grossen Komplexbildungskonstanten für dieses Ion.

Die relativ schwache Spektrenveränderung des Liganden 10 bei der Calciumchloridzugabe ist durch die früher beobachtete schwache Komplexbildung der Verbindung 10 verglichen mit der Verbindung 8 erklärbar [74].

Während die Veränderungen der Spektren des Liganden 8 bei der Zugabe von Calciumchlorid analog sind mit dem Einfluss von Kalium bei der Komplexbildung mit Dibenzo-18-krone-6 [28, 29, 187, 210], zeigen die Spektren des Liganden 10 bei der Zugabe von Calciumchlorid und 2,3-Naphtho-20-krone-6 bei der Zugabe von Caesiumchlorid [212 - 214] eine bedeutend geringere Übereinstimmung.

Die im Rahmen anderer Arbeiten ermittelte 1:1-Ca²⁺:Ligand-Stöchiometrie für den dem Liganden 2 strukturell ähnlichen Liganden 1 [52, 55, 64, 224] und den Liganden 8 [74] kann mit den Messungen in Kap. 4.3.4 nicht belegt werden, da eine eindeutige Bestimmung des Endpunkts der Fluoreszenzintensitätsänderung nicht möglich ist. Der lineare Verlauf der Fluoreszenzintensitätsänderung bei Calcium/Ligand-Konzentrations-Verhältnissen von <1.2 bzw. <1.6 ermöglicht den Einsatz der Liganden 2 bzw. 8 zur Bestimmung von Calciumkonzentrationen in organischen Lösungsmitteln im linearen Konzentrationsbereich.

5. EXPERIMENTELLER TEIL

5.1. Transportexperimente

5.1.1. Membranherstellung

Zur Herstellung der Membranen für Transportexperimente wurde eine Stammmembran hergestellt, wie dies in Kap. 5.2.1 beschrieben ist. Einen Zehntel dieser Stammmembran löste man in 2-3 ml Tetrahydrofuran (puriss. p. a., Fluka AG, CH-9470 Buchs, Schweiz) und goss die Lösung in einen auf einer Glasplatte fixierten Glasring (Durchmesser 23 mm). Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels erhielt man eine elastische Membran von ca. 20 μm Dicke. Die sehr dünne Membran wurde zur Erhöhung ihrer Stabilität auf einen Teflonring (Innendurchmesser 10 mm, Aussendurchmesser 16 mm, Dicke 0.1 mm) aufgezogen und so auf eine Trägerplatte der Messzelle (vgl. Fig. 5.1) gebracht.

5.1.2. pH-Messungen

Die zeitliche Aenderung des pH-Wertes der Aussenlösung 1 (siehe Fig. 5.2) wurde mit Hilfe eines pH-Meters (PW 9409, Philips AG, CH-8027 Zürich, Schweiz) und einer Mini-pH-Glaselektrode (Sonderanfertigung W. Möller, Glasbläserei, CH-8050 Zürich, Schweiz) verfolgt. Die Eichung des pH-Meters erfolgte mit Pufferlösungen für pH 4, 7 und 9.

5.1.3. Bestimmung der transportierten Menge Li^+

Die Transportexperimente wurden in der in Fig. 5.1 abgebildeten Messzelle durchgeführt. Die Messanordnung zur Bestimmung der transportierten Menge von Lithiumionen als Funktion der Zeit ist in Fig. 5.2 schematisch dargestellt. Die Konzentrationsänderungen in Aussenlösung 2 wurden mit Hilfe eines mit einer Graphitrohrküvette (Typ HGA -72, Perkin-

Elmer AG, CH-8700 Küssnacht, Schweiz) und einer Hohlkathodenlampe (Intensitron Lamp, Perkin-Elmer) ausgerüsteten Atomabsorptionsspektrophotometer (Typ 300, Perkin-Elmer und Co. GmbH, Bodenseewerk, D-7770 Ueberlingen, BRD) bestimmt. Das Messsignal wurde mit einem Schreiber (W+W 1100, Kontron AG, CH-8048 Zürich, Schweiz) aufgezeichnet.

Bei der Methode der flammenlosen Atomabsorptionsspektroskopie wird die Probe unbekannter Konzentration in einem elektrisch geheizten Graphitrohr getrocknet, thermisch zersetzt und atomisiert. Die Konzentration der dabei entstehenden Atomwolke wird durch Bestrahlung mit einer Hohlkathodenlampe spektrophotometrisch erfasst. Das Messsignal ist dabei weitgehend

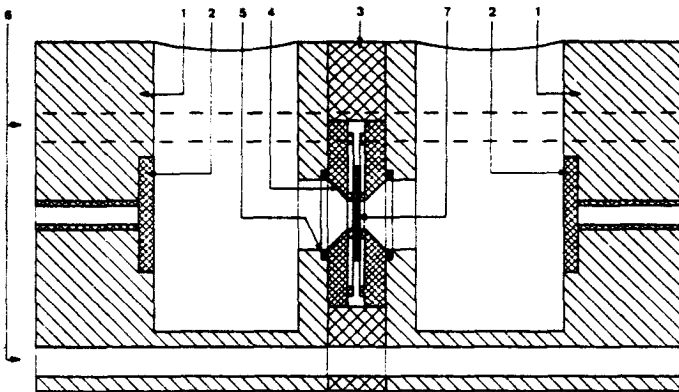


Fig. 5.1. Messzelle

- | | |
|-----------------------------------|---|
| 1 Zellenblock | 5 Dichtungsringe |
| 2 Silber-Silberchlorid-Elektroden | 6 Bohrungen zur Aufnahme von Halteschrauben |
| 3 Distanzring | 7 Membran |
| 4 Membranträger | |

Das Kammervolumen beträgt maximal 20 ml und die aktive Membranoberfläche 0.2 cm^2

proportional zur atomaren Konzentration des zu bestimmenden Elementes [230]. Die atomare Konzentration ist jedoch nicht allein eine Funktion der total eingebrachten Menge des zu bestimmenden Elementes, sondern auch von Geräteparametern (Lampenstrom, Photomultiplier, Atomisierungstemperatur), Matrixeffekten (Lösungsmittel, Fremdionen) und dem Probenvolumen abhängig. Aus diesen Gründen muss das Gerät bei der Ermittlung jedes Messpunktes neu geeicht werden. Um durch Matrixeffekte bedingte Messfehler möglichst zu vermeiden, stellte man die Eichlösungen durchwegs aus den Elektrolytlösungen her, die in die Messkammer gegeben wurden. Als die genaueste und kontaminationsfreiste Methode erwies sich die Zugabe der Stammlösungen zu den in Quarzküvetten vorgelegten Elektrolytlösungen.

Die Geräteparameter für die Bestimmung der Lithiumkonzentrationen mit KCl im Ueberschuss bei einer Wellenlänge von 670.8 nm sowie die resultierende Eichkurve sind in Tab. 5.1 angegeben.

Tab. 5.1. Geräteparameter und resultierende Eichkurve für die Bestimmung der Lithiumkonzentrationen
 Elektrolyt im Ueberschuss : KCl ($10^{-3}M$)
 Wellenlänge : 670.8 nm

Temperaturprogramm						linearer Bereich der Eichkurve
Trocknen		Therm. Zersetzen		Atomisieren		
°C	t(sec)	°C	t(sec)	°C	t(sec)	
100	20	1000	10	2600	10	$2 \cdot 10^{-6} - 10^{-5} M$

Für die Auswertung der Messresultate wurden die Eichkurven entsprechend der Methode der kleinsten Fehlerquadrate linear regressiert. Nach den üblichen Rechenmethoden [231] durchgeführte Fehleranalysen für ähnliche Transportsysteme ergaben für die Probenlösungen Standardabweichungen zwischen 0.8 und 6.0 % [75] bzw. 2.0 und 9.0 % [76].

5.1.4. Messmethodik

In Fig. 5.2 ist die Messanordnung zur Bestimmung der transportierten Menge von Lithiumionen als Funktion der Zeit schematisch dargestellt. Zu Beginn jedes Transportexperimentes wurden in die beiden Messkammern (siehe Fig. 5.1) gravimetrisch bestimmte Mengen (20g) der jeweils gewählten Elektrolytlösung (vgl. Fig. 2.5 und 2.6) gefüllt. Für gute Durchmischung der Elektrolytlösungen in den Messkammern während des Experimentes sorgten zwei Magnetrührer. Die Zelle wurde auf ihre Undurchlässigkeit geprüft, indem man zwei Stunden nach dem Start des Versuchs eine Konzentrationsmessung vornahm. Diese Blindversuche ergaben in Aussenlösung 2 (vgl. Fig. 5.2) bei einer dichten Zelle keine messbaren Lithiumkonzentrationen. Die weiteren Konzentrationsbestimmungen erfolgten in Abständen von 1 bis 2 Stunden.

Zur Ermittlung der Mess- und Eichpunkte wurden jeweils 3 10 μ l-Proben (10 μ l Eppendorfpipette) in die Graphitrohrküvette eingespritzt. Der Durchschnitt dieser 3 Messergebnisse gelangte zur Auswertung. In einigen Experimenten wurde ein pH-Gradient mit Hilfe einer 10⁻³ M KOH-Lösung (Aussenlösung 1) und einer 10⁻³ M HCl-Lösung (Aussenlösung 2) eingestellt (vgl. Fig. 2.5).

