



Doctoral Thesis

## **Beitrag zur mechanistischen Aufklärung der Wirkungsweise von Trialkylzinnverbindungen in anionensensitiven PVC-Flüssigmembranen**

**Author(s):**

Fluri, Karl Heinrich

**Publication Date:**

1991

**Permanent Link:**

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-000619323> →

**Rights / License:**

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

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

Diss. ETH Nr. 9537

**Beitrag zur mechanistischen Aufklärung der  
Wirkungsweise von  
Trialkylzinnverbindungen in  
anionensensitiven PVC-Flüssigmembranen**

ABHANDLUNG

zur Erlangung des Titels  
DOKTOR DER NATURWISSENSCHAFTEN  
der  
EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE  
ZÜRICH

vorgelegt von  
KARL HEINRICH FLURI  
dipl. Chem. ETH  
geboren am 22. April 1961  
von Schwanden (GL)



Angenommen auf Antrag von  
Prof. Dr. W. Simon, Referent  
Prof. Dr. L.M. Venanzi, Korreferent

Zürich 1991

## 2. Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde eine Reihe von strom-induzierten Transportexperimenten und potentiometrischen Messungen durchgeführt. Ihr Ziel war die mechanistische Aufklärung der Wirkungsweise von Trialkylzinnverbindungen als anionensensitive Carrier in PVC-Flüssigmembranen. Zudem wurde das Verständnis durch  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-spektroskopische Untersuchungen in homogener organischer Phase vertieft.

Anhand von  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Titrationsen wurden die Wechselwirkungen zwischen dem Liganden Tributylzinnchlorid und den Oxoanionen Hydrogensulfat und Dihydrogenphosphat in organischer Phase untersucht. Dabei stellte sich heraus, dass die Wechselwirkung zwischen dem zinnorganischen Liganden und Hydrogensulfat äusserst schwach ist, was die ausgeprägte Diskriminierung von Sulfat gegenüber Chlorid bei potentiometrischen Messungen bestätigt. Für Dihydrogenphosphat wurde in Gegenwart von Tributylzinnchlorid ein Verhalten beobachtet, das eher mit der Bildung eines tetraedrischen  $[\text{R}_3\text{SnY}]$  als eines pentakoordinierten Komplexes  $[\text{R}_3\text{SnXY}^-]$  erklärt werden kann. Da Diorganozinnverbindungen eine hohe Affinität zu Hydrogenphosphat zeigen, ist der grosse Selektivitätsunterschied zwischen Chlorid und Hydrogenphosphat, der bei EMK-Messungen an Membranen mit Trialkylzinnverbindungen gefunden wurde, auf thermodynamische und kinetische Ursachen zurückzuführen. Im Gegensatz zu den Trialkylzinnverbindungen besitzen Diorganozinnverbindungen ausgeprägtere Elektronenakzeptoreigenschaften, weshalb sie oft auch oktaedrische Komplexe bilden können.

Der Einfluss eines nichtkoordinierenden Lösungsmittels auf die Komplexbildungskonstanten von Trialkylzinnverbindungen konnte am Beispiel von  $\text{CDCl}_3$  und  $\text{C}_6\text{D}_5\text{Cl}$  durch  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Titration von Tributylzinnchlorid mit quaternären Ammoniumchloriden gezeigt werden. In  $\text{C}_6\text{D}_5\text{Cl}$  betrug die Stabilitätskonstante  $1.1 \cdot 10^3 \text{ l mol}^{-1}$ , in  $\text{CDCl}_3$  hingegen  $20 \text{ l mol}^{-1}$ . Da Chloroform unter Lichteinfluss mit Sauerstoff u. a. zu Phosgen,  $\text{Cl}_2$  und  $\text{HCl}$  reagiert, können die entstehenden Teilchen eine destabilisierende Wirkung haben.

Anionenselektive PVC-Flüssigmembranen, die auf Trialkylzinnverbindungen beruhen, zeigen unter dem Einfluss eines elektrischen Feldes eine Ligandverteilung, wie sie weder für einen elektrisch neutralen noch für einen positiv geladenen Carrier erwartet wird. Berücksichtigt man den elektroosmotischen Einfluss sowie das Fehlen der für positiv geladene Carrier typischen Ligandprofile bei hohen Feldstärken, so kann man daraus schliessen, dass Trialkylzinnverbindungen als elektrisch neutrale Carrier zu betrachten sind.

Sowohl kinetische Limitierungen an der Phasengrenze Elektrolytlösung/PVC-Flüssigmembran als auch die schwache Komplexbildung mit Trialkylzinnverbindungen erschweren den Eintritt von Chloridionen in die Membranphase. Das Strom/Spannungsverhalten solcher Flüssigmembranen hängt nicht nur vom Extraktionsverhalten und von der Migration der geladenen Teilchen ab. Die stromabhängige Ueberlagerung der Migration der im elektrischen Feld zur Anode wandernden Komplexe  $[R_3SnXY^-]$  und des zur Kathode gerichteten elektroosmotischen Flusses kann dazu führen, dass bei hohen Spannungen die stromlimitierende Rückdiffusion des freien, elektrisch neutralen Carriers nicht stattfindet und somit die I/U-Charakteristik kein Plateau zeigt.

