

- [20] *W. A. Bonner & J. B. McKay*, J. Amer. chem. Soc. 82, 5350 (1960).
 [21] *H. L. Goering & W. I. Kimoto*, J. Amer. chem. Soc. 87, 1748 (1965).
 [22] *E. L. Eliel, N. L. Allinger, S. J. Angyal & G. A. Morrison*, «Conformational Analysis», Interscience Publ., New York 1965, p. 9.
 [23] *L. F. Hatch & S. S. Nesbitt*, J. Amer. chem. Soc. 72, 727 (1950).
 [24] *P. A. Levene & L. A. Mikeska*, J. biol. Chemistry 84, 571 (1929).
 [25] *W. Poethke*, Arch. Pharm. 275, 571 (1937).

96. Modellberechnung der EMK und der Ionenselektivität von Membranelektroden-Messketten

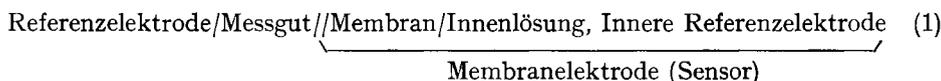
von **H.-R. Wuhrmann, W. E. Morf** und **W. Simon**

Laboratorium für Organische Chemie, Eidg. Technische Hochschule, Zürich, Schweiz

(5. VI. 72)

Summary. Based upon a set of clearly specified assumptions, a universal integral equation is derived which describes the steady-state EMF of an electrochemical cell containing any type of ion-selective membrane electrode. The various modes of delineating the phenomenon *ion-selectivity* by an explicit function are shown. For all types of analytically important ion-sensitive electrodes, the selectivity between monovalent cations and anions, respectively, can be neatly and comprehensively rationalized. These theoretically derivable expressions are compiled.

1. Einleitung. – Im letzten Jahrzehnt haben ionenselektive Glas-, Festkörper- und Flüssigmembranelektroden auf breiter Basis Eingang in die Praxis gefunden [1–5]. Zur selektiven Erfassung der Aktivität von Ionen in einer Messlösung wird im allgemeinen die EMK einer nach dem Schema (1) aufgebauten Messkette (Fig. 1) bestimmt:



Die Auswertung der Messungen erfolgt üblicherweise mit Hilfe der semiempirischen Beziehung (2) [6]:

$$\text{EMK} = E_0 + E = E_0 + \frac{RT}{z_i F} \ln \frac{a_i' + \sum_{j \neq i} K_{ij}^{\text{Pot}} (a_j')^{z_i/z_j}}{a_i'' + \sum_{j \neq i} K_{ij}^{\text{Pot}} (a_j'')^{z_i/z_j}} \quad (2)$$

Es bedeuten:

- E_0 temperaturabhängige Referenzpotentialdifferenz
E Potentialdifferenz zwischen Innenlösung und Messgut (Membranpotentialdifferenz)
 RT/F Nernst'scher Faktor
 a_i', a_i'' Aktivität des zu messenden Ions I im Messgut bzw. in der Innenlösung
 z_i Ladung des Ions I
 a_j', a_j'' Aktivität eines Störions J im Messgut bzw. in der Innenlösung
 z_j Ladung des Störions J
 K_{ij}^{Pot} Selektivität (Selektivitätskonstante) der Membran

Bei konstanter Innenlösung lässt sich die EMK der Messkette durch die vereinfachte Beziehung (3) darstellen [6]:

$$\text{EMK} = E_o^* + \frac{RT}{z_i F} \ln \left[a_i' + \sum_{j \neq i} K_{ij}^{\text{Pot}} (a_j')^{z_i/z_j} \right] \quad (3)$$

Es ist ersichtlich, dass die Ionenselektivität eines aus Membran, Innenlösung und innerer Referenzelektrode aufgebauten Sensors vollständig durch die K_{ij}^{Pot} -Werte beschrieben werden kann.

Eine theoretische Abklärung der Selektivität verschiedener Membrantypen ist hauptsächlich *Eisenman et al.* [2] [7–10] zu verdanken, welche in Anlehnung an verschiedene fundamentale Arbeiten [6] [11] Beziehungen für die EMK von Messketten mit Glasmembranen bzw. Flüssigmembranen aufgestellt haben (vgl. auch [5]). In dessen ist jeder einzelne Membrantyp separat in umfangreichen Arbeiten mit Hilfe von recht individuellen Modellvorstellungen behandelt worden, so dass die Gültigkeitsbedingungen für die abgeleiteten Beziehungen schliesslich kaum mehr erkennbar sind. Ausserdem beschränken sich die Untersuchungen auf die Selektivität zwischen einwertigen Ionen.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wird auf der Basis eines klar umrissenen Modells eine allgemein gültige Integralgleichung abgeleitet, welche die EMK beliebiger, nach dem Schema (1) aufgebauter Membran-Messketten beschreibt. Es werden alle Grenzfälle aufgezeigt, in welchen überhaupt eine Lösung der Form (2) und damit eine explizite Darstellung für die Selektivitätsfunktion K_{ij}^{Pot} erhalten werden kann. Schliesslich wird die allgemeine Beziehung zur Rationalisierung des Selektivitätsverhaltens der verschiedenen, in der analytischen Chemie verwendeten Membranelektroden-Typen eingesetzt, wobei vor allem die Selektivität von Flüssigmembranelektroden ausführlich diskutiert wird.

2. Modellberechnung der EMK. – 2.1. *Modellannahmen.* Die mittels EMK-Messungen erfasste Membranpotentialdifferenz E setzt sich nach Gleichung (4) aus einer Grenzflächenpotentialdifferenz E_B , welche durch die Ionenaustauschgleichgewichte zwischen Membranphase und Aussenlösungen bestimmt ist, und einer Diffusionspotentialdifferenz E_D , welche auf die Diffusion geladener Teilchen innerhalb der Membran zurückzuführen ist, zusammen:

$$E = \Psi'' - \Psi' = \underbrace{(\Psi'' - \Psi(d)) - (\Psi' - \Psi(0))}_{E_B} + \underbrace{(\Psi(d) - \Psi(0))}_{E_D} \quad (4)$$

Im folgenden sollen einfache theoretische Beziehungen hergeleitet werden, welche die beiden massgebenden Potentialdifferenzen E_B und E_D durch experimentell bestimmbare Grössen wie Aktivitäten, Gleichgewichtskonstanten für Austauschreaktionen und Teilchenbeweglichkeiten beschreiben. Dazu werden die folgenden Modellannahmen getroffen:

- I. Im System ist der Druck konstant und es ist keine Konvektionsströmung durch die Membran vorhanden.
- II. Konzentrationsgradienten und somit Potentialänderungen treten nur in x-Richtung auf (vgl. Fig. 1).

