

- [33] *E. Davin, G. Davidovics & R. Guglielmetti* (travaux en cours).
 [34] *Y. Ferre & A. Samat* (travaux en cours).
 [35] *B. Tinland, R. Guglielmetti & O. Chalvet*, Tetrahedron (à paraître).
 [36] *F. Garnier, A. Samat, R. Guglielmetti, J. Metzger & J. E. Dubois*, Communication, J. Chim. Orga. ORSAY, sept. (1971).
 [37] *A. Samat, F. Mentienné, R. Guglielmetti, F. Garnier, J. Metzger & J. E. Dubois*, J. phys. Chemistry (sous presse).

172. Membranelektrode zur selektiven, potentiometrischen Erfassung organischer Kationen

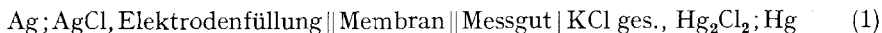
von **R. Scholer** und **W. Simon**

Laboratorium für Organische Chemie, Eidgenössische Technische Hochschule, Zürich

(16. V. 72)

Summary. A liquid ion exchanger membrane electrode responding preferentially to large onium ions is described. Selectivities of the sensor for different cations vary by factors of up to 10^{14} and the selectivity constants correlate closely with the corresponding exchange constants of the extraction system involved. For most cations the electrode shows theoretical response at activities $> 10^{-6} M$ and has a life time of at least 4 months.

1. Einleitung. — Für die elektrische Potentialdifferenz (EMK) von Flüssigmembran-Elektroden-Messketten [1]–[5] des Typs



mit einer Membran bestehend aus einem Liganden in einem Lösungsmittel lässt sich unter der Voraussetzung einer Reihe von Modellannahmen die Beziehung ableiten (vgl. *G. Eisenman* in [1] sowie [6]):

$$\text{EMK} = E_0 + \frac{RT}{z_i F} \ln \frac{a'_i + K_{ij}^{\text{Pot}} a'_j z_i/z_j}{a''_i + K_{ij}^{\text{Pot}} a''_j z_i/z_j} \quad (2)$$

Dabei ist E_0 bei gegebener Temperatur eine konstante Referenzpotentialdifferenz¹⁾ und der zweite Term ist die sich zwischen Elektrodenfüllung und Messgut ergebende Potentialdifferenz. Es bedeuten:

| | | | |
|--------------|---------------------|-------------------------|---|
| R: | Gaskonstante | a'_i, a'_j : | Ionenaktivitäten in der zu messenden Lösung |
| T: | absolute Temperatur | K_{ij}^{Pot} : | Selektivitätskonstante (Bevorzugung von Ion j gegenüber Ion i durch den Sensor) |
| F: | Faraday-Konstante | a''_i, a''_j : | Ionenaktivitäten in der Innenlösung |
| z_i, z_j : | Ladungen der Ionen | | |

In Sensoren mit vorgegebenem Ableitsystem und somit konstanten Aktivitäten a''_i und a''_j gilt die *Nicol'sky'sche* Gleichung [7]:

$$\text{EMK} = E_0^i + \frac{RT}{z_i F} \ln (a'_i + K_{ij}^{\text{Pot}} a'_j z_i/z_j) \quad (3)$$

¹⁾ Diese setzt sich aus der Potentialdifferenz der Referenzhalbzelle und des inneren Ableitsystems [2] sowie aus der als konstant angenommenen Potentialdifferenz an der Phasengrenzfläche zwischen Referenzelektrode und Messgut zusammen.

Für den Spezialfall von elektrisch geladenen Liganden in der Membranlösung werden je nach Modell und Randbedingungen für K_{ij}^{Pot} die Ausdrücke

$$K_{ij}^{\text{Pot}} = \frac{(u_j + u_s)k_j}{(u_i + u_s)k_i} \quad (4) \quad \text{bzw.} \quad K_{ij}^{\text{Pot}} = \frac{u_j k_j}{u_i k_i} \quad (5)$$

erhalten (vgl. dazu [6] [8]–[10]). Es sind:

u_i, u_j : Beweglichkeiten der Ionen in der Membranphase

u_s : Beweglichkeit des freien Liganden in der Membranphase

k_i, k_j : Verteilungskoeffizienten der freien Ionen i und j zwischen Membranphase und Messgut.