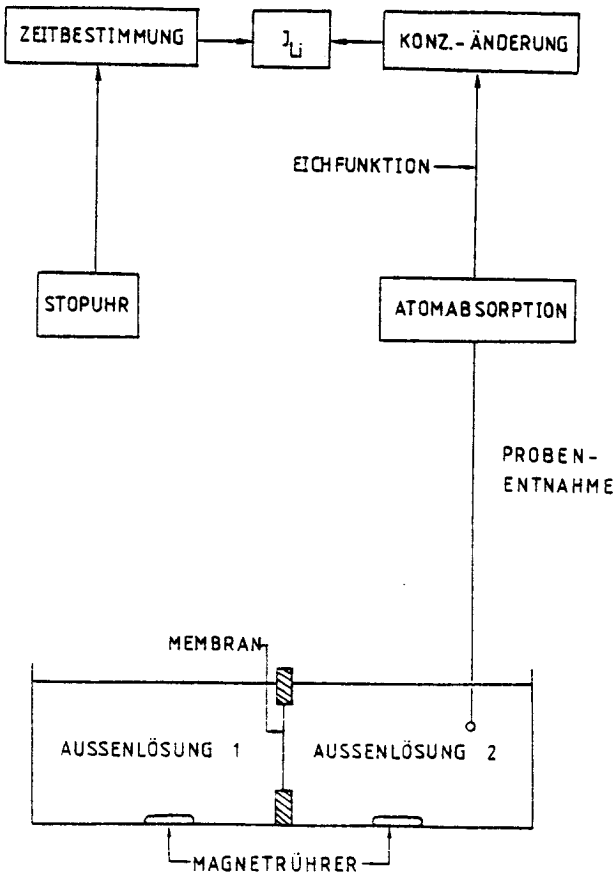


Fig. 5.2. Schematische Darstellung der Messanordnung zur Bestimmung der transportierten Menge Lithiumionen als Funktion der Zeit

5.2. EMK-Messungen

5.2.1. Membranherstellung

Für die Sensoren mit den elektrisch neutralen Liganden sind Polyvinylchlorid-(PVC)-Flüssigmembranen verwendet worden. Die Herstellung von ähnlichen PVC-Membranen wurde erstmals von Bloch [232] und später von Moody und Thomas [91, 233] beschrieben.

Die Membranen wurden aus dem jeweiligen Liganden (1 bis 3 mg), Polyvinylchlorid (ca. 60 mg, SDP, hochmolekular, Lonza AG, CH-3930 Visp, Schweiz) und dem Membranlösungsmittel (ca. 120 mg) hergestellt, indem diese Komponenten in 2 bis 3 ml Tetrahydrofuran (puriss. p. a., Fluka AG, CH-9470 Buchs, Schweiz) gelöst wurden. Die Lösung goss man in einen auf einer Glasplatte fixierten Ring (Durchmesser 23 mm). Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels erhielt man elastische Membranen von ca. 0.2 mm Dicke, aus denen die kleineren Membranen von 7 mm Durchmesser zum Einsatz in die Elektrode ausgestanzt wurden. Die Dicke der Membranen wurde mit einer Mikrometerschraube bestimmt.

5.2.2. Messkette, Indikator- und Referenzelektroden

Der verwendete Messkettentyp ist in Kap. 3.1 beschrieben. Die PVC-Membranen wurden in Philips IS-560 Elektrodenschäften (N. V. Gloeilampenfabrieken, Eindhoven, Holland) [92] eingebaut. Als Innenlösung wählte man für die Lithiumsensoren eine 10^{-2} M Lithiumchloridlösung, für die Uranylensoren eine Lösung, die 10^{-3} M an UO_2Cl_2 und 10^{-3} M an HCl war [63].

Als Referenzhalbzelle (vgl. Fig. 3.1) diente eine Kalomelelektrode (gesättigt an KCl) mit einer Elektrolytbrücke [6]. Der Brückenelektrolyt war für die Messungen mit dem Liganden 1 eine 0.1 M NH_4NO_3 -Lösung [41, 52, 54], für jene mit dem Liganden 2 eine 3 M KCl-Lösung und schliesslich für die Liganden 3 und 4 eine 3 M KCl- oder eine 1 M KNO_3 -Lösung [63].

5.2.3. Messmethodik

Die Selektivitätsfaktoren wurden durch Einzelmessungen des reinen Mess- bzw. Störions und durch Auswertung nach Gleichung (3.5) (Separate Solution Technique) [98, 126] bestimmt.

Die gemessenen EMK-Werte wurden für die Darstellung der Elektrodenfunktionen jeweils um den nach Henderson [125] berechneten Beitrag des Flüssigkeitspotentials E_D (siehe Gleichung (3.12)) korrigiert.

5.2.4. Messgeräte

Die EMK-Messungen wurden bei 25°C mit Hilfe eines Impedanzwandlers (Philbrick 1702-01 Teledyne Philbrick, Dedham, Mass. 02026) mit einer Eingangsimpedanz von $10^{14}\Omega$ in Kombination mit einem Relaismultiplexer (hergestellt in unserem Laboratorium; Reed-Relay MRA-258, FR-Electronics, Flight Refuelling Ltd., Wimborne, Dorset, England), einem Digitalvoltmeter (Solartron/Schlumberger A240 Solartron Electronic Group Ltd., Farborough, Hampshire, England) und einem Drucker (Print Swiss DT 21 MkII Wenger Datentechnik, CH-4000 Basel, Schweiz) durchgeführt. Die Standardabweichungen einer Einzelmessung bezüglich der Messgeräte beträgt weniger als 0.1 mV.

5.3. Absorptions(UV/VIS)- und Fluoreszenz(Emissions)-Messungen

5.3.1. Darstellung der Absorptions- und Fluoreszenzspektren

Die Absorptions (UV/VIS)-Spektren der Verbindungen 2 und 4 bis 11 wurden im Bereich von 200 bis 500 nm untersucht. Dabei registrierte man die optische Dichte D als Funktion der Wellenlänge λ (nm). Die Fluoreszenz (Emissions)-Spektren der Verbindungen 2, 4 und 5 wurden im Bereich von 400 bis 700 nm und die Spektren der Verbindungen 6 bis 11 im Bereich von

250 bis 500 nm aufgenommen. Dabei zeichnete man die Fluoreszenzintensität F als Funktion der Wellenlänge λ (nm) auf. Die Fluoreszenzspektren sind nicht korrigiert für geräteabhängige Parameter wie Monochromatoren und Detektoren und können daher mit anderen Angaben aus der Literatur nicht direkt verglichen werden. Es sind verschiedene Methoden zur Bestimmung der Korrekturfaktoren bekannt [234 - 238]. Da aber im Rahmen dieser Arbeit nur Spektren verglichen werden, die auf demselben Gerät bei denselben Bedingungen aufgenommen wurden und sich ein Vergleich mit anderen Spektren infolge fehlender, geeigneter Literaturdaten nicht aufdrängte, wurde auf eine aufwendige Korrektur der Fluoreszenzspektren verzichtet.

5.3.2. Messmethodik

Man stellte eine alkoholische Lösung der zu untersuchenden Verbindung in geeigneter Konzentration (vgl. Kap. 4.2.4) her. Von dieser Stammlösung wurden gravimetrisch bestimmte Mengen (8 g) in 10 ml-Messkolben gefüllt und in jeden Kolben 15 bis 20 mg eines bestimmten Alkali- oder Erdalkalichlorids gegeben. Um eine optimale Löslichkeit der Salze zu erreichen, wurden die Suspensionen während 3 Stunden im Ultraschallbad behandelt, anschliessend filtriert und die klaren Lösungen spektroskopisch untersucht. Wegen der Lichtempfindlichkeit einiger Verbindungen (vgl. Kap. 4.2.3) achtete man darauf, die Lösungen im Dunkeln aufzubewahren und die Bestrahlungszeiten möglichst kurz zu halten. In mehreren Blindtests mit dem Lösungsmittel konnte wie erwartet weder störende Absorption noch störende Emission im untersuchten Wellenlängenbereich gemessen werden.

5.3.3. Messgeräte

Die Absorptions (UV/VIS)-Spektren wurden bei 22°C mit Quarzküvetten von 10 mm Schichtdicke auf einem Spektrophotometer Modell Uvikon 810 (Kontron AG, CH-8048 Zürich, Schweiz) bei einer spektralen Bandbreite von 1 nm aufgenommen.

Die Fluoreszenzspektren wurden bei 25°C mit Quarzküvetten von 10 mm Schichtdicke auf einem Gitter-Fluoreszenzspektrophotometer Modell 300 (Perkin-Elmer und Co. GmbH, Bodenseewerk, D-7770 Ueberlingen, BRD) aufgezeichnet. Die spektrale Bandbreite der Anregungs- und Emissions-monochromatoren betrug 2.5 nm.