- III. Innerhalb der drei Phasen Innenlösung, Membran und Messgut ändern sich die chemischen Standardpotentiale und die Beweglichkeiten aller Teilchen weder mit dem Ort noch mit der Zeit; sprunghafte Änderungen an den Phasengrenzflächen sind zugelassen.
- IV. Die Konzentrationen sind im Membraninnern so klein, dass sie den Aktivitäten gleichgesetzt werden dürfen.
- V. Das System befindet sich im stromlosen Zustand.
- VI. An beiden Grenzflächen der Membran herrscht thermodynamisches Gleichgewicht.
- VII. Auf beiden Seiten der Membran befinden sich Elektrolytlösungen des gleichen Lösungsmittels.

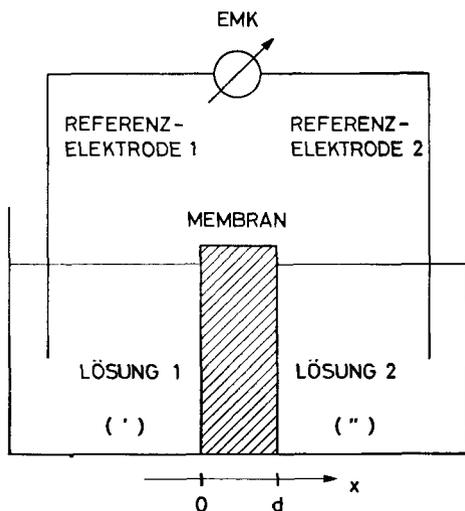


Fig. 1. Schematische Darstellung einer Membranelektroden-Messkette

2.2. Diffusionspotentialdifferenz. Die Potentialdifferenz E_D ist auf die Diffusion geladener Teilchen innerhalb der Membran zurückzuführen. Der Fluss eines Teilchens I ist durch die folgende allgemeine Beziehung gegeben:

$$\vec{j}_i = -c_i \vec{v}_i = -c_i \left(\frac{D_i}{R T} \text{grad } \tilde{\mu}_i - \vec{v} \right) \quad (5)$$

Dabei bedeuten:

j_i	Fluss	} des Teilchens I
c_i	Konzentration	
\vec{v}_i	Wanderungsgeschwindigkeit	
D_i	Diffusionskoeffizient	
μ_i	elektrochemisches Potential	
\vec{v}	Geschwindigkeit der Konvektionsströmung	

R Gaskonstante
T absolute Temperatur

Auf Grund von Annahme I ist indessen der Gradient des elektrochemischen Potentials der einzige auf das Teilchen I einwirkende Parameter:

$$\vec{j}_i = - c_i \frac{D_i}{R T} \text{grad } \tilde{\mu}_i = - c_i u_i \text{grad } \tilde{\mu}_i \quad (6)$$

$$\tilde{\mu}_i = \mu_i^\circ + R T \ln a_i + z_i F \Psi \quad (7)$$

Es bedeuten:

u_i	Beweglichkeit ¹⁾	} des Teilchens I
μ_i°	chemisches Standardpotential	
a_i	Aktivität	
z_i	Ladung	
F	Faraday'sche Konstante	
Ψ	elektrisches Potential	

Falls sich die Flussgleichung (6) auf geladene Teilchen in der Membranphase bezieht, kann sie mit Hilfe der Annahmen II bis IV vereinfacht werden:

$$\vec{j}_i = - R T u_i \frac{\partial a_i}{\partial x} - F \frac{\partial \Psi}{\partial x} z_i u_i a_i \quad (9)$$

Zwischen den Flüssen aller geladenen Teilchen und dem elektrischen Strom \vec{I} besteht folgender Zusammenhang:

$$\vec{I} = F \sum z_i \vec{j}_i \quad (10)$$

Mit der Annahme V führt die Kombination der Gleichungen (9) und (10) zur Differentialgleichung:

$$\frac{\partial \Psi}{\partial x} = - \frac{R T}{F} \frac{\sum z_i u_i \frac{\partial a_i}{\partial x}}{\sum z_i^2 u_i a_i} \quad (11)$$

Für die Diffusionspotentialdifferenz innerhalb einer Membran der Dicke d , deren eine Grenzfläche im Koordinatennullpunkt liegen soll (vgl. Fig. 1), wird mit den Annahmen I bis V somit die folgende Beziehung erhalten:

$$E_D = \Psi(d) - \Psi(0) = - \frac{R T}{F} \int_0^d \frac{\frac{\partial}{\partial x} \sum z_i u_i a_i(x)}{\sum z_i^2 u_i a_i(x)} dx \quad (12)$$

Alle in dieser Gleichung auftretenden Variablen beziehen sich auf die Membranphase.

2.3. *Grenzflächenpotentialdifferenz.* Die durch Gleichung (4) definierte Grenzflächenpotentialdifferenz E_B kann mit Hilfe der Annahme VI berechnet werden. Für jedes beliebige Teilchen I, welches sowohl in der Membran als auch in den Aussen-

¹⁾ Die in Gleichung (6) definierte Teilchenbeweglichkeit u_i und die ebenfalls häufig verwendete elektrische Beweglichkeit \bar{u}_i sind durch die folgende Beziehung miteinander verknüpft:

$$\bar{u}_i = |z_i| F u_i \quad (8)$$

lösungen enthalten ist, sollen demnach die Gleichgewichtsbedingungen (13) und (13a) erfüllt sein:

$$\tilde{\mu}'_i = \tilde{\mu}_i(0) \tag{13}$$

$$\tilde{\mu}''_i = \tilde{\mu}_i(d) \tag{13a}$$

Es bezeichnen gemäss Fig. 1:

Index ' die Messlösung

Index '' die Innenlösung

x = 0 die Membranoberfläche in Kontakt mit der Messlösung

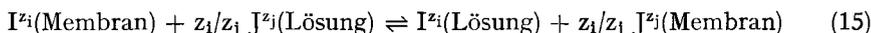
x = d die Membranoberfläche in Kontakt mit der Innenlösung

Werden die elektrochemischen Potentiale $\tilde{\mu}_i$ entsprechend Gleichung (7) als Funktionen von lokalen elektrischen Potentialen Ψ und Aktivitäten a_i dargestellt, so ergibt sich mit den Annahmen III und VII:

$$E_B = (\Psi'' - \Psi(d)) - (\Psi' - \Psi(0)) = \frac{R T}{z_i F} \ln \frac{a'_i a_i(d)}{a_i a'_i(0)} \tag{14}$$

Es ist ersichtlich, dass die Grenzflächenpotentialdifferenz durch die Gleichgewichtsverteilung des Ions I zwischen Aussenlösungen und Membranoberflächen eindeutig festgelegt ist.