Dementsprechend sind die Selektivitäten für ein gegebenes System durch Verteilungskoeffizienten und Beweglichkeiten definierte Konstanten. Unter der Annahme vergleichbarer Beweglichkeiten der Ionen in der Membranphase sind die Selektivitäten vorwiegend durch die Austauschkonstanten A_{ji} :

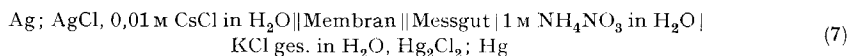
$$A_{ji} = \frac{k_j}{k_i} \quad (6)$$

gegeben.

Es sind Systeme zur selektiven Extraktion von Cs^+ aus Lösungen mehrerer Alkaliionen bekannt [11], die sich noch weit ausgeprägter [12] zur Extraktion von grossen organischen Kationen wie NR_4^+ , AsR_4^+ , PR_4^+ , SeR_3^+ eignen. In solchen Systemen werden die relativ hydrophoben Oniumionen durch ebensolche voluminöse einwertige Anionen wie Tetraphenylborat oder Dipikrylaminat als Ionenpaare in Nitrobenzol extrahiert, wo sie weitgehend dissoziiert vorliegen. Die Austauschkonstanten sind dabei von der Natur des extrahierenden Anions unabhängig [11] und die Extraktionskonstanten steigen mit der Ionengrösse. Entsprechend diesen und vermutlich ähnlichen Extraktionssystemen sind bisher verschiedene Flüssigmembransensoren für organische Oniumionen vorgeschlagen worden, die jedoch wegen ihrer relativ umständlichen Konstruktion [13], ihrer nicht spezifizierten Membranzusammensetzung [15] und dem Fehlen von Resultaten [14], welche die recht unterschiedlichen Einsatzmöglichkeiten derartiger Elektroden aufzeigen, zu den vorliegenden Untersuchungen anregen.

2. Experimentelles.

Messkette: Diese entspricht dem Schema



Ihr mechanischer Aufbau [2] sowie die mit einem Brücken-Elektrolyten arbeitende Referenzelektrode sind an anderen Stellen [16] ausführlich beschrieben worden.

Membran: Die Herstellung der Membran erfolgte auf Grund des von *G. J. Moody, R. B. Oke & J. D. R. Thomas* [17] entwickelten Verfahrens. Von der ionenselektiven Lösung, bestehend aus 2 Gew. % Natriumtetraphenylborat und 1 Gew. % Thionyltrifluoroacetone in *p*-Nitrocymol, wurden ca. 200 mg mit 85 mg Polyvinylchlorid (PVC SDP hochmolekular der Firma *Lonza AG*, Basel) in 3 ml Tetrahydrofuran vermischt. Das Gemisch wurde in einen auf einer Glasplatte ruhenden Glasring (\varnothing 24 mm) gegossen. Durch Verdunsten des Tetrahydrofurans bildet sich so nach einigen Tagen eine ca. 0,5 mm dicke, mechanisch stabile Membran, aus welcher runde Stücke ausgestanzt und in die beschriebene Elektrodenanordnung [2] [4] [18] eingebracht wurden.

3. Resultate und Diskussion. – Ergebnisse von EMK-Messungen an der Messkette (7) sind in Fig. 1 wiedergegeben. Erwartungsgemäss spricht die Elektrode über