5.4. Reagenzien

Die Synthese der Verbindungen 1 bis 11 ist in Kap. 5.5 angegeben.

Lipophile Anionen und ihre Salze (vgl. Fig. 2.4):

PCPH : puriss. p. a. , Fluka AG, CH-9470 Buchs, Schweiz

POPH : purum, Fluka AG, aus Hexan umkristallisiert (2x)

ETH 301 : synthetisiert in unserem Laboratorium nach [239]

KTpClPB: synthetisiert in unserem Laboratorium nach [240]

Membranlösungsmittel:

o-NPOE : synthetisiert in unserem Laboratorium nach [241]

TEHP : zur Synthese, E. Merck AG, D-6100 Darmstadt, BRD

1-Chlornaphthalin: puriss., Fluka AG

Salze:

LiCl, NaCl, KCl, BaCl₂ : suprapur p. a. , E. Merck AG

RbCl, CsCl, MgCl₂, CaCl₂: p. a. , E. Merck AG

KOH, HCl: 0.1 n Titrisol-Lösung, E. Merck AG

Für die Transport- und EMK-Messungen in Kap. 2 und 3 wurden die Salze in doppelt quarzdestilliertem Wasser gelöst und die Lösungen in Poly-äthylenflaschen aufbewahrt.

Für die Absorptions- und Fluoreszenzmessungen (vgl. Kap. 4) wurden die Salze in optisch reinem Alkohol (Eidg. Alkoholverwaltung, CH-8590 Romanshorn, Schweiz) gelöst und die Lösungen in Messkolben aufbewahrt.

5.5. Synthesen

5.5.1. Allgemeine Bemerkungen

Die Aufnahme der Infrarotspektren (IR.) erfolgte auf einem Perkin-Elmer-Gitterspektrophotometer Modell 157 G in der angegebenen Art. Die Lage der wichtigsten Banden im Spektrum ist in cm^{-1} angegeben.

Zur Aufnahme der ^1H -NMR-Spektren (^1H -NMR.) bzw. ^{13}C -NMR-Spektren (^{13}C -NMR.) wurde ein Hitachi-Perkin-Elmer-Spektrometer Typ R-24 (60 MHz) oder ein Varian HA-100 (100 MHz) bzw. ein Fourier-Transformations-Kernresonanzspektrometer HFX-90/B-SC-FFT-12 (22.6 MHz) der Firma Bruker-Spectrospin verwendet. Die Lage der Signale ist jeweils in δ (ppm) bezogen auf internes Tetramethylsilan (TMS) angegeben. Für jedes Signal wurde die Multiplizität (Abkürzungen: s (Singlett), d (Dublett), t (Triplet), q (Quartett), m (Multipllett), br. (breites Signal)), die relative Intensität und die Zuordnung in Klammern angegeben.

Die Massenspektren (MS.) wurden auf einem Hitachi Perkin-Elmer-Spektrometer Typ RMU-6M im Laboratorium von Herrn Prof. Dr. J. Seibl aufgenommen. Für die wichtigsten Ionen sind die m/z -Werte mit ihren relativen Intensitäten (in % vom Basispeak) in Klammern angegeben.

Zur Aufnahme der UV- und VIS-Spektren (UV.) diente ein Perkin-Elmer-Spektrophotometer Modell 555 bzw. ein Kontron-Spektrometer Modell Uvikon 810. Für die Aufnahmen der Absorptionsspektren wurden Quarzküvetten mit 10 mm Schichtdicke verwendet. Die spektrale Bandbreite betrug 1 nm. Das Lösungsmittel war optisch reiner Alkohol. Die Lage der Absorptionsmaxima ist in nm mit den dazugehörigen Extinktionswerten in Klammern angegeben.

Die Elementaranalysen wurden in unserem mikroanalytischen Laboratorium unter der Leitung von D. bzw. W. Manser ausgeführt.

Für die Säulenchromatographie wurde Kieselgel Typ 60 (70 - 230 mesh ASTM, E. Merck AG, D-6100 Darmstadt, BRD) verwendet.

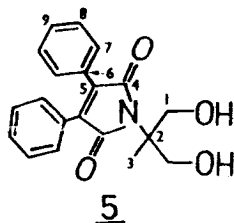
5.5.2. Herstellung der in dieser Arbeit eingesetzten Verbindungen 1 bis 11

Die Synthese der Verbindungen 1 [52, 54, 55], 3 [63], 6 [52, 242], 7[243], 8 [74], 10 [244] und 11 [245] wurde schon früher beschrieben. Die Verbindung 9 (purum) wurde bei Fluka AG, CH-9470 Buchs, Schweiz, bezogen.

Herstellung der Verbindung 5

Rückflusste man 10 g (40 mmol) 1,2-Diphenylmaleinsäureanhydrid [246, 247] mit einer äquivalenten Menge (4.2 g, 40 mmol) 2-Amino-2-methyl-1,3-propandiol (purum, Fluka AG, CH-9470 Buchs, Schweiz) in 100 ml N,N-Dimethylformamid und 50 ml Toluol, so erhielt man nach dem Aufarbeiten und Umkristallisieren aus Chloroform/n-Hexan 11.08 g (82%) 2-(1,2-Diphenyl-maleylimido)-2-methyl-1,3-propandiol (5) [248].

IR. (CHCl₃): 3600-3000 (br.), 1760, 1695, 1600; ¹H-NMR. (CDCl₃): 1.4 (s, 3, CH₃), 3.55 (s, 2, OH), 3.85 und 4.35 (d, je 2, CH₂), 7.4 (m, 10, Aromat); MS.: M⁺ 337 (11), 307 (21), 306 (100), 289 (26), 288 (25), 250 (31), 179 (29), 178 (32), 100 (5), 77 (3), 56 (7), 43 (6), 29 (9);

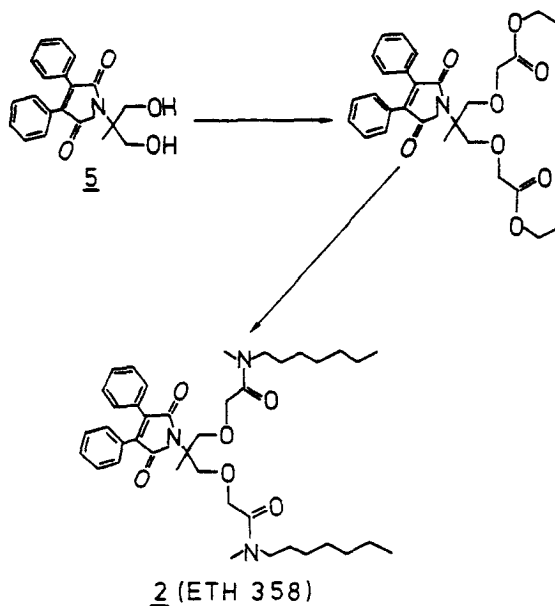


¹³C-NMR. (CDCl₃): 18.0 (3), 64.1 (2), 67.5 (1), 128.3 (5), 128.5 (7), 129.8 (9), 130.0 (8), 136.3 (6), 172.6 (4); UV. (EtOH): 222 (16570), 274 (8880), 358 (3810); Schmelzpunkt: 129 - 130°C.

C₂₀H₁₉NO₄ berechnet: C 71.21 H 5.64 N 4.15 %
 gefunden : C 69.84 H 5.49 N 4.58 %

Herstellung des Liganden 2

Reaktionsschema

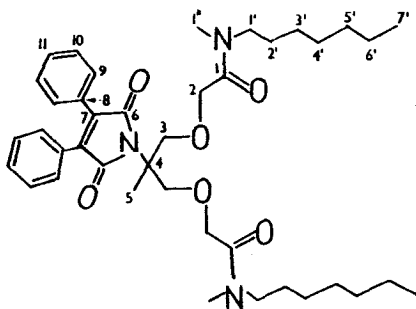


Zu einer eisgekühlten Lösung von 1.4 g (12.2 mmol) Diazoessigsäure-äthylester (purum, Fluka AG, CH-9470 Buchs, Schweiz) und 2.05 g (6.1 mmol) 2-(1,2-Diphenylmaleylimido)-2-methyl-propandiol (5) in 60 ml trockenem Methylenchlorid unter Stickstoff wurden katalytische Mengen Bortrifluorid-äthylätherat (prakt., Fluka AG) unter Rühren langsam zugegeben. Nach der Zugabe wurde die Lösung während ca. 20 Stunden bei Raumtemperatur und danach während einer weiteren Stunde bei 40°C gerührt. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels wurde der noch stark verunreinigte Diester an einer Kieselgelsäule mit Chloroform als Laufmittel gereinigt. Man erhielt 0.59 g (19.5 %) reinen Diester.

IR. (CHCl₃): 1745, 1695, 1600; ¹H-NMR. (CDCl₃): 1.2 (t, 6, CH₂CH₃), 1.75 (s, 3, CH₃), 4.2 (m, 12, CH₂OCH₂ und CH₂CH₃), 7.35 (m, 10, Aromat); MS.: M⁺ 509 (25), 405 (25), 392 (100), 318 (32), 288 (67), 259 (36), 178 (28), 173 (31), 156 (12), 99 (10), 85 (18), 83 (26), 71 (6), 59 (9), 43 (6), 31 (5), 29 (12).