Die Beziehung (14) ist für jedes positiv oder negativ geladene Teilchen gültig, welches in der Lage ist, die Phasengrenzen zu überschreiten. So fordert Bedingung VI auch ein Gleichgewicht bezüglich der Austausch- bzw. Extraktionsreaktion (15):



Dementsprechend gilt:

$$\frac{a'_i}{a_i(0)} \left[\frac{a_j(0)}{a'_j} \right]^{z_i/z_j} = A_{ij} \tag{16}$$

und

$$\frac{a''_i}{a_i(d)} \left[\frac{a_j(d)}{a''_j} \right]^{z_i/z_j} = A_{ij} \tag{16a}$$

A_{ij} : Gleichgewichtskonstante der Reaktion (15).

Durch Kombination der Gleichungen (16) und (16a) lässt sich schliesslich zeigen:

$$\frac{1}{z_i} \ln \frac{a'_i a_i(d)}{a_i a'_i(0)} = \frac{1}{z_j} \ln \frac{a'_j a_j(d)}{a_j a'_j(0)} \tag{17}$$

2.4. *EMK einer beliebigen Membranelektroden-Messkette.* Die Kombination der Gleichungen (4), (12) und (14) führt zur allgemeinen Beziehung (18) für die EMK der nach dem Schema (1) aufgebauten Membranelektroden-Messkette:

$$EMK = E_o + \frac{R T}{z_i F} \ln \frac{a'_i a_i(d)}{a_i a'_i(0)} + \frac{R T}{F} \int_d^0 \frac{\frac{\partial}{\partial x} \left[\sum |z_m| u_m a_m(x) - \sum |z_x| u_x a_x(x) \right]}{\sum z_m^2 u_m a_m(x) + \sum z_x^2 u_x a_x(x)} dx \tag{18}$$

Index m bezeichnet alle Kationen in der Membran

Index x bezeichnet alle Anionen in der Membran

Index i bezeichnet irgendeine Referenzion, welches in den Aussenlösungen und in der Membran enthalten ist.

Diese Gleichung ist für beliebige Membrantypen gültig, da zur Herleitung ausser den Annahmen I bis VII keine Einschränkungen notwendig sind. Um die elektrochemische Selektivität individueller Membranen rationalisieren zu können, ist es allerdings wünschenswert, eine theoretische Beziehung der Form (2) abzuleiten. Dies ist nur dann möglich, wenn der Term für die Diffusionspotentialdifferenz durch Auflösung des Integrals in die Form

$$E_D = \frac{RT}{z_i F} \ln \xi \quad (19)$$

übergeführt werden kann.

Eine allgemeine Lösung wurde von *Planck* [12] (vgl. auch [13]) unter folgenden Bedingungen erhalten:

- Beschränkung auf einwertige Ionen
- Elektroneutralitätsbedingung erfüllt
- Forderung eines nichtlinearen Konzentrationsprofils (d. h. eines ortsabhängigen Konzentrationsgradienten) für mindestens ein Ion in der Membran.

Die Integration führt unter diesen Voraussetzungen zu einer transzendenten Gleichung für die Diffusionspotentialdifferenz, so dass die EMK nicht explizit dargestellt werden kann.

Eine andere Integrationsmethode wurde von *Henderson* [14] bei der Berechnung von Diffusionspotentialdifferenzen in Elektrolytlösungen (Flüssigkeitspotentialdifferenzen [15] [16]) verwendet. Mit der Forderung linearer Konzentrationsprofile für alle Kationen und Anionen innerhalb der Membran ergibt sich demnach die Vereinfachung:

$$\frac{\partial}{\partial x} a_i(x) = \frac{a_i(d) - a_i(0)}{d} = \frac{\Delta a_i}{d} \quad (20)$$

und somit eine Lösung für das Integral in (18):

$$E_D = \frac{RT}{F} \cdot \phi \cdot \ln \frac{\sum z_m^2 u_m a_m(0) + \sum z_x^2 u_x a_x(0)}{\sum z_m^2 u_m a_m(d) + \sum z_x^2 u_x a_x(d)} \quad (21)$$

$$\phi = \frac{\sum |z_m| u_m \Delta a_m - \sum |z_x| u_x \Delta a_x}{\sum z_m^2 u_m \Delta a_m + \sum z_x^2 u_x \Delta a_x} \quad (22)$$

Es ist ersichtlich, dass es infolge des Faktors ϕ im allgemeinen nicht möglich ist, die EMK einer Membranelektroden-Messkette durch die in der Praxis verwendete Beziehung (2) darzustellen. Grundsätzlich dürfen nur dann ideale Elektrodenfunktio-

nen²⁾ erwartet werden, wenn der Faktor ϕ einen Grenzwert $1/z_1$ oder den Wert 0 annimmt. Es ist bemerkenswert, dass unter diesen Umständen die von *Henderson* verwendete Bedingung (20) für die Integration nicht mehr erforderlich ist.

Die allgemein gültige Beziehung (18) für die EMK kann in folgenden Grenzfällen in die empirische Gleichung (2) übergeführt werden:

a) Die Membran ist permselektiv, d. h. die Flüsse entweder aller Anionen oder aller Kationen in der Membran sind vernachlässigbar. Diese Voraussetzung ist erfüllt, falls

α) die Beweglichkeiten und/oder

β) die Aktivitäten aller Anionen bzw. Kationen innerhalb der Membran vernachlässigbar klein sind.

Alle in der Membran zu berücksichtigenden Ionen sollen zudem gleichwertig sein. Falls nur die Diffusion von Kationen der Ladung z_1 erheblich ist, ergibt sich:

$$E_D = \frac{R T}{z_1 F} \ln \frac{\sum u_m a_m(0)}{\sum u_m a_m(d)} \quad (23)$$

b) Die Aktivitäten aller Ionen mit Ausnahme von Ionen gleicher Ladung z_1 sind innerhalb der Membran konstant.

Die Integration führt zur Beziehung:

$$E_D = \frac{R T}{z_1 F} \ln \frac{\sum z_m^2 u_m a_m(0) + \sum z_x^2 u_x a_x(0)}{\sum z_m^2 u_m a_m(d) + \sum z_x^2 u_x a_x(d)} \quad (24)$$

c) Die Aktivitäten aller Ionen mit Ausnahme von Ionen mit vernachlässigbar kleiner Beweglichkeit sind innerhalb der Membran konstant.