Mit der Umkehrung der Migrationsrichtung des als Farbindikator verwendeten Eosins konnte gezeigt werden, dass bei hohen Spannungen resp. Stromstärken der elektroosmotische Einfluss in der Elektrodiagnose an PVC-Flüssigmembranen nicht vernachlässigt werden darf.

Im Hinblick auf einen klinischen Einsatz müssen chloridselektive PVC-Flüssigmembranelektroden auf der Basis von Trialkylzinnverbindungen eine Reihe von Anforderungen erfüllen. Die vorliegenden Ergebnisse zeigen, dass sie gegenwärtig vor allem wegen ungenügender Potentialstabilität und Ansprechgeschwindigkeit sowie wegen der zeitlichen Aenderung der Elektrodenfunktion eine routinemässige Bestimmung von Chloridaktivitäten in physiologischen Medien nicht erlauben. Diese Tatsache ist vor allem auf einen Mechanismus zurückzuführen, der bewirkt, dass sich die Carrierzusammensetzung während der Messvorgänge stets ändert.

### 3. Summary

In order to investigate the mechanistic behaviour of PVC liquid membranes based on trialkyltin compounds as anion-sensitive carriers a series of electroanalytic, potentiometric and  $^{119}\text{Sn}$ -NMR experiments was carried out.

The interaction between tinorganic compounds and oxoanions, like hydrogensulfate and dihydrogenphosphate, was studied in organic phases by means of  $^{119}\text{Sn}$ -NMR titrations. In the presence of tributyltin chloride no appreciable amount of complex was formed with hydrogensulfate, thus confirming the strong discrimination of sulfate over chloride found potentiometrically. With dihydrogenphosphate, on the other hand, the results indicated the formation of a tetracoordinate complex  $[\text{R}_3\text{SnY}]$  rather than of a pentacoordinate one  $[\text{R}_3\text{SnXY}^-]$ . From the fact that diorganotin compounds show a great affinity for hydrogenphosphate, the big difference in selectivity between this anion and chloride, measured potentiometrically for triorganotin compounds, must be due to thermodynamic and kinetic reasons. In contrast to triorganotin ligands, diorganotin compounds possess stronger electron-accepting properties and therefore often form octahedral complexes.

The influence of noncoordinating solvents on the complex formation constants was shown by comparing  $^{119}\text{Sn}$ -NMR titrations of tributyltin chloride with quaternary ammonium chlorides in  $\text{CDCl}_3$  and chlorobenzene- $d_5$ . In the latter solvent, the stability constant of the complex formed was found to be  $1.1 \cdot 10^3 \text{ l mol}^{-1}$ , whereas in  $\text{CDCl}_3$  it was only  $20 \text{ l mol}^{-1}$ . The reason for this difference could lie in the decomposition of chloroform under the influence of light and air, the particles formed having a destabilizing effect on the triorganotin compounds.

Under the influence of an electrical field, the distribution of trialkyltin compounds in PVC liquid membranes is not that expected for electrically neutral or positively charged carriers. Taking into account the electroosmotic influence at higher voltages as well as the absence of a distribution profile typical for positively charged ligands, it was deduced that trialkyltin compounds act as electrically neutral carriers.

Kinetic limitations at the phase boundary between electrolyte and PVC liquid membrane as well as the weak complex formation with triorganotin compounds render the extraction of chloride from the sample solution into the membrane phase more difficult. Evidently, the current/voltage behaviour of such a system does not only depend on the extraction and migration of the charged species. As a result of the migration of the  $[R_3SnXY^-]$  complexes towards the anode and the electroosmotic flow towards the cathode, the current-limiting back-diffusion of the free, electrically neutral carrier may not take place at high voltages so that no plateau appears in the current/voltage curve.

In PVC liquid membranes containing a trialkyltin compound marked with eosin as a dye indicator, the direction of the migration was reversed. This shows that, when performing current-induced transport experiments on PVC membranes at high voltages or currents, the influence of the electroosmotic flow cannot be neglected.

In view of a clinical application, ion-selective electrodes have to fulfil certain requirements. The results presented demonstrate that chloride-sensitive PVC liquid membrane electrodes based on trialkyltin compounds show insufficient potential stability and response time, their electrode characteristics moreover changing with time. This is mainly due to an association-dissociation mechanism which causes the constitution of the organotin carrier to vary depending on the medium used during measurements. Therefore, these electrode systems do not, at present, allow the determination of chloride in biological fluids.