0.58 g (1.14 mmol) Diester, 1.47 g (11.4 mmol) Methylheptylamin (purum, Fluka AG) und eine katalytische Menge 2-Hydroxypyridin (pract., Fluka AG) wurden in 100 ml wasserfreiem Dioxan 6 Tage bei 80°C gerührt, die Reaktionslösung eingedampft und das Rohprodukt aufgearbeitet. Durch Säulenchromatographie mit Chloroform-Essigester (1:1) wurde das Rohprodukt zuerst vorgereinigt. Durch anschliessende "Flash-Chromatographie" [249] mit demselben Laufmittelgemisch erhielt man 0.21 g (27%) N,N'-Diheptyl-N,N',5-trimethyl-5-(1,2-diphenyl-maleylimido)-3,7-dioxanonan-diamid (2; ETH 358).

IR. (CHCl₃): 1770 (schwach), 1705, 1645; ¹H-NMR. (CDCl₃): 0.85 (t, 6, CH₂CH₃), 1.1 - 1.8 (br., 23, -(CH₂)₅- und CCH₃), 2.85 und 2.9 (2s, 6, H₃CN), 3.3 (m, 4, H₂CN), 3.9 (d, 2) und 4.15 (m, 6) (OCH₂O und CCH₂O), 7.3 (m, 10, Aromat); MS.: M⁺ 675 (29), 520 (6), 505 (100), 489 (32), 475 (46), 337.5 (4), 318 (10), 304 (16), 302 (21), 289 (30), 256 (10), 240 (10), 200 (63), 178 (18), 170 (24), 156 (18), 142 (10), 128 (15), 86 (13), 74 (5), 57 (28), 44 (27);



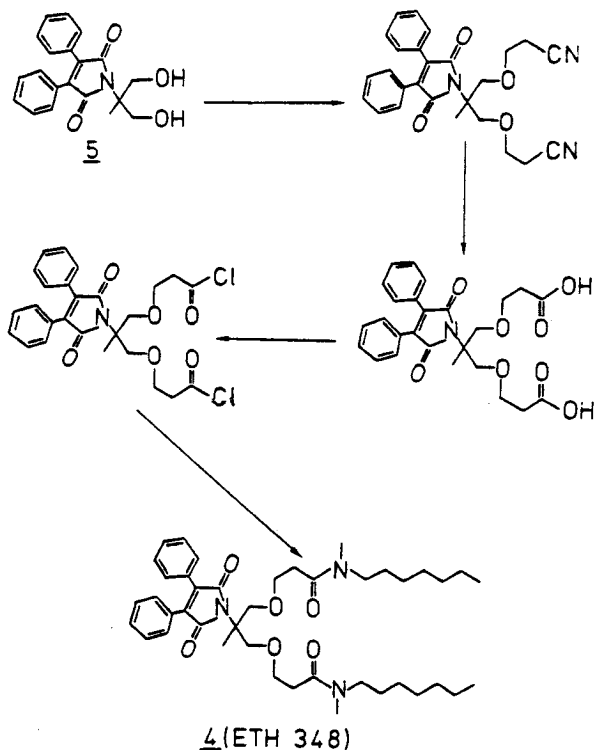
2 (ETH 358)

$^{13}\text{C-NMR}$. (CDCl_3): 14.1 (7'), 20.0 (5), 22.6 (6'), 26.8 (3'), 27.1 und 28.4 (2'), 29.1 (4'), 31.8 (5'), 33.1 und 34.3 (1''), 47.9 und 48.9 (1'), 63.0 (4), 70.3 und 70.7 (2), 72.6 und 72.8 (3), 128.4 (9), 128.8 (7), 129.6 (11), 130.1 (10), 136.1 (8), 168.6 und 168.8 (1), 171.7 (6);
UV. (EtOH): 272 (9100), 360 (3910).

$\text{C}_{40}\text{H}_{57}\text{N}_3\text{O}_6$ berechnet: C 71.08 H 8.50 N 6.22 O 14.20 %
gefunden : C 70.93 H 8.56 N 6.24 O 14.18 %

Herstellung des Liganden 4

Reaktionsschema



5.0 g (14.83 mmol) 2-(1,2-Diphenyl-maleylimido)-2-methyl-1,3-propandiol (5) (1 Äquiv.) wurde in 200 ml Benzol gelöst, mit 1.57 g (29.6 mmol) Acrylnitril (puriss., Fluka AG, CH-9470 Buchs, Schweiz) und einer katalytischen Menge Natrium versetzt und die Reaktionslösung während 20 Stunden bei 50°C gerührt. Danach wurde die Reaktionslösung mit konzentrierter Schwefelsäure neutralisiert und eingengt. Die Reinigung des Dinitrils erfolgte durch Säulenchromatographie mit Chloroform und anschliessend mit Chloroform-Essigester (3:1) als Laufmittel. Man erhielt 1.14 g (17%) reines Dinitril.

IR. (CHCl₃): 2250, 1765, 1705; ¹H-NMR. (CDCl₃): 1.6 (s, 3, CH₃), 2.5 (t, 4, OCH₂CH₂CN), 3.2 (t, 4, OCH₂CH₂CN), 4.0 (s, 4, CCH₂O), 7.35 (m, 10, Aromat); MS.: M⁺ 443 (18), 372 (12), 359 (100), 288 (55), 250 (27), 193 (41), 178 (44), 152 (4), 123 (10), 84 (6), 54 (20), 43 (4), 41 (4), 28 (4).

0.87 g (1.96 mmol) Dinitril wurde mit 10 ml konzentrierter Schwefelsäure versetzt und während 50 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, die Reaktionslösung eingedampft, der Rückstand in Chloroform aufgenommen und filtriert. Durch Einengen des Filtrats erhielt man 0.73 g (77%) Dicarbonsäure.

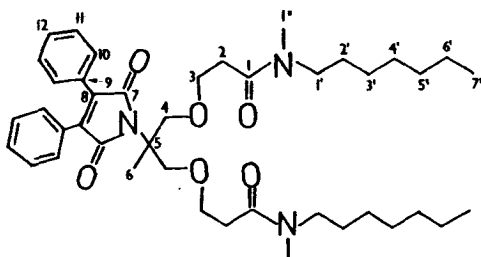
IR. (liquid): 3500 - 2500 (breit), 1830 (schwach), 1765, 1700, 1600.

Zu einer Lösung von einigen Tropfen Pyridin und 0.73 g (1.52 mmol) Dicarbonsäure in 50 ml trockenem Benzol wurde 3 g (23.81 mmol) Oxalylchlorid (purum, Fluka AG) langsam zugegeben; danach wurde während 15 Stunden bei Raumtemperatur und anschliessend während 5 Stunden bei 50°C gerührt. Nach dem Abdampfen des Benzols erhielt man 0.77 g (98%) Säuredichlorid.

Das in 50 ml trockenem Benzol gelöste Säuredichlorid (0.78 g, 1.5 mmol) wurde langsam einer Lösung von 0.39 g (3 mmol) Methylheptylamin (purum, Fluka AG) und Pyridin, in 50 ml trockenem Benzol, zugetropf. Das Reaktionsgemisch wurde bei Raumtemperatur während 15 Stunden gerührt und anschliessend unter Vakuum eingengt, der Rückstand in

Chloroform aufgenommen, mit Wasser mehrmals gewaschen und die organische Phase danach eingedampft. Durch Säulenchromatographie mit Chloroform-Essigester (3:1) wurde das verunreinigte Diamid 4 vorgereinigt. Durch anschließende "Flash-Chromatographie" [249] mit Chloroform-Essigester (3:1) als Laufmittelgemisch erhielt man 0.35 g (32%) N,N'-Diheptyl-N,N',6-trimethyl-6-(1,2-Diphenylmaleylimido)-4,8-dioxaundecandiamid.

IR. (CHCl₃): 1770 (schwach), 1705, 1630; ¹H-NMR. (CDCl₃): 0.85 (t, 6, CH₂CH₃), 1.1 - 1.8 (br., 23, -(CH₂)₅- und CCH₃), 2.55 (t, 4, OCH₂CH₂CO), 2.8 und 2.9 (2s, 6, H₃CN), 3.25 (m, 4, CH₂N), 3.8 (m, 6) und 4.05 (d, 2) (CH₂OCH₂), 7.3 (m, 10, Aromat); MS.: M⁺ 703 (82), 575 (7), 519 (9), 504 (40), 489 (39), 301 (12), 289 (26), 270 (15), 214 (50), 184 (100), 156 (18), 128 (11), 57 (34), 55 (23), 44 (26), 43 (14);



4 (ETH 348)

¹³C-NMR. (CDCl₃): 14.1 (7'), 19.9 (6), 22.6 (6'), 26.7 und 26.8 (3'), 27.2 und 28.5 (2'), 29.0 (4'), 31.7 (5'), 33.4 und 33.9 (2), 33.4 und 35.4 (1''), 47.7 und 50.1 (1'), 63.3 (5), 68.0 und 68.1 (3), 72.1 (4), 128.4 (10), 128.8 (8), 129.5 (12), 130.0 (11), 135.9 (9), 170.7 und 170.8 (1), 171.6 (7); UV. (EtOH): 272 (8950), 360 (4080).