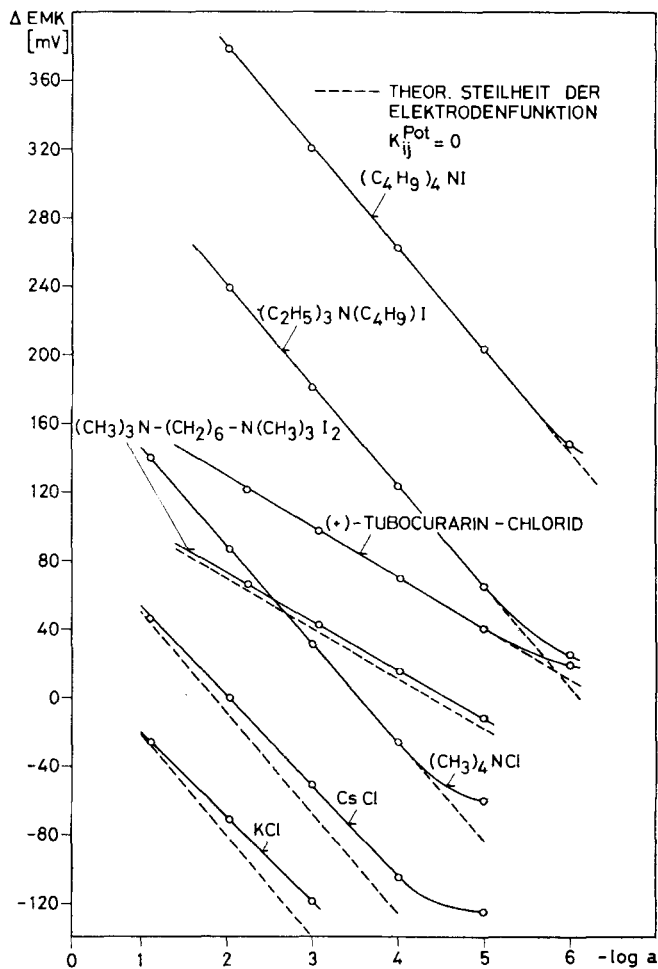


Fig. 1. EMK der Membranelektrodenmesskette als Funktion der Aktivität einer Reihe von Kationen (H_2O , 25°C , bezüglich 10^{-2}M CsCl als Messgut)

einen grossen Aktivitätsbereich vorwiegend auf relativ grosse, lipophile Kationen i mit einer Steilheit der Elektrodenfunktion entsprechend Gleichung (3) mit $K_{ij}^{\text{Pot}} = 0$ an. Wesentliche Abweichungen von dieser theoretischen Elektrodenfunktion ergeben sich lediglich für Kationen wie K^+ und Cs^+ , für die die Messkette eine ohnehin kleine Bevorzugung aufweist (vgl. Tab. 1). Als direkte Folge der Lage des Extraktionsgleichgewichts [12] und in Analogie zum Verhalten von Konzentrationsketten [19] ist in diesem Bereich ein Übergang zu einer Anionenfunktion des Elektrodensystems zu erwarten. So ergeben sich denn auch bei hohen pH-Werten des Messgutes und vor-

Tabelle 1. An Messkette (7) mit Hilfe von Gleichung (8) ermittelte Selektivitätskonstanten $\log K_{\text{Cs}^+\text{X}}^{\text{Pot}}$
 (10^{-2}M Lösungen, 25°C)