Damit folgt:

$$E_D = 0 \quad (25)$$

2.5. *Selektivität von Membranen.* Unter der Voraussetzung a) (siehe 2.4.) kann die allgemeine Beziehung (18) folgendermassen reduziert werden:

$$EMK = E_o + \frac{R T}{z_1 F} \ln \frac{a'_i \left[u_i + \sum u_j a_j(0)/a_i(0) \right]}{a''_i \left[u_i + \sum u_j a_j(d)/a_i(d) \right]} \quad (26)$$

Index j bezeichnet alle z_1 -fach geladenen Ionen ausser Ion I, welche als Störionen in den Aussenlösungen enthalten sind.

Gleichung (26) beschreibt das Verhalten eines idealen Sensors, und der Vergleich mit der empirischen Gleichung (2) ergibt die Selektivitätskonstante:

$$K_{ij}^{Pot} = \frac{u_j}{u_i} A_{ij} \quad (27)$$

²⁾ Als Steilheit der Elektrodenfunktion einer Messkette wird jene EMK-Änderung bezeichnet, welche durch eine Änderung der Ionenaktivitäten im Messgut um den Faktor 10 hervorgerufen wird. Für ideal arbeitende Sensoren («Nernst'sches Verhalten») beträgt die Änderung in der Elektrodenfunktion nach (2):

$$2,303 RT/z_1 F = 59,16 \text{ mV}/z_1 \quad \text{bei } 25^\circ \text{ C.}$$

Ist dagegen die Voraussetzung b) (siehe 2.4.) erfüllt, folgt:

$$\text{EMK} = E_0 + \frac{R T}{z_1 F} \ln \frac{a'_i \left[z_i^2 u_i + \sum z_j^2 u_j a_j(0)/a_i(0) \right]}{a''_i \left[z_i^2 u_i + \sum z_j^2 u_j a_j(d)/a_i(d) \right]} \quad (28)$$

Index j bezeichnet alle Kationen und Anionen ausser Ion I, welche als Störionen in den Aussenlösungen enthalten sind.

Auch hier kann eine (2) entsprechende Beziehung abgeleitet werden:

$$\text{EMK} = E_0 + \frac{R T}{z_1 F} \ln \frac{a'_i + \sum K_{ij}^{\text{Pot}' } (a'_j)^{z_i/z_j}}{a''_i + \sum K_{ij}^{\text{Pot}'' } (a''_j)^{z_i/z_j}} \quad (2a)$$

wobei die Selektivitätsfunktionen durch die folgenden Gleichungen bestimmt sind:

$$K_{ij}^{\text{Pot}' } = \frac{z_j^2 u_j}{z_i^2 u_i} A_{ij} \cdot (a_j(0))^{z_j - z_i} \quad (29)$$

und

$$K_{ij}^{\text{Pot}'' } = \frac{z_j^2 u_j}{z_i^2 u_i} A_{ij} \cdot (a_j(d))^{z_j - z_i} \quad (29a)$$

Damit ist bewiesen, dass die Selektivitäten grundsätzlich Funktionen der Störionenaktivität in der Membran und damit indirekt von der Zusammensetzung der Aussenlösungen abhängig sind, solange die Ladungen von Ion I und Störion J nicht identisch sind.

Falls die Diffusionspotentialdifferenz gemäss c) (siehe 2.4.) vernachlässigt werden kann, gilt:

$$\text{EMK} = E_0 + \frac{R T}{z_1 F} \ln \frac{a'_i a_i(d)}{a''_i a_i(0)} \quad (30)$$

Wird vorausgesetzt, dass innerhalb der Membran die Summe aller positiven bzw. negativen Ladungen konstant ist³⁾:

$$|z_i| a_i(0) + \sum |z_j| a_j(0) = |z_i| a_i(d) + \sum |z_j| a_j(d) \quad (31)$$

so kann (30) durch Kombination mit (31) in die Beziehung (2a) umgeformt werden. Die berechneten Selektivitätsfunktionen

$$K_{ij}^{\text{Pot}' } = \frac{|z_j|}{|z_i|} A_{ij} \cdot (a_j(0))^{z_j - z_i} \quad (32)$$

und

$$K_{ij}^{\text{Pot}'' } = \frac{|z_j|}{|z_i|} A_{ij} \cdot (a_j(d))^{z_j - z_i} \quad (32a)$$

³⁾ Eventuelle Asymmetrien der Membran wirken sich auf E_0 aus [2] [15].

stimmen mit (29) und (29a) erwartungsgemäss bis auf den Faktor $|z_j| u_j / |z_i| u_i$ überein.

Die in (29) und (32) aufgezeigte Konzentrationsabhängigkeit der Selektivitätskoeffizienten K_{ij}^{Pot} für $z_i \neq z_j$ ist auch experimentell beobachtet worden [17]. Demnach ist die Tabellierung von sogenannten Selektivitätskonstanten nur dann sinnvoll, wenn die Messbedingungen in allen Einzelheiten angeführt werden. Anhaltspunkte über den Einfluss der Störionenaktivität auf die Selektivität eines Sensors mit konstantem Innenableitsystem ergeben sich aus (29) bzw. (32):

$$\frac{\Delta K_{ij}^{\text{Pot}'}}{K_{ij}^{\text{Pot}'}} = \frac{z_j - z_i}{z_j} \frac{\Delta a_j(0)}{a_j(0)} \quad (33)$$

Nach Gleichung (33) sollte z.B. die Selektivität eines Ca^{2+} -Sensors gegenüber einwertigen Störionen abnehmen, wenn die Aktivität der Störionen im Messgut und damit auch in der Membran erhöht wird [18].

3. Selektivität verschiedener Typen von Sensoren zur Aktivitätsbestimmung von einwertigen Kationen resp. Anionen. – 3.1. *Glasmembranen und analoge Ionenaustauschmembranen.* Für Glasmembranen ist Voraussetzung a) (siehe 2.4.) erfüllt, da die anionischen Gruppierungen S^- in der Membran fixiert sind. Im Rahmen des vorliegenden Modells kann die EMK eines Glasmembransensors zur Erfassung der Aktivität von I^+ in Anwesenheit eines Störions J^+ somit durch Gleichung (26) beschrieben werden, und es ergibt sich die Selektivitätskonstante:

$$K_{ij}^{\text{Pot}} = \frac{u_j}{u_i} \cdot A_{ij} \quad (27)$$

Eisenman [2] [7] hat darauf hingewiesen, dass sich die beiden selektivitätsbestimmenden Faktoren in (27) entgegenwirken, indem die Beweglichkeit eines Ions in der Glasmembran zwangsläufig umso kleiner ist, je stärker es in dieser gebunden ist. Aus diesem Grund ist wohl auch die mit Glasmembransensoren erreichbare Spezifität für zweiwertige Ionen sehr bescheiden [19].