C₄₂H₆₁N₃O₆ berechnet: C 71.66 H 8.73 N 5.97 %
 gefunden : C 71.43 H 8.86 N 5.86 %

ZUSAMMENFASSUNG

- Der stromlose Ionentransport wird in Diffusionsexperimenten an Flüssigmembranen mit elektrisch neutralen, synthetischen Carriern bei Anwesenheit von lipophilen Anionen untersucht. Dabei wird der Li^+ -Transport durch Membranen mit Liganden 1 oder 2 bei verschiedenen Membranzusammensetzungen und verschiedenen Aussenlösungen verfolgt und das beobachtete Transportverhalten auf Grund eines im Rahmen dieser Arbeit entwickelten theoretischen Modells rationalisiert.
- Ausgehend von früher an unserem Laboratorium synthetisierten, acyclischen Liganden mit Selektivität für Lithium- und Uranylionen werden Chromoionophore mit derselben Ligandteilstruktur synthetisiert. Die neu synthetisierten Liganden 2 bzw. 4 zeigen in potentiometrischen Messungen bei gleicher Membranzusammensetzung vergleichbare Selektivitäten wie die strukturell ähnlichen Liganden 1 bzw. 3.
- Absorptions (UV/VIS)- und Fluoreszenz (Emissions)-Messungen werden zum Studium der Wechselwirkung von Chromoionophoren mit Alkali- und Erdalkalimetallionen eingesetzt. Die Chromoionophoren 2 und 8 werden dabei auf ihre analytische Eignung zur Bestimmung von Calciumkonzentrationen in organischen Lösungsmitteln untersucht. Unter bestimmten Bedingungen eignen sich diese Liganden als Fluoreszenzindikatoren.

SUMMARY

- This study of ion transport under zero-current conditions across neutral carrier membranes containing lipophilic anions is a continuation of earlier work. The Li^+ -transport across membranes containing the electrically neutral carriers 1 or 2 was investigated for different membrane compositions and electrolyte solutions. The observed transport behaviour can be rationalized with a theoretical model developed in this thesis.
- Starting from acyclic ligands with selectivities for lithium and uranyl ions chromoionophores were synthesized that have in part the same ligand sub-structures. The newly synthesized ligands 2 resp. 4, for identical membrane compositions, yield potentiometric selectivities comparable to those of the structurally similar ligands 1 resp. 3.
- The use of absorption (UV/VIS) and fluorescence (emission) measurements for the study of interactions of chromoionophores with alkali and alkaline earth metal ions is shown. The chromoionophores 2 and 8 were tested for analytical use in connection with the determination of calcium concentration in organic solvents. Under certain conditions the two chromoionophores can be used as fluorescence indicators.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] C. Moore und B.C. Pressman, *Biochem. Biophys. Res. Comm.* 15, 562 (1964).
- [2] J.B. Chappell und A.R. Crofts, *Biochem. J.* 95, 393 (1965).
- [3] D. Neubert und A.L. Lehninger, *Biochem. Biophys. Acta* 62, 556 (1962).
- [4] S.N. Graven, H.A. Lardy, D. Johnson und A. Rutter, *Biochemistry* 5, 1729 (1966); 5, 1735 (1966).
- [5] Z. Štefanac und W. Simon, *Chimia* 20, 436 (1966).
- [6] Z. Štefanac und W. Simon, *Microchem. J.* 12, 125 (1967).
- [7] W. Keller-Schierlein und H. Gerlach, *Fortschr. Chem. Org. Naturstoffe* 26, 161 (1968).
- [8] L.A.R. Pioda, H.A. Wachter, R. Dohner und W. Simon, *Helv. Chim. Acta* 50, 1373 (1967).
- [9] B.T. Kilbourn, J.D. Dunitz, L.A.R. Pioda und W. Simon, *J. Mol. Biol.* 30, 559 (1967).
- [10] H.-K. Wipf, L.A.R. Pioda, Z. Štefanac und W. Simon, *Helv. Chim. Acta* 51, 377 (1968).
- [11] L.A.R. Pioda, H.-K. Wipf und W. Simon, *Chimia* 22, 189 (1968).
- [12] H.-K. Wipf, *Diss. Nr. 4492*, ETH Zürich, 1970.
- [13] M.M. Shemyakin, Yu. A. Ovchinnikov, V.T. Ivanov, V.K. Antonov, A.M. Shkrob, I.I. Mikhaleva, A.V. Evstratov und G.G. Malenkov, *Biochem. Biophys. Res. Comm.* 29, 834 (1967).
- [14] L.A.R. Pioda, V. Stankova und W. Simon, *Anal. Letters* 2(12), 665 (1969).
- [15] M.S. Frank und J.W. Ross, jr., *Science* 167, 987 (1970).
- [16] S. Lal und G.D. Christian, *Anal. Letters* 3(1), 11 (1970).

- [17] H. -K. Wipf, A. Oliver und W. Simon, *Helv. Chim. Acta* 53, 1605 (1970).
- [18] R. P. Scholer und W. Simon, *Chimia* 24, 372 (1970).
- [19] H. -K. Wipf und W. Simon, *Helv. Chim. Acta* 53, 1732 (1970).
- [20] W. K. Lutz, H. -K. Wipf und W. Simon, *Helv. Chim. Acta* 53, 1741 (1970).
- [21] W. Simon, in *Carriers and Specificity in Membranes*, M. Eigen und L. DeMaeyer, Eds., *Neurosciences Research Program Bulletin* 9(3), 308 (1971).
- [22] W. E. Morf und W. Simon, *Helv. Chim. Acta* 54, 2683 (1971).
- [23] W. E. Morf, Ch. U. Züst und W. Simon, in *Molecular Mechanisms of Antibiotic Action on Protein Biosynthesis and Membranes*, E. Munoz, F. Garcia-Ferrandiz und D. Vazquez, Eds., Elsevier Publishing Company, Amsterdam, 1972, S. 523.
- [24] A. Scarpa und G. Inesi, *FEBS Letters* 22, 273 (1972).
- [25] B. C. Pressman, *Federation Proc.* 32, 1698 (1973).
- [26] W. Simon, W. E. Morf und P. Ch. Meier, *Struct. Bond.* 16, 113 (1973).
- [27] C. J. Pedersen, *Aldrichimica Acta* 4, 1 (1971).
- [28] C. J. Pedersen, *J. Amer. Chem. Soc.* 89, 2495 (1967); 89, 7017 (1967); 92, 386 (1970); 92, 391 (1970).
- [29] C. J. Pedersen und H. K. Frensdorff, *Angew. Chem.* 84, 16 (1972); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 11, 16 (1972).
- [30] M. Kirch und J. -M. Lehn, *Angew. Chem.* 87, 542 (1975).
- [31] B. Dietrich, J. -M. Lehn und J. P. Sauvage, *Tetrahedron Letters* 34, 2885 (1969); 34, 2889 (1969).
- [32] J. -M. Lehn und J. P. Sauvage, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1971, 440.
- [33] J. Petránek und O. Ryba, *Anal. Chim. Acta* 72, 375 (1974).

- [34] J. -M. Lehn, J. P. Sauvage und B. Dietrich, *J. Amer. Chem. Soc.* 92, 2916 (1970).
- [35] G. Anderegg, *Helv. Chim. Acta* 58, 1218 (1975).
- [36] G.A. Rechnitz und E. Eyal, *Anal. Chem.* 44, 370 (1972).
- [37] E. Pretsch, D. Ammann und W. Simon, *Research/Development* 25(3), 20 (1974).
- [38] J. -M. Lehn, *Struct. Bond.* 16, 1(1973).
- [39] R.J. Levins, *Anal. Chem.* 43, 1045 (1971); 44, 1544 (1972).
- [40] W.E. Morf, *Diss. Nr. 4916*, ETH Zürich, 1972.
- [41] D. Ammann, *Diss. Nr. 5605*, ETH Zürich, 1975.
- [42] D. Ammann, E. Pretsch und W. Simon, *Tetrahedron Letters* 24, 2473 (1972).
- [43] D. Ammann, E. Pretsch und W. Simon, *Anal. Letters* 5 (11), 843 (1972).
- [44] R. Bloch, O. Kedem und D. Vofsi, *Nature* 199, 802 (1963).
- [45] D. Vofsi und J. Jagur-Grodzinski, *Naturwissenschaften* 61, 25 (1974).
- [46] D. Ammann, R. Bissig, Z. Cimerman, U. Fiedler, M. Guggi, W.E. Morf, M. Oehme, H. Osswald, E. Pretsch und W. Simon, in *Ion and Enzyme Electrodes in Biology and Medicine*, M. Kessler, L.C. Clark, jr., D.W. Lübbers, I.A. Silver und W. Simon, Eds., Urban und Schwarzenberg, München, Berlin, Wien, 1976, S. 22.
- [47] H. Diebler, M. Eigen, G. Ilgenfritz, G. Maass und R. Winkler, *Pure and Appl. Chemistry* 20, 93 (1969).
- [48] W.E. Morf, D. Ammann, R. Bissig, E. Pretsch und W. Simon, in *Progress in Macrocyclic Chemistry*, Vol. 1, R.M. Izatt und J.J. Christensen, Eds., John Wiley and Sons, New York, Chichester, Brisbane, Toronto, 1979, S. 1.