| Anion | X | $\log K_{\text{Cs}^+\text{X}}^{\text{Pot}}$ |
|-----------------|--|---|
| Cl ⁻ | Ca ²⁺ | -4,2 |
| Cl ⁻ | Ba ²⁺ | -4,0 |
| Cl ⁻ | Li ⁺ | -3,5 |
| Cl ⁻ | Na ⁺ | -2,9 |
| Cl ⁻ | K ⁺ | -1,4 |
| Cl ⁻ | Rb ⁺ | -0,7 |
| Cl ⁻ | Cs ⁺ | 0 |
| Cl ⁻ | (CH ₃) ₄ N ⁺ | 1,7 |
| J ⁻ | (CH ₃) ₃ NC ₆ H ₅ ⁺ | 3,7 |
| Br ⁻ | (C ₂ H ₅) ₄ N ⁺ | 3,5 |
| J ⁻ | (C ₂ H ₅) ₃ NC ₃ H ₇ ⁺ | 4,0 |
| J ⁻ | (C ₂ H ₅) ₂ N(C ₃ H ₇) ₂ ⁺ | 4,5 |
| J ⁻ | (C ₂ H ₅) ₃ NC ₄ H ₉ ⁺ | 4,5 |
| J ⁻ | C ₂ H ₅ N(C ₃ H ₇) ₂ ⁺ | 4,7 |
| J ⁻ | (C ₃ H ₇) ₄ N ⁺ | 5,1 |
| J ⁻ | (C ₄ H ₉) ₄ N ⁺ | 7,2 |
| Br ⁻ | (C ₆ H ₅) ₄ P ⁺ | 8,3 |
| Cl ⁻ | (C ₆ H ₅) ₄ As ⁺ | 8,5 |
| Cl ⁻ | (CH ₃) ₂ (C ₁₆ H ₃₃)N ⁺ CH ₂ C ₆ H ₅ | 10,6 |
| Cl ⁻ | CH ₂ (CH ₂) ₄ NH ₂ ⁺ | 1,1 |
| J ⁻ | CH ₂ (CH ₂) ₄ N(C ₂ H ₅) ₂ ⁺ | 3,7 |
| J ⁻ | CH ₂ CH ₂ O(CH ₂) ₂ N(C ₂ H ₅) ₂ ⁺ | 2,5 |
| J ⁻ | CH ₂ (CH ₂) ₄ N(C ₂ H ₅)(C ₃ H ₇) ⁺ | 4,2 |
| J ⁻ | N-Äthylchinuclidinium | 3,5 |
| Cl ⁻ | Guanidinium | -0,3 |
| Cl ⁻ | (CH ₃) ₃ CNH ₃ ⁺ | -0,1 |
| Cl ⁻ | (C ₂ H ₅) ₂ NH ₂ ⁺ | 0,5 |
| Cl ⁻ | ((CH ₃) ₂ CH) ₂ NH ₂ ⁺ | 1,2 |
| Cl ⁻ | (C ₂ H ₅) ₃ NH ⁺ | 2,0 |
| Cl ⁻ | (C ₄ H ₉) ₃ NH ⁺ | 4,8 |
| Cl ⁻ | NH ₂ (CH ₂) ₂ NH ₃ ⁺ | -0,5 |
| Cl ⁻ | (CH ₃) ₂ N(CH ₂) ₂ N(C ₂ H ₅) ₂ ⁺ | 1,8 |
| Cl ⁻ | (C ₂ H ₅) ₂ N(CH ₂) ₂ N(C ₂ H ₅) ₂ H ⁺ | 3,9 |

| Anion | X | $\log K_{CsX}^{Pot}$ |
|-------------------------------|---|----------------------|
| J ⁻ | $(C_2H_5)_3\overset{+}{N}(CH_2)_3OCH_3$ | 3,7 |
| J ⁻ | $(C_2H_5)_3\overset{+}{N}(CH_2)_3CN$ | 2,7 |
| J ⁻ | $(C_2H_5)_3\overset{+}{N}(CH_2)_3OH$ | 1,8 |
| J ⁻ | $C_2H_5\overset{+}{N}(CH_2CH_2OH)_3$ | -0,7 |
| J ⁻ | Cholin | 0,7 |
| J ⁻ | Acetylcholin | 1,9 |
| Cl ⁻ | Tropin · H ⁺ | 0,9 |
| Cl ⁻ | Scopolamin · H ⁺ | 1,8 |
| HSO ₄ ⁻ | Atropin · H ⁺ | 2,5 |
| Cl ⁻ | Brucin · H ⁺ | 3,2 |
| HSO ₄ ⁻ | Sparteïn · H ⁺ | 5,7 |
| Cl ⁻ | Berberin | (7,2) ^{a)} |
| J ⁻ | $C_5H_5\overset{+}{N}C_2H_5$ | 3,0 |
| Cl ⁻ | $C_5H_5\overset{+}{N}C_{16}H_{33}$ | 10,0 ^{b)} |
| Cl ⁻ | Methylenblau | 6,9 |
| Cl ⁻ | Gentianaviolett | (9,3) |
| Cl ⁻ | Komplex von K ⁺ mit Ligand L ^{c)} | 6,7 |
| J ⁻ | Succinylcholin | -0,1 |
| J ⁻ | Hexamethonium | 0,4 |
| Cl ⁻ | (+)-Tubocurarin | 1,4 |
| Cl ⁻ | Tetrazoliumblau | (6,1) ^{a)} |

^{a)} Ermittelt an 10⁻³M Lösungen.