3.2. *Flüssigmembranen.* Die im folgenden behandelten Flüssigmembranen bestehen aus einem mit den Aussenphasen nicht mischbaren organischen Lösungsmittel und enthalten lipophile Liganden als ionenspezifische Membrankomponente. Grundsätzlich muss zwischen zwei Typen von Flüssigmembranen unterschieden werden:

3.2.1. Elektrisch geladene Membrankomponenten (Ionenaustauscher oder Komplexbildner).

3.2.2. Elektrisch neutrale Membrankomponenten (Komplexbildner).

Bei der Anwendung der allgemein gültigen Beziehung (18) auf diese Membrantypen ist zu beachten, dass *alle* in der Membran vorkommenden Ionen d.h. auch geladene Liganden bzw. geladene Komplexe berücksichtigt werden müssen. Die ungeladenen Liganden bzw. Komplexe üben dagegen keinen direkten Einfluss auf das Membranpotential aus.

3.2.1. *Flüssigmembran mit elektrisch geladenen Liganden S^- .* Wird das System (vgl. Fig. 2a) auf die zwei einwertigen Kationen I^+ und J^+ und auf ein gemeinsames

Anion X^- , dessen Aktivität in der Membran vernachlässigbar klein sei, beschränkt, ergibt sich mit der Bedingung a) (siehe 2.4.):

$$K_{ij}^{\text{Pot}} = \frac{u_j}{u_i} A_{ij} \quad (34)$$

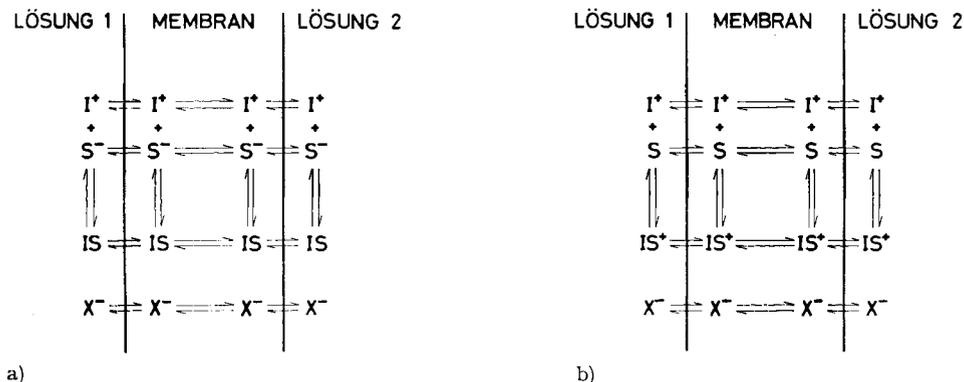


Fig. 2. Schematische Darstellung des Systems einer Flüssigmembran

a) mit negativ geladenen Liganden

b) mit elektrisch neutralen Liganden

In diesem Fall ist die Selektivität allein durch das Membranlösungsmittel festgelegt. Die Liganden S^- können allerdings insofern entscheidend sein, als die Kinetik der Assoziations- bzw. Komplexierungsreaktion und der Dissoziationsreaktion die Einstellzeit bestimmt, in welcher der nach den Annahmen V und VI geforderte Gleichgewichtszustand erreicht wird.

Kann die allgemeine Gleichung (18) jedoch im Sinne der Bedingung b) (siehe 2.4.) vereinfacht werden:

$$\text{EMK} = E_0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_i' \left[u_i + u_j \frac{a_j(0)}{a_i(0)} + u_s \frac{a_s(0)}{a_i(0)} \right]}{a_i'' \left[u_i + u_j \frac{a_j(d)}{a_i(d)} + u_s \frac{a_s(d)}{a_i(d)} \right]} \quad (35)$$

und ist in der Membran zudem die Elektroneutralitätsbedingung gewährleistet:

$$a_s(0) = a_i(0) + a_j(0) \quad (36)$$

$$a_s(d) = a_i(d) + a_j(d) \quad (36a)$$

dann ist die Selektivitätskonstante durch (37) gegeben:

$$K_{ij}^{\text{Pot}} = \frac{u_j + u_s}{u_i + u_s} A_{ij} \quad (37)$$

Es ist bemerkenswert, dass die beiden Selektivitätskonstanten (34) und (37) unabhängig von der Aktivität der elektrisch neutralen Komplexe IS bzw. JS in der

Membranphase sind und somit nicht nur für dissoziierte Systeme (vgl. auch [20]) sondern auch für assoziierte Systeme repräsentativ sind, solange die Annahmen I bis VII und die Bedingung a) resp. b) 4) gelten.

Eine von (34) und (37) grundlegend verschiedene Selektivitätskonstante wird mit Voraussetzung c) (siehe 2.4.) erhalten, falls die Kationen I^+ und J^+ in der Membran vorwiegend in assoziierter bzw. komplexierter Form vorliegen. Mit der Annahme, dass der Dissoziationsgrad α innerhalb der Membran konstant sei:

$$\alpha(x) = \frac{a_s(x)}{a_{is}(x) + a_{js}(x)} = \frac{1}{K_{is} a_i(x) + K_{js} a_j(x)} = \text{konst.} \quad (38)$$

K_{is} , K_{js} : Bildungskonstanten der Komplexe im Membranlösungsmittel

kann eine ideale Elektrodenfunktion hergeleitet werden:

$$\text{EMK} = E_0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_i' \left[K_{is} + K_{js} \frac{a_j(0)}{a_i(0)} \right]}{a_i'' \left[K_{is} + K_{js} \frac{a_j(d)}{a_i(d)} \right]} \quad (39)$$

und es folgt:

$$K_{ij}^{\text{Pot}} = \frac{K_{js}}{K_{is}} A_{ij} \quad (40)$$

Die Beziehung (40) beschreibt die Selektivität einer idealen Flüssigmembran, in der sich die Ionenspezifität der negativ geladenen Membrankomponente optimal auswirkt. Da aber gerade bei Flüssigmembranen keiner der Grenzfälle a) bis c) (siehe 2.4.) der Realität entspricht, darf kein besonders ausgeprägtes Selektivitätsverhalten für den hier behandelten Membrantyp erwartet werden.