- [49] D. Ammann, M. Güggi, E. Pretsch und W. Simon, *Anal. Letters* 8 (10), 709 (1975).
- [50] W. E. Morf und W. Simon, *Hungarian Scientific Instruments* 41, 1 (1977).
- [51] W. Simon, D. Ammann, M. Oehme und W. E. Morf, *Annals of the New York Academy of Sciences* 307, 52 (1978).
- [52] M. Güggi, Diss. Nr. 5866, ETH Zürich, 1977.
- [53] M. Güggi, E. Pretsch und W. Simon, *Anal. Chim. Acta* 91, 107 (1977).
- [54] M. Güggi, U. Fiedler, E. Pretsch und W. Simon, *Anal. Letters* 8 (12), 857 (1975).
- [55] N.N.L. Kirsch, R.J.J. Funck, E. Pretsch und W. Simon, *Helv. Chim. Acta* 60, 2326 (1977).
- [56] D. Ammann, E. Pretsch und W. Simon, *Anal. Letters* 7 (1), 23 (1974).
- [57] M. Güggi, M. Oehme, E. Pretsch und W. Simon, *Helv. Chim. Acta* 59, 2417 (1976).
- [58] D. Erne, Diss. Nr. 6889, ETH Zürich, 1981.
- [59] F. Lanter, D. Erne, D. Ammann und W. Simon, *Anal. Chem.* 52, 2400 (1980).
- [60] D. Erne, N. Stojanac, D. Ammann, P. Hofstetter, E. Pretsch und W. Simon, *Helv. Chim. Acta* 63, 2271 (1980).
- [61] J.K. Schneider, Diss. Nr. 6239, ETH Zürich, 1978.
- [62] J.K. Schneider, P. Hofstetter, E. Pretsch, D. Ammann und W. Simon, *Helv. Chim. Acta* 63, 217 (1980).
- [63] J. Šenkýr, D. Ammann, P.C. Meier, W.E. Morf, E. Pretsch und W. Simon, *Anal. Chem.* 51, 786 (1979).
- [64] N.N.L. Kirsch, Diss. Nr. 5842, ETH Zürich, 1976.

- [65] N.N.L. Kirsch und W. Simon, *Helv. Chim. Acta* 59, 235 (1976);
59, 357 (1976).
- [66] R. Büchi, E. Pretsch und W. Simon, *Tetrahedron Letters* 20, 1709
(1976).
- [67] R. Büchi, E. Pretsch und W. Simon, *Helv. Chim. Acta* 59, 2327
(1976).
- [68] R. Büchi, E. Pretsch, W.E. Morf und W. Simon, *Helv. Chim.
Acta* 59, 2407 (1976).
- [69] E. Pretsch, R. Büchi, D. Ammann und W. Simon, in *Analytical
Chemistry, Essays in Memory of Anders Ringbom, E. Wänininen,
Ed.*, Pergamon Press, Oxford und New York, 1977, S. 321.
- [70] J.K. Schneider, P. Hofstetter, E. Pretsch und W. Simon, *Tetra-
hedron Letters* 21, 2397 (1980).
- [71] R. Büchi und E. Pretsch, *Helv. Chim. Acta* 58, 1573 (1975);
60, 1141 (1977).
- [72] R. Büchi, Diss. Nr. 5737, ETH Zürich, 1976.
- [73] R. Bissig, Diss. Nr. 6154, ETH Zürich, 1978.
- [74] I.J. Borowitz, W.-O. Lin, T.-C. Wun, R. Bittman, L. Weiss,
V. Diakiw, und G.B. Borowitz, *Tetrahedron* 33, 1697 (1977).
- [75] P. Wuhrmann, Diss. Nr. 5606, ETH Zürich, 1976.
- [76] S. Arvanitis, Diss. Nr. 6261, ETH Zürich, 1978.
- [77] P. Wuhrmann, A.P. Thoma und W. Simon, *Chimia* 27, 637 (1973).
- [78] W. Simon, W.E. Morf, E. Pretsch und P. Wuhrmann, in *Calcium
Transport in Contraction and Secretion, E. Carafoli, F. Clementi,
W. Drabikowski und A. Margreth, Eds.*, North-Holland Publi-
shing Company, Amsterdam, Oxford, American Elsevier Publi-
shing Company, Inc., New York, 1975, S. 15.
- [79] W.E. Morf, P. Wuhrmann und W. Simon, *Anal. Chem.* 48, 1031
(1976).

- [80] A. P. Thoma, A. Viviani-Nauer, S. Arvanitis, W. E. Morf und W. Simon, *Anal. Chem.* 49, 1567 (1977).
- [81] W. Simon, in *Molecular Movements and Chemical Reactivity as Conditioned by Membranes, Enzymes and Other Macromolecules*, R. Lefever und A. Goldbeter, Eds., John Wiley and Sons, Inc., New York, 1978, S. 287.
- [82] W. E. Morf, S. Arvanitis und W. Simon, *Chimia* 33, 452 (1979).
- [83] P. Mitchell, *Nature* 191, 144 (1961).
- [84] J. P. Dix und F. Vögtle, *Chem. Ber.* 114, 638 (1981).
- [85] K. Sollner, in *Electrochemistry in Biology and Medicine*, T. Shedlovsky, Ed., Wiley-Interscience, New York, 1955, S. 50.
- [86] F. Helfferich, *Ionenaustauscher*, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstrasse, 1959.
- [87] N. Lakshminarayanaiah, *Transport Phenomena in Membranes*, Academic Press, New York, London, 1969.
- [88] S. B. Tuwiner, *Diffusion and Membrane Technology*, ACS Monograph Series, Reinhold Publishing, New York, 1962.
- [89] P. Mueller, P. O. Rudin, A. T. Tien und W. C. Wescott, *Symposium on Plasma Membranes*, A. P. Fishman, Ed., *Circulation* 26, 238 (1965).
- [90] P. Vuilleumier, P. Gazzotti, E. Carafoli und W. Simon, *Biochim. Biophys. Acta* 467, 12 (1977).
- [91] G. J. Moody, R. B. Oke und J. D. R. Thomas, *Analyst* 95, 910 (1970).
- [92] W. Simon, H. -R. Wuhrmann, M. Vášák, L. A. R. Pioda, R. Dohner und Z. Štefanac, *Angew. Chemie* 82, 433 (1970).
- [93] W. Simon, *Pure and Appl. Chemistry* 25, 811 (1971).
- [94] J. T. Clerc, G. Kahr, E. Pretsch, R. P. Scholer und H. -R. Wuhrmann, *Chimia* 26, 287 (1972).
- [95] E. Pungor und K. Tóth, *Analyst* 95, 625 (1970).

- [96] K. Cammann, *Das Arbeiten mit ionenselektiven Elektroden*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1973.
- [97] *Ion-Selective Electrodes*, R. A. Durst, Ed., National Bureau of Standards Special Publication 314, 1969.
- [98] G. G. Guilbault, R. A. Durst, M. S. Frant, H. Freiser, E. H. Hansen, T. S. Light, E. Pungor, G. Rechnitz, N. M. Rice, T. J. Rohm, W. Simon und J. D. R. Thomas, *Pure and Appl. Chemistry* 48, 127 (1976).
- [99] G. J. Hills, P. W. M. Jacobs und N. Lakshminarayanaiah, *Nature* 179, 96 (1957).
- [100] H. Z. Friedlander und R. N. Rickles, *Anal. Chem.* 37, 27A (1965).
- [101] U. Oesch, Diss. Nr. 6249, ETH Zürich, 1979.
- [102] S. N. Graven, S. Estrada-O. und H. A. Lardy, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* 56, 654 (1966).
- [103] B. C. Pressman, *Fed. Proc.* 27, 1283 (1968).
- [104] P. Läger, *Angew. Chem.* 81, 56 (1969).
- [105] G. Eisenman, S. M. Ciani und G. Szabó, *Fed. Proc.* 27, 1289 (1968).
- [106] H. -K. Wipf und W. Simon, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* 34, 707 (1969).
- [107] P. Mueller und P. O. Rudin, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* 26, 398 (1967).
- [108] V. W. Dennis, N. W. Stead und T. E. Andreoli, *J. Gen. Physiol.* 55, 375 (1970).
- [109] M. C. Goodall, *Biochim. Biophys. Acta* 219, 471 (1970).
- [110] G. Eisenman, *Fed. Proc.* 27, 1249 (1968).
- [111] H. Lardy, *Fed. Proc.* 27, 1278 (1968).
- [112] B. C. Pressman, *Ann. Rev. Biochem.* 45, 601 (1976).