^{b)} Ermittelt an 10⁻⁴M Lösungen.

^{c)} L: Hexaoxa-4,7,13,16,21,24-diazo-1,10-bicyclo(8,8,8)-hexacosan [24].

gegebener Kationenaktivität Abweichungen zu negativeren EMK-Werten als Folge der Anwesenheit von OH⁻-Ionen (vgl. Fig. 2, NaCl). Dieser Übergang zur OH⁻-Funktion wird durch Potentialabweichungen in positiver Richtung eingeleitet, für die zur Zeit eine Erklärung aussteht (Fig. 2). Die in Fig. 2 für kleine pH-Werte des Messgutes ersichtlichen Abweichungen zu positiveren EMK-Werten dürften auf die durch die Protonierung eintretende Überführung von Tetraphenylboratanionen in die Probelösung zurückzuführen sein [20].

Besonders stabile Elektrodenpotentiale werden erhalten, wenn die Kationen der Elektrodenfüllung jenen des Messgutes entsprechen. Bei Konzentrationsänderungen um eine Zehnerpotenz (von 10⁻²M zu 10⁻³M) stellen sich die Potentiale innerhalb 60 Sek. um ±0,5 mV auf einen stationären Wert ein. Längere Einstellzeiten sind dann zu beobachten, wenn abwechslungsweise Messlösungen mit Kationen sehr unter-

schiedlicher Werte von K_{ij}^{Pot} zum Einsatz kommen (vgl. Tab. 1). Es ist empfehlenswert, die Membranelektrode durch Eintauchen in die entsprechende Messlösung zu konditionieren²⁾.

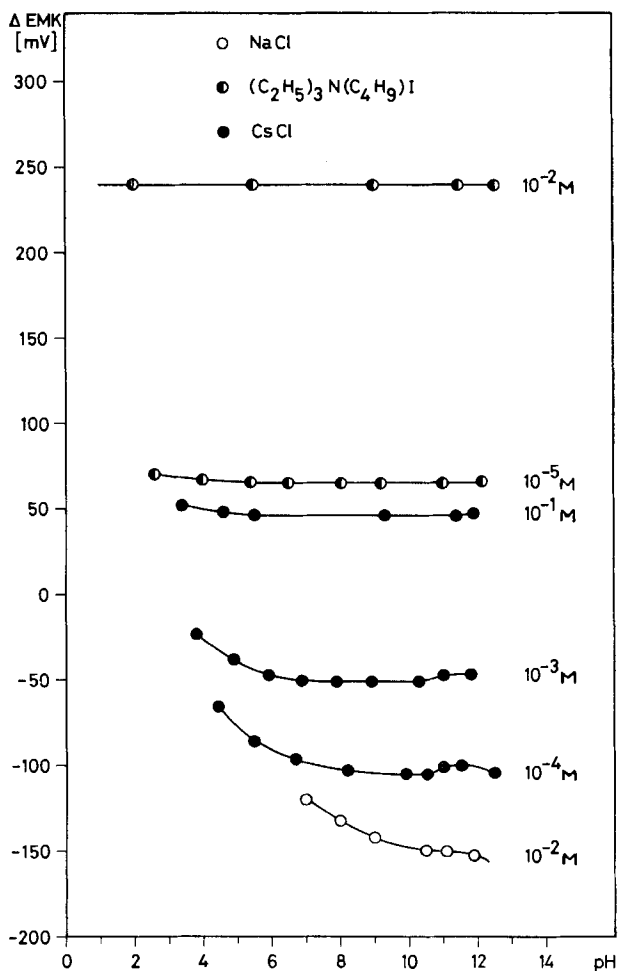


Fig. 2. *pH-Abhängigkeit der Messkettenpotentialdifferenz der Membranelektrodenmesskette* (25°C, bezüglich 10⁻²M CsCl als Messgut, pH-Werte durch Zugabe von HCl bzw. LiOH eingestellt)