Sandblom & Eisenman [9] haben zur Beschreibung der EMK von Messketten mit Ionenaustausch-Flüssigmembranen eine sehr komplexe Integralgleichung hergeleitet⁵⁾. Aus dieser Gleichung kann unter der Bedingung, dass die Liganden in einem stationären und vorwiegend assoziierten Zustand vorliegen und die Aktivität der Störionen J^+ relativ klein ist, eine explizite Beziehung für die Selektivitätskonstante erhalten werden:

$$K_{ij}^{\text{Pot}} = (1 - \tau) \frac{u_j + u_s}{u_i + u_s} A_{ij} + \tau \frac{u_{js} K_{js}}{u_{is} K_{is}} A_{ij} \quad (41)$$

mit

$$\tau = \frac{u_s (u_{is} K_{is} - u_{js} K_{js})}{(u_j + u_s) u_{is} K_{is} - (u_i + u_s) u_{js} K_{js}} \quad (42)$$

4) Zur Ableitung von (37) ist ausserdem der Ausschluss der Anionen X^- aus der Membran und die Elektroneutralitätsbedingung erforderlich.

5) Zur Herleitung der Integralgleichung werden neben den Annahmen I bis VII die Elektroneutralitätsbedingung und die Bedingung, dass weder Liganden noch Komplexe die Membranphase verlassen dürfen, vorausgesetzt. Eine Integration ist zudem nur dann möglich, wenn ein stationärer Zustand gefordert wird (totaler Ligandfluss $\bar{j}_s + \bar{j}_{is} + \bar{j}_{js} = 0$).

Gleichung (41) ist offensichtlich eine Kombination der für assoziierte Systeme möglichen Extremfälle⁶⁾ und dürfte dementsprechend zur Beschreibung des Selektivitätsverhaltens von Flüssigmembranen mit negativ geladenen Liganden am besten geeignet sein (vgl. auch [21]).

3.2.2. *Flüssigmembran mit elektrisch neutralen Liganden* S. Wird das in Fig. 2b dargestellte System wiederum auf zwei Kationen I⁺ und J⁺, welche in der Membranphase vorwiegend in Form von Komplexen IS⁺ bzw. JS⁺ vorliegen⁷⁾, und ein Anion X⁻ beschränkt, und ist neben den Voraussetzungen I bis VII die Bedingung a) (siehe 2.4.) erfüllt, so folgt:

$$\text{EMK} = E_0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_i' \left[u_{is} \frac{a_{is}(0)}{a_i(0)} + u_{js} \frac{a_{js}(0)}{a_i(0)} \right]}{a_i'' \left[u_{is} \frac{a_{is}(d)}{a_i(d)} + u_{js} \frac{a_{js}(d)}{a_i(d)} \right]} \quad (44)$$

oder durch Umformen:

$$\text{EMK} = E_0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_s(0)}{a_s(d)} + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_i' \left[u_{is} K_{is} + u_{js} K_{js} \frac{a_j(0)}{a_i(0)} \right]}{a_i'' \left[u_{is} K_{is} + u_{js} K_{js} \frac{a_j(d)}{a_i(d)} \right]} \quad (45)$$

Die Gleichung (45) beschreibt nur dann eine ideale Elektrodenfunktion («Nernst'sches Verhalten»), wenn die Aktivität des freien Liganden innerhalb der Membran konstant ist:

$$a_s(x) = \text{konst.} \quad (46)$$

Es ergibt sich die Selektivitätskonstante:

$$K_{ij}^{\text{Pot}} = \frac{u_{js} K_{js}}{u_{is} K_{is}} A_{ij} \quad (47)$$

Ist hingegen die Voraussetzung b) (siehe 2.4.) sowie die Elektroneutralitätsbedingung erfüllt, so erhält man analog:

$$K_{ij}^{\text{Pot}} = \frac{(u_{js} + u_x) K_{js}}{(u_{is} + u_x) K_{is}} A_{ij} \quad (48)$$

während die Annahme c) (siehe 2.4.), wie in 3.2.1. erläutert worden ist, zur folgenden Beziehung führt:

$$K_{ij}^{\text{Pot}} = \frac{K_{js}}{K_{is}} A_{ij} \quad (49)$$

⁶⁾ Für $\tau = 1$ ergibt sich:

$$K_{ij}^{\text{Pot}} = \frac{u_{js} K_{js}}{u_{is} K_{is}} A_{ij} \quad (43)$$

Eine Selektivitätskonstante der Form (43) kann ebenfalls direkt aus (18) abgeleitet werden, falls ein stationärer Zustand gefordert wird und die Beweglichkeiten der unkomplexierten Kationen vernachlässigbar klein sind.

⁷⁾ Die Selektivität von Membransystemen in vorwiegend dissoziiertem Zustand ist durch (34) bzw. (37) gegeben, wobei mit u_s die Beweglichkeit von Anionen in der Membran bezeichnet wird.

Eisenman et al. [10] haben für sehr dünne Membranen – unter der Voraussetzung, dass Anionen und unkomplexierte Kationen in der Membran gegenüber den Komplexen als Ladungsträger vernachlässigt werden dürfen, – die Selektivitätskonstante (47), übereinstimmend mit der vorliegenden Theorie, hergeleitet, indessen in einer anderen, sehr praktischen Form dargestellt:

$$K_{ij}^{\text{Pot}} = \frac{u_{js} K_{js}^*}{u_{is} K_{is}^*} A_{is, js} \quad (47a)$$

Es bedeuten:

K_{is}^* , K_{js}^* Bildungskonstanten der Komplexe in der Aussenlösung

$A_{is, js}$ Gleichgewichtskonstante für die Austauschreaktion der Komplexe zwischen Membran und Aussenlösungen.

Analog lassen sich auch die Beziehungen (48) und (49) umformen:

$$K_{ij}^{\text{Pot}} = \frac{(u_{js} + u_x) K_{js}^*}{(u_{is} + u_x) K_{is}^*} A_{is, js} \quad (48a)$$

respektive

$$K_{ij}^{\text{Pot}} = \frac{K_{js}^*}{K_{is}^*} A_{is, js} \quad (49a)$$

Der Vergleich der Gleichung (47a)–(49a) zeigt, dass für Flüssigmembranen mit elektrisch neutralen Liganden in allen behandelten Grenzfällen eine einheitliche Selektivitätskonstante erhalten wird. Die Ionenselektivität dieses Membrantyps ist offensichtlich weitgehend durch das Selektivitätsverhalten der als Membrankomponente zugesetzten Liganden bestimmt.

In den letzten Jahren sind einige Antibiotika, wie z.B. Valinomycin und die Makrotetrolide sowie eine Reihe von synthetischen lipophilen Verbindungen bekannt geworden, welche als elektrisch neutrale Liganden mit aussergewöhnlicher Selektivität bestimmte ein- und zweiwertige Kationen komplexieren und, als Träger wirkend, diese durch biologische wie auch künstliche Membranen transportieren können (vgl. Übersicht in [22]). Derartige Verbindungen sind erstmals von *Štefanac & Simon* [23] als Membrankomponenten zum Bau von Flüssigmembranelektroden verwendet worden.