- [113] J. -M. Lehn, *Acc. Chem. Res.* 11, 49 (1978).
- [114] E.J. Harris, B. Zaba, M.R. Truter, D.G. Parsons und J.N. Wingfield, *Arch. Biochem. Biophys.* 182, 311 (1977).
- [115] A. P. Thoma, *Diss. Nr. 6062*, ETH Zürich, 1977.
- [116] P. Caroni, P. Gazzotti, P. Vuilleumier, W. Simon und E. Carafoli, *Biochim. Biophys. Acta* 470, 437 (1977).
- [117] D. Erne, W.E. Morf, S. Arvanitis, Z. Cimerman, D. Ammann und W. Simon, *Helv. Chim. Acta* 62, 994 (1979).
- [118] E. L. Cussler, *AIChE J.* 17, 1300 (1971).
- [119] E. L. Cussler, D. F. Evans und M. A. Matesich, *Science* 172, 377 (1971).
- [120] E. M. Choy, D. F. Evans und E. L. Cussler, *J. Amer. Chem. Soc.* 96, 7085 (1974).
- [121] J. Crank, *The Mathematics of Diffusion*, 2nd ed. , Oxford Univ. Press, Oxford, 1975.
- [122] W.E. Morf, *The Principles of Ion-Selective Electrodes and of Membrane Transport*, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam und New York, 1981.
- [123] B. P. Nicolsky, *Z. Fiz. Khim.* 10, 495 (1937).
- [124] R.G. Bates und M. Alfenaar, in [97].
- [125] J. Koryta, *Ion-Selective Electrodes*, Cambridge Univ. Press, Cambridge, 1975.
- [126] G.J. Moody und J.D.R. Thomas, *Selective Ion-Sensitive Electrodes*, Merrow, Watford, Hertfordshire, 1971.
- [127] M.S. Mohan und R.G. Bates, *Clin. Chem.* 21, 864 (1975).
- [128] J. Koryta, *Medical and Biological Applications of Electrochemical Devices*, John Wiley and Sons Ltd. , Chichester, 1980.
- [129] P. Henderson, *Z. Physikal. Chemie* 59, 118 (1907); 63, 325 (1908).

- [130] R. C. Weast, Handbook of Chemistry and Physics, D 132, Cleveland, Chemical Rubber Company, 1974.
- [131] P. C. Meier, D. Ammann, H. F. Osswald und W. Simon, Med. Progr. Technol. 5, 1 (1977).
- [132] R. C. Thomas, W. Simon und M. Oehme, Nature 258, 754 (1975).
- [133] W. E. Morf und W. Simon, in Ion-Selective Electrodes, E. Pungor und I. Buzás, Eds., Akadémiai Kiadó, Budapest, 1977, S. 25.
- [134] G. Eisenman, in Advances in Analytical Chemistry and Instrumentation, Vol. 4, C. N. Reilley, Ed., Wiley-Interscience, New York, 1965, S. 213.
- [135] W. C. Dietrich, Tech. Prog. Rept., No. Y1174D, Y-12 Development Division, Aug.-Oct. 1971.
- [136] D. L. Manning, J. R. Stokely und D. W. Magouyrk, Anal. Chem. 46, 1116 (1974).
- [137] I. Goldberg und D. Meyerstein, Anal. Chem. 52, 2105 (1980).
- [138] M. Adhikari und G. Sen, J. Indian Chem. Soc. 51 (5), 575 (1974).
- [139] A. K. Jain, S. K. Srivastava, S. Agrawal und R. P. Singh, Talanta 25 (9), 531 (1978).
- [140] W. E. Morf und W. Simon, in Ion-Selective Electrodes in Analytical Chemistry, H. Freiser, Ed., Plenum Press, New York, London, Washington, Boston, 1978, S. 211.
- [141] P. C. Meier, D. Ammann, W. E. Morf und W. Simon, in [128], Chapter 2, S. 13.
- [142] G. Schwarzenbach, Schw. Chem. Ztg. 9, 181 (1945).
- [143] G. Schwarzenbach, E. Kampitsch und R. Steiner, Helv. Chim. Acta 28, 828 (1945); 28, 1133 (1945).
- [144] G. Schwarzenbach, E. Kampitsch und R. Steiner, Helv. Chim. Acta 29, 364 (1946).

- [145] G. Schwarzenbach, W. Biedermann und F. Bangerter, *Helv. Chim. Acta* 29, 811 (1946).
- [146] G. Schwarzenbach und H. Gysling, *Helv. Chim. Acta* 32, 1314 (1949).
- [147] H. Gysling und G. Schwarzenbach, *Helv. Chim. Acta* 32, 1484 (1949).
- [148] G. Schwarzenbach und A. Willi, *Helv. Chim. Acta* 34, 528 (1951).
- [149] J. Heller und G. Schwarzenbach, *Helv. Chim. Acta* 34, 1876 (1951); 35, 812 (1952).
- [150] G. Schwarzenbach, G. Anderegg und R. Sallmann, *Helv. Chim. Acta* 35, 1794 (1952).
- [151] G. Anderegg, H. Flaschka, R. Sallmann und G. Schwarzenbach, *Helv. Chim. Acta* 37, 113 (1954).
- [152] G. Schwarzenbach, *Komplexon*, Siegfried A. G., Zofingen, Schweiz, 1963.
- [153] G. Schwarzenbach und H. Flaschka, *Die komplexometrische Titration*, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, 1965.
- [154] P. Moeller und A. J. Cohen, *J. Amer. Chem. Soc.* 72, 3546 (1950).
- [155] J. B. Headridge, *Photometric Titrations*, Pergamon Press, New York, Oxford, London, Paris, 1961.
- [156] D. H. Wilkins, *Talanta* 2, 277 (1959).
- [157] J. Körbl und V. Svoboda, *Talanta* 3, 370 (1960).
- [158] C. E. White, *Anal. Chem.* 11, 63 (1939); 21, 104 (1949); 22, 69 (1950); 24, 85 (1952); 26, 129 (1954); 28, 621 (1956); 30, 729 (1958); 32, 47R (1960).
- [159] C. E. White und A. Weissler, *Anal. Chem.* 34, 81R (1962); 36, 116R (1964); 38, 155R (1966); 40, 116R (1968); 42, 57R (1970); 44, 182R (1972).

- [160] A. Weissler, *Anal. Chem.* 46, 500R (1974).
- [161] C.M. O'Donnell und T.N. Solie, *Anal. Chem.* 48, 175R (1976);
50, 189R (1978).
- [162] E.L. Wehry, *Anal. Chem.* 52, 75R (1980).
- [163] in [152], S. 13.
- [164] in [153], S. 54.
- [165] in [153], Tab. 13, S. 124.
- [166] L.G. Hargis und J.A. Howell, *Anal. Chem.* 52, 306R (1980).
- [167] F.E. Lytle, *Appl. Spectr.* 24, 319 (1970).
- [168] M.A. Konstantinova-Shlezinger, *Fluorimetric Analysis*, Israel
Program for Scientific Translations, Ltd., Jerusalem, 1965, S. 114.
- [169] W.E. Ohnesorge, in *Fluorescence and Phosphorescence Analysis*,
D.M. Hercules, Ed., Interscience Publishers, New York, Lon-
don, Sydney, 1966, S. 151.
- [170] C.A. Parker, *Photoluminescence of Solutions*, Elsevier Publi-
shing Company, Amsterdam, London, New York, 1968, S. 483.
- [171] C.E. White und R.J. Argauer, *Fluorescence Analysis*, Marcel
Dekker, Inc., New York, 1970, S. 54.
- [172] G.G. Guilbault, *Practical Fluorescence*, Marcel Dekker, Inc.,
New York, 1973, S. 214 und 597.
- [173] G.H. Schenk, in *Instrumental Analysis*, H.H. Bauer, G.D. Chri-
stian und J.E. O'Reilly, Eds., Allyn and Bacon, Inc., Boston,
London, Sydney, Toronto, 1979, S. 245.
- [174] M. Zander, *Fluorimetrie*, F.L. Boschke, W. Fresenius,
J.F.K. Huber, E. Pungor, W. Simon und Th.S. West, Eds.,
Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1981, S. 119.
- [175] H. Wada und G. Nakagawa, *Anal. Chim. Acta* 121, 265 (1980).
- [176] H.G. Kraft und B.M. Rode, *Monatsh. Chem.* 111, 797 (1980).
- [177] F. Gaizer, M. Máté und J. Lázár, *Talanta* 28, 127 (1981).