Der Erfassungsbereich des Sensors für Kationen ist erstaunlich gross (Tab. 1 und Fig. 1) und erstreckt sich über einen Bereich K_{CsX}^{Pot} von 10⁻⁴ bis 10¹⁰. In Tab. 1 sind die aus EMK-Messungen an der Messkette (7) mit 10⁻²M Lösungen der einzelnen

²⁾ Die übliche Lebensdauer der beschriebenen Membranelektroden beträgt mehr als vier Monate. Eventuelle Störungen der Membran lassen sich normalerweise durch mehrmaliges Bespülen der Membran mit destilliertem Wasser und Eintauchen der Elektrode in eine konzentrierte Lösung von Natriumtetraphenylborat in Wasser beseitigen.

Salze nach der Beziehung

$$\log K_{\text{CsX}}^{\text{Pot}} = \frac{\text{EMK}_2 - \text{EMK}_1}{s} - \log \frac{a_x^{1/2}}{a_{\text{Cs}}} \quad (8)$$

berechneten Selektivitätskonstanten wiedergegeben.

Es sind:

EMK₁: EMK von Messkette (7) mit einer 0,02 M Lösung von CsCl in Wasser als Messgut [mV]

EMK₂: EMK von Messkette (7) mit einer 0,02 M Lösung des Salzes des zu untersuchenden Kations in Wasser als Messlösung [mV]

s: Für CsCl effektiv beobachtete Steilheit der Elektrodenfunktion

a: Aktivitäten [M]³)

Aus Tab. 1 ist ersichtlich, dass hydrophile Gruppen in einem Oniumion als Folge der erhöhten Wasserlöslichkeit desselben zu einer Abnahme von $K_{\text{CsX}}^{\text{Pot}}$ führen. In homologen Ionen ist eine Zunahme von $K_{\text{CsX}}^{\text{Pot}}$ mit der Zahl der Kohlenstoffatome festzustellen. Diese Zunahme wird offensichtlich für die höheren Homologen kleiner, so dass der Erfassungsbereich des Sensors keine wesentliche Ausdehnung über $\log K_{\text{CsX}}^{\text{Pot}} = 11$ hinaus erfahren dürfte.

Der Sensor eignet sich hervorragend zur Messung der kritischen Micellbildungskonzentration (cmc) von sogenannten Invertseifen (Fig. 3). Der potentiometrisch ermittelte cmc-Wert von N-Hexadecylpyridiniumchlorid stimmt sehr gut mit dem aus Leitfähigkeitsmessungen erhaltenen Wert von 0,0009 M [22] überein. Kritische Micellbildungskonzentrationen von organischen Anionen sind ebenfalls mit Hilfe von ionenselektiven Sensoren ermittelt worden [23].

Da die beschriebene Membranelektrode grundsätzlich auf Komplexe von neutralen Liganden mit Kationen wie z. B. die Kryptate [24] anspricht, ergeben sich durch den gleichzeitigen Einsatz dieses Sensors zusammen mit einer Elektrode, die auf das nicht komplexierte Kation anspricht [1] [2], vollständig neuartige Möglichkeiten der Messung von Bildungskonstanten.

Entsprechend den Beziehungen (4)–(6) müsste eine Korrelation zwischen den Austauschkonstanten und den Selektivitätskonstanten bestehen. Die in Fig. 4 für ein Extraktionssystem mit Nitrobenzol als Lösungsmittel als Funktion von $K_{\text{CsX}}^{\text{Pot}}$ dargestellten Austauschkonstanten A_{XC_s} [12] zeigen, dass diese Erwartungen in hohem Masse erfüllt werden.

Die von *T. Higuchi et al.* [25] beschriebenen Polyvinylchlorid/Dioctylphthalat-Membranelektroden lassen erkennen, dass sich auch ohne Einbau eines extrahierenden Anions in die Membranphase analytisch wertvolle Sensoren herstellen lassen, da offenbar das Anion des Oniumsalzes aus dem Messgut mit extrahiert wird.