Untersuchungen von Komplexen der erwähnten Trägerantibiotika haben ergeben, dass diese Ligandsysteme die komplexierten einwertigen Kationen vollständig und gleichmässig umhüllen (vgl. [24]). Dementsprechend sind die Wechselwirkungen der Komplexe mit der Umgebung kaum vom Zentral-Ion abhängig, und es gilt somit in sehr guter Näherung:

$$u_{is} = u_{js} \quad (50)$$

sowie

$$A_{is, js} = 1 \quad (51)$$

In diesem Fall werden mit den Voraussetzungen a), b) und c) (siehe 2.4.) für die entsprechenden Flüssigmembranen identische Selektivitätskonstanten erhalten:

$$K_{ij}^{\text{Pot}} = \frac{K_{js}^*}{K_{is}^*} \quad (52)$$

In Übereinstimmung mit diesem theoretischen Ergebnis zeigt die Korrelation experimenteller Daten in Fig. 3 eindrucklich, dass die elektrochemische Selektivität einer Flüssigmembran mit Valinomycin oder dem Makrotetrolid Nonactin als Membrankomponente quantitativ durch die Alkaliionenselektivität der entsprechenden Liganden in der Aussenlösung (d.h. in Wasser oder wasserähnlichen Lösungsmitteln) bestimmt wird. Die Selektivitätskonstanten der Membran sind somit unabhängig vom Selektivitätsverhalten des verwendeten Membranlösungsmittels [7] [27].

Im Gegensatz zu den Trägerantibiotika sind manche synthetische Liganden wie z.B. die Verbindung Dicyclohexyl-18-«crown-6» [29] nicht in der Lage, bei der Komplexierung von Kationen die koordinierte Solvathülle vollständig zu ersetzen. Die Selektivität von Flüssigmembranen mit solchen Liganden wird denn auch zu einem wesentlichen Teil durch die Ionenspezifität des Membranlösungsmittels beeinflusst. So geht aus Fig. 3 hervor (vgl. auch [28]), dass die gemessenen Selektivitätskonstanten von Membranen, welche aus einer Lösung des Liganden Dicyclohexyl-18-«crown-6» in Diphenyläther bestehen, nur in grober Näherung durch die Beziehung (52) beschrieben werden können. Aus den spezifischen Abweichungen zwischen relativen Komplexstabilitäten und beobachteten Selektivitätskonstanten in Fig. 3 ist zu schliessen, dass nicht nur die «Crown»-Verbindung, sondern auch das Membranlösungsmittel Diphenyläther selbst eine K^+ -Selektivität aufweist. Es zeigt sich, dass die Kombination von Membrankomponenten mit gleicher Ionenspezifität für die Herstellung von Sensoren hoher Selektivität vorteilhaft ist.

3.3. *Festkörpermembranen.* Gelten die Modellannahmen I bis VII auch für ionenselektive Festkörpermembranen der Zusammensetzung MI, mit denen die Aktivität des Anions I^- in Anwesenheit eines Störions J^- bestimmt werden soll, dann lässt sich das Selektivitätsverhalten dieser Membranen einfach darstellen. Die allgemeine Elektrodenfunktion (18) kann im allgemeinen entsprechend der Voraussetzung b) (siehe 2.4.) rationalisiert werden, indem in guter Näherung gilt:

$$a_m(x) = \text{konst.} \quad (53)$$

Für die EMK des Anionensensors folgt somit in Analogie zu (35) und (37):

$$\text{EMK} = E_o - \frac{RT}{F} \ln \frac{a'_i + K_{ij}^{\text{Pot}} a'_j}{a''_i + K_{ij}^{\text{Pot}} a''_j} = E_o^* - \frac{RT}{F} \ln [a'_i + K_{ij}^{\text{Pot}} a'_j] \quad (54)$$

$$K_{ij}^{\text{Pot}} = \frac{u_m + u_j}{u_m + u_i} A_{ij} \quad (55)$$

Für Silberhalogenidmembranen, die in Sensoren zur Bestimmung der Halogenidaktivität Verwendung finden, kann Gleichung (55) weiter reduziert werden. Da der Ladungstransport in Silberhalogenid vorwiegend auf der Diffusion von Silberionen beruht [30]:

$$u_m \gg u_i, u_j \quad (56)$$

ergibt sich:

$$K_{ij}^{\text{Pot}} = A_{ij} = \frac{a'_i a_j(0)}{a' a_i(0)} \quad (57)$$

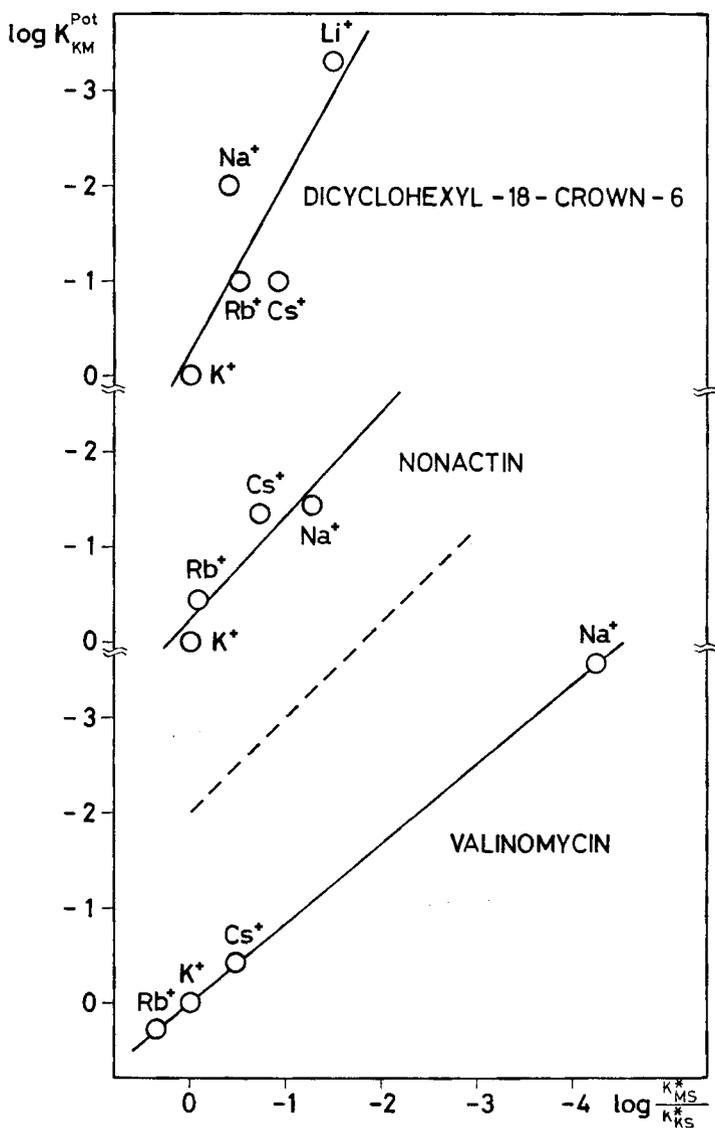


Fig. 3. Korrelation zwischen den relativen Bildungskonstanten der Alkalikomplexe von elektrisch neutralen Liganden [25] und den für die entsprechenden Flüssigmembranelektroden beobachteten Selektivitätskonstanten [26] (vgl. auch [27] [28])