- [178] R. Y. Tsien, *Biochemistry* 19, 2396 (1980).
- [179] M. Roman Ceba, A. Fernandez-Gutierrez und F. Cardenas, *Anal. Quim. Ser. B.* 76, 442 (1980).
- [180] W. Burgermeister und R. Winkler-Oswatitsch, *Top. Curr. Chem.* 69, 91 (1977).
- [181] G. Eisenman, S. Ciani und G. Szabó, *J. Membr. Biol.* 1, 294 (1969).
- [182] D.R. Pfeiffer und H.A. Lardy, *Biochemistry* 15, 935 (1976).
- [183] R.E. Lenkinski, B.E. Peerce, R.P. Pillai und J.D. Glickson, *J. Amer. Chem. Soc.* 102, 7088 (1980).
- [184] G. Cornelius, W. Gärtner und D.H. Haynes, *Biochemistry* 13, 3052 (1974).
- [185] H. Degani und H.L. Friedman, *Biochemistry* 13, 5022 (1974).
- [186] D.R. Pfeiffer, P.W. Reed und H.A. Lardy, *Biochemistry* 13, 4007 (1974).
- [187] C.J. Pedersen, *Fed. Proc.* 27, 1305 (1968).
- [188] C.J. Pedersen, *J. Org. Chem.* 36, 254 (1971).
- [189] H.K. Frensdorff, *J. Amer. Chem. Soc.* 93, 4684 (1971).
- [190] A. Sadakane, T. Iwachido und K. Tôei, *Bull. Chem. Soc. Jap.* 48, 60 (1975).
- [191] K.H. Wong, M. Bourgoïn und J. Smid, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1974, 715.
- [192] A. Cassol, A. Seminaro und G. De Paoli, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* 9, 1163 (1973).
- [193] P.B. Nock, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* 69, 1939 (1972).
- [194] E. Weber und F. Vögtle, *Chem. Ber.* 109, 1803 (1976).
- [195] F. Vögtle und E. Weber, *Angew. Chem.* 86, 126 (1974); 91, 813 (1979).
- [196] J.P. Dix und F. Vögtle, *Angew. Chem.* 90, 893 (1978).

- [197] H. Nakamura, M. Takagi und K. Ueno, *Talanta* 26, 921 (1979).
- [198] H. Nakamura, M. Takagi und K. Ueno, *Anal. Chem.* 52, 1668 (1980).
- [199] T. Yamashita, H. Nakamura, M. Takagi und K. Ueno, *Bull. Chem. Soc. Jap.* 53, 1550 (1980).
- [200] J. Smid, *Angew. Chem.* 84, 127 (1972); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 11, 112 (1972).
- [201] T.E. Hogen Esch und J. Smid, *J. Amer. Chem. Soc.* 91, 4580 (1969).
- [202] U. Takaki, T.E. Hogen Esch und J. Smid, *J. Amer. Chem. Soc.* 93, 6760 (1971).
- [203] K.H. Wong, G. Konizer und J. Smid, *J. Amer. Chem. Soc.* 92, 666 (1970).
- [204] U. Takaki und J. Smid, *J. Amer. Chem. Soc.* 96, 2588 (1974).
- [205] T.J. van Bergen und R.M. Kellogg, *J. Amer. Chem. Soc.* 99, 3882 (1977).
- [206] K. Travis und D.H. Busch, *Inorg. Chem.* 13, 2591 (1974).
- [207] K.E. Koenig, R.C. Helgeson und D.J. Cram, *J. Amer. Chem. Soc.* 98, 4018 (1976).
- [208] M. Bourgoïn, K. H. Wong, J. Y. Hui und J. Smid, *J. Amer. Chem. Soc.* 97, 3462 (1975).
- [209] P. Tindo und J.H. Fendler, *J. Amer. Chem. Soc.* 102, 1760 (1980).
- [210] H. Shizuka, K. Takada und T. Morita, *J. Phys. Chem.* 84, 994 (1980).
- [211] S.M. de B. Costa, M.M. Queimado und J.J.R. Fraústo da Silva, *J. Photochem.* 12, 31 (1980).
- [212] L.R. Sousa und J.M. Larson, *J. Amer. Chem. Soc.* 99, 307 (1977).

- [213] J.M. Larson und L.R. Sousa, J. Amer. Chem. Soc. 100, 1943 (1978).
- [214] J.M. Larson, Diss. Nr. 7921167, Michigan State University, 1979.
- [215] B. Tümmler, G. Maass, E. Weber, W. Wehner und F. Vögtle, J. Amer. Chem. Soc. 99, 4683 (1977).
- [216] B. Tümmler, G. Maass, F. Vögtle, H. Sieger, U. Heimann und E. Weber, J. Amer. Chem. Soc. 101, 2588 (1979).
- [217] L.L. Chan und J. Smid, J. Amer. Chem. Soc. 89, 4547 (1967).
- [218] L.L. Chan, H.K. Wong und J. Smid, J. Amer. Chem. Soc. 92, 1955 (1970).
- [219] J.-M. Lehn, S.H. Pine, E.-i. Watanabe und A.K. Willard, J. Amer. Chem. Soc. 99, 6766 (1977).
- [220] B. Dietrich, J.-M. Lehn und J. Simon, Angew. Chem. 86, 443 (1974); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 13, 406 (1974).
- [221] A.H. Alberts, R. Annunziata und J.-M. Lehn, J. Amer. Chem. Soc. 99, 8502 (1977).
- [222] J.-M. Lehn, J. Simon und J. Wagner, Angew. Chem. 85, 622 (1973).
- [223] F. Vögtle und P. Neumann, Chemiker-Ztg. 97, 600 (1973).
- [224] N.N.L. Kirsch, R.J.J. Funck und W. Simon, Helv. Chim. Acta 61, 2019 (1978).
- [225] D.H. Williams und I. Fleming, Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1971, S. 8.
- [226] R.M. Izatt, D.J. Eatough und J.J. Christensen, Struct. Bond. 16, 161 (1973).
- [227] J.J. Christensen, D.J. Eatough und R.M. Izatt, Chem. Rev. 74, 351 (1974).

- [228] J. A. Riddick und W. B. Bunger, *Organic Solvents*, Techn. Chem., Vol. II, Wiley-Interscience, New York, London, Sydney, Toronto, 1970.
- [229] A. P. Thoma, Diplomarbeit ETHZ, 1973.
- [230] B. Welz, *Atomabsorptionsspektroskopie*, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstrasse, 1972.
- [231] O. L. Davies, *Statistical Methods in Research and Production*, Oliver and Boyd, London, 1961.
- [232] R. Bloch, A. Shatky und H. A. Saroff, *Biophys. J.* 7, 865 (1967).
- [233] A. Craggs, G. J. Moody und J. D. R. Thomas, *J. Chem. Education* 51, 541 (1974).
- [234] G. G. Guilbault, *Practical Fluorescence, Theory, Methods and Techniques*, Marcel Dekker, Inc., New York, 1973, S. 154.
- [235] G. H. Schenk, in *Instrumental Analysis*, H. H. Bauer, G. D. Christian und J. E. O'Reilly, Eds., Allyn and Bacon, Inc., Boston, London, Sydney, Toronto, 1979, S. 242.
- [236] C. A. Parker, *Photoluminescence of Solutions*, Elsevier Publishing Company, Amsterdam, London, New York, 1968, S. 252.
- [237] C. E. White und R. J. Argauer, *Fluorescence Analysis, A Practical Approach*, Marcel Dekker, Inc., New York, 1970, S. 41.
- [238] D. W. Ellis, in *Fluorescence and Phosphorescence Analysis, Principles and Applications*, D. M. Hercules, Ed., Interscience Publishers, New York, London, Sydney, 1966, S. 47.
- [239] U.S. Patent 3, 228, 950 (January 11, 1960).
- [240] F. P. Cassaretto, J. J. McLafferty und C. E. Moore, *Anal. Chim. Acta* 32, 376 (1965).
- [241] C. F. H. Allen und J. W. Gates, jr., *Org. Syntheses, Coll. Vol. III*, S. 140, John Wiley and Sons, Inc., New York, 1955.
- [242] D. Ammann, E. Pretsch und W. Simon, *Helv. Chim. Acta* 56, 1780 (1973).

- [243] A. V. von Rechenberg, Diss. ETHZ, Nr. 5326 (1974).
- [244] D. Ammann, R. Bissig, M. Guggi, E. Pretsch, W. Simon, I. J. Borowitz und L. Weiss, *Helv. Chim. Acta* 58, 1535 (1975).
- [245] *Organikum*, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, 9. Auflage, Berlin, 1970, S. 222.
- [246] B. B. Carson, R. A. Dodge, S. A. Harris und R. K. Hazen, *Org. Syntheses*, Coll. Vol. I, S. 241, John Wiley and Sons, Inc., New York, 1958.
- [247] C. F. Koelsch und S. Wawzonek, *J. Org. Chem.* 6, 684 (1941).
- [248] U. Zehavi, *J. Org. Chem.* 42, 3819 (1972).
- [249] W. C. Still, M. Kahn und A. Mitra, *J. Org. Chem.* 43, 2923 (1978).

Lebenslauf

Am 25. Mai 1949 wurde ich in Zürich geboren. Nach sechs Jahren Primarschule in Zürich besuchte ich das Gymnasium in Immensee (SZ), wo ich im Sommer 1969 mit der Matura Typus B abschloss. Im Herbst desselben Jahres immatrikulierte ich mich an der Abteilung für Chemie der Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich. Im Frühjahr 1974 erwarb ich das Diplom eines Chemikers und begann im folgenden Herbst die vorliegende Promotionsarbeit am Laboratorium für Organische Chemie der ETH unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. W. Simon. Seit Frühling 1978 bin ich als Assistent am Laboratorium für Organische Chemie der ETH für die Betreuung von Studenten in Uebungen zur Instrumentalanalyse organischer Verbindungen angestellt.

Zürich, im Dezember 1981

Alois Villiger