³) Zur Berechnung der Aktivitäten von Oniumionen wurde zum Teil auf bekannte mittlere Aktivitätskoeffizienten zurückgegriffen [21]. Zum Teil wurde mit Hilfe von Ionenpaarbildungs- und Dimerisierungs-Konstanten der Dissoziationsgrad des Salzes berechnet und daraus die Aktivität approximiert. Für Ionen, zu denen keine Assoziationsdaten vorlagen, wurden die Selektivitäten annäherungsweise aus den Totalkonzentrationen abgeleitet. Derartige Werte sind in Tab. 1 eingeklammert (vgl. [21]).

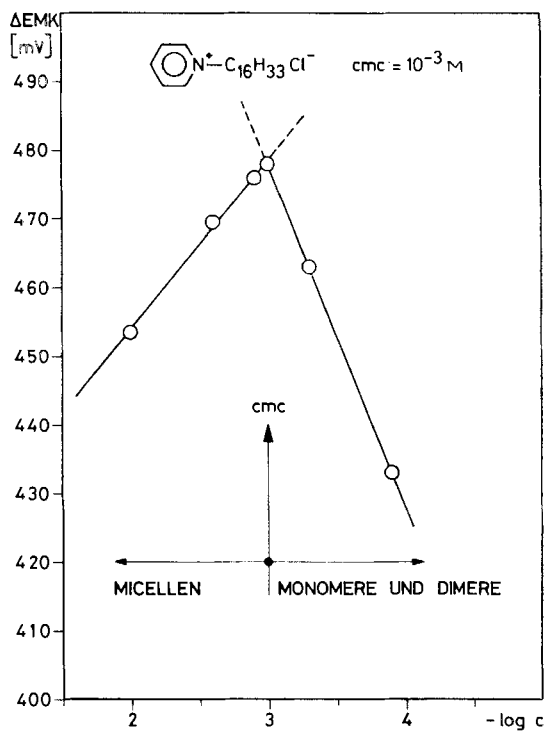


Fig. 3. Potentiometrische Ermittlung der kritischen Micellenkonzentration (EMK-Werte bezüglich einer 10^{-2} M Lösung von CsCl in Wasser als Messgut)

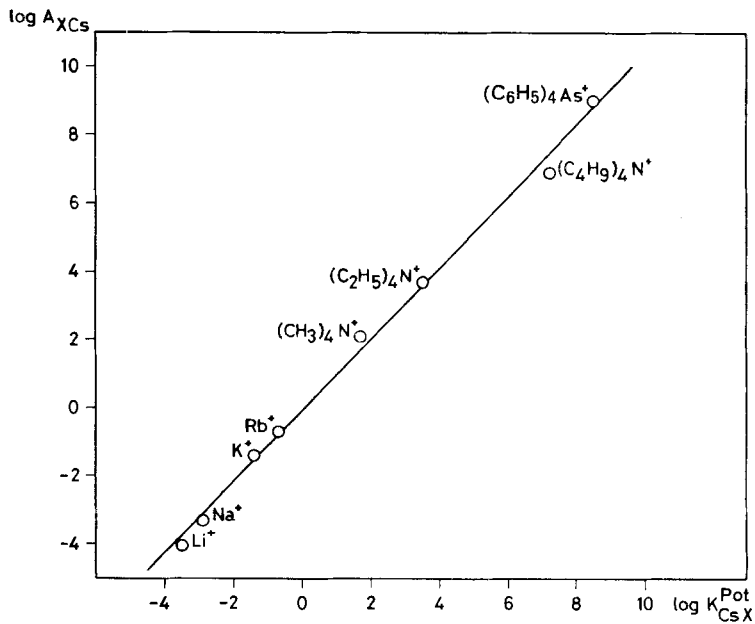


Fig. 4. Abhängigkeit der Austauschkonstanten A_{XC_s} von den Selektivitätskonstanten $K_{\text{CsX}}^{\text{Pot}}$

Die vorliegende Arbeit wurde vom *Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung* unterstützt.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] R. A. Durst, Ed.: Ion-Selective Electrodes, NBS Spec. Publ. 314, Washington 1969.
- [2] W. Simon, H. R. Wuhrmann, M. Vašák, L. A. R. Pioda, R. Dohner & Z. Štefanac, *Angew. Chem.* **82**, 433 (1970); *Angew. Chem. internat. Edit.* **9**, 445 (1970).
- [3] G. J. Moody & J. D. R. Thomas, *Selective Ion Sensitive Electrodes*, Merrow Technical Library, Merrow, Watford (Herts.), 1971.
- [4] R. P. Scholer & W. Simon, *Chimia* **24**, 372 (1970).
- [5] R. J. Levins, *Analyt. Chemistry* **43**, 1045 (1971).
- [6] H. R. Wuhrmann & W. Simon, *Helv.*, in Vorbereitung; H. R. Wuhrmann, *Diss. ETHZ* Nr. 4805 (1972).
- [7] B. P. Nicol'sky, *Ž. fiz. Chim.* **10**, 495 (1937).
- [8] G. Eisenman, *Analyt. Chemistry* **40**, 310 (1968).
- [9] J. Sandblom, *J. phys. Chemistry* **73**, 249 (1969).
- [10] J. Sandblom, G. Eisenman & J. L. Walker, Jr., *J. phys. Chemistry* **71**, 3862 (1967).
- [11] P. Selucký, J. Rais & J. Krtil, Paper 79, International Solvent Extraction Conference, The Hague, April 1971.
- [12] J. Rais, *Coll. Czech. Chem. Commun.* **36**, 3253 (1971).
- [13] C. Gavach & P. Seta, *Analyt. chim. Acta* **50**, 407 (1970).
- [14] C. J. Coetzee & H. Freiser, Unpublished Results, University of Arizona, 1968.
- [15] G. Baum, *Analyt. Letters* **3**, 105 (1970).
- [16] Z. Štefanac & W. Simon, *Microchem. J.* **12**, 125 (1967).
- [17] G. J. Moody, R. B. Oke & J. D. R. Thomas, *Analyst* **95**, 910 (1970).
- [18] L. A. R. Pioda, V. Staňková & W. Simon, *Analyt. Letters* **2(12)**, 665 (1969).
- [19] M. Dupeyrat, *J. Chim. physique* **61**, 307 (1964).
- [20] J. Krtil, M. Fojtík & M. Kyrš, *Coll. Czech. Chem. Commun.* **27**, 2069 (1962).
- [21] R. P. Scholer, *Diss. ETHZ* (1972).
- [22] C. C. Addison & C. G. L. Furnidge, *J. Chem. Soc.* **1956**, 3229.
- [23] C. Gavach & C. Bertrand, *Analyt. chim. Acta* **55**, 385 (1971).
- [24] B. Dietrich, J. M. Lehn & J. P. Sauvage, *Tetrahedron Letters* **34**, 2889 (1969).
- [25] T. Higuchi, C. R. Illian, J. L. Tossounian, *Analyt. Chemistry* **42**, 1674 (1970).

**173. Substituierte 9-Oxabicyclo[4.2.1]- und
9-Oxabicyclo[3.3.1]nonane IV¹⁾. *endo,endo*-2,5-Dihydroxy-9-oxa-
bicyclo[4.2.1]nonan, *endo,endo*-, *endo,exo*- und *exo,exo*-2,6-Dihydroxy-
sowie *endo,exo*-2,7-Dihydroxy-9-oxabicyclo[3.3.1]nonan; Darstellung
und Umwandlungsprodukte**

von R. O. Duthaler, K. Wicker, P. Ackermann und C. Ganter

Laboratorium für Organische Chemie der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich

(30. 3. 72)

Summary. The synthesis of the following compounds and reaction products thereof are described: *endo,endo*-2,5-dihydroxy-9-oxabicyclo[4.2.1]nonane (3–5), epimeric 2,6-dihydroxy-9-oxabicyclo[3.3.1]nonanes (*endo,endo*: 6–8, *exo,exo*: 29–32, and *endo,exo*: 43–45), and *endo,exo*-2,7-dihydroxy-9-oxabicyclo[3.3.1]nonane (46–50).

¹⁾ Teil III, vgl. [1].