Diese Formulierung der Selektivitätskonstanten von Festkörpermembranen ist prinzipiell dann möglich, wenn einerseits entsprechend Voraussetzung c) (siehe 2.4.) die Diffusionspotentialdifferenz vernachlässigt werden darf (vgl. (53) und (56)) und andererseits nach Annahme II bzw. III die Oberflächenschicht der Membran eine Mischphase (Mischkristall oder Mischadsorptionsisotherme, vgl. Buck [31]) darstellt. Die Gleichgewichtszusammensetzung einer derartigen Membranoberfläche hängt aber

Tabelle 1. Selektivität zwischen einwertigen Kationen bzw. Anionen für verschiedene Typen von Membranelektroden

Art der Membran	Teilchen in der Membran	Selektivitätskonstante K_{ij}^{Pot}	Zusätzliche Annahmen	Gleichung	Lit.
Glasmembran oder analoge Ionenaustauschmembran	I^+, J^+	$\frac{u_j}{u_i} A_{ij}$	a)	(27)	[2]
	S^- (fixiert)				
Flüssigmembran mit negativ geladenen Liganden	I^+, J^+, S^- IS, JS	$\frac{u_j}{u_i} A_{ij}$	a) $[u_i, u_j \gg u_s]$	(34)	[9]
		$\frac{u_i + u_s}{u_i + u_s} A_{ij}$	b) Elektroneutralitätsbedingung	(37)	
	vorwiegend unkomplexierte Ionen	A_{ij}	c) $a_i(x) + a_j(x) = \text{konst.}$	(32)	
		$\frac{K_{js}}{K_{is}} A_{ij} \approx \frac{K_{js}^*}{K_{is}^*}$	c) $\alpha(x) = \text{konst.}$	(40)	
vorwiegend Komplexe	$\frac{u_{js} K_{js}}{u_{is} K_{is}} A_{ij} \approx \frac{K_{js}^*}{K_{is}^*}$	a) $[u_s \gg u_i, u_j]$ stationärer Zustand	(43)	[9]	
Flüssigmembran mit elektrisch neutralen Liganden	I^+, J^+, S^- IS^+, JS^+, X^-	$\frac{u_{js} K_{js}}{u_{is} K_{is}} A_{ij}$	a) $a_s(x) = \text{konst.}$	(47)	[10]
		$\frac{(u_{js} + u_x) K_{js}}{(u_{is} + u_x) K_{is}} A_{ij}$	b) Elektroneutralitätsbedingung $a_s(x) = \text{konst.}$	(48)	
	vorwiegend Komplexe	$\frac{K_{js}}{K_{is}} A_{ij}$	c) $\alpha(x) = \text{konst.}$	(49)	
		$\frac{K_{js}}{K_{is}} A_{ij} = \frac{K_{js}^*}{K_{is}^*}$	a)-c) $u_{is} = u_{js}$ $A_{is, js} = 1$	(52)	[10]
Festkörpermembran	M^+, I^-, J^-	$\frac{u_j}{u_i} A_{ij}$	a)	(27)	[2] [31]
		$\frac{u_m + u_j}{u_m + u_i} A_{ij}$	b) Elektroneutralitätsbedingung	(55)	
		$A_{ij} = \frac{L_{mi}}{L_{mj}}$	c)	(57) (59)	[31]

in folgender Weise von den Aktivitäten der beteiligten Ionen in der Aussenlösung ab:

$$\frac{a_i(0)}{a_i(0) + a_j(0)} = \frac{a'_i a'_m}{L_{mi}} \quad (58)$$

$$\frac{a_j(0)}{a_i(0) + a_j(0)} = \frac{a'_j a'_m}{L_{mj}} \quad (58a)$$

mit L_{mi} , L_{mj} : Löslichkeitsprodukte der *reinen* Verbindungen MI bzw. MJ.

Die Kombination von (57)–(58a) führt schliesslich zu einer sehr praktischen Darstellung der Selektivitätskonstanten von Silberhalogenid- und vergleichbaren Festkörpermembranen [31]:

$$K_{ij}^{\text{Pot}} = \frac{L_{mi}}{L_{mj}} \quad (59)$$

Die Beziehung (59) wurde auch von *Pungor* [32] sowie von *Moody* [33] zur Abschätzung der Selektivitätskonstanten von Festkörpermembranen vorgeschlagen. Ein detaillierter Bericht über Möglichkeiten des analytischen Einsatzes unterschiedlicher Festkörpermembransensoren wird an anderer Stelle erscheinen [34].

4. Resultate. Die in der vorliegenden Arbeit auf der Basis der allgemeinen Modellannahmen I bis VII abgeleiteten Selektivitätskonstanten verschiedener Sensortypen sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Die angegebenen Literaturstellen verweisen auf speziellere Modellbetrachtungen, welche zu gleichen Ergebnissen geführt haben (vgl. auch [5] [7]).

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

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] G. A. Rechnitz, Chem. Engng. News 45 (25), 146 (1967).
- [2] G. Eisenman, Ed., Glass Electrodes for Hydrogen and Other Cations, Principles and Practice, M. Dekker, New York 1967.
- [3] R. A. Durst, Ed., Ion-Selective Electrodes, National Bureau of Standards, Spec. Publ. 314, Washington 1969.
- [4] W. Simon, H.-R. Wuhrmann, M. Vašák, L. A. R. Pioda, R. Dokner & Z. Štefanac, Angew. Chem. 82, 433 (1970); *idem*, Angew. Chem. internat. Ed. 9, 445 (1970).
- [5] J. Koryta, Analyt. Chim. Acta 67, 329 (1972).
- [6] B. P. Nicolovsky, Z. Fiz. Khim. 10, 495 (1937).
- [7] G. Eisenman, in *op. cit.* in [3].
- [8] G. Eisenman, D. O. Rudin & J. U. Casby, Science (Washington) 126, 831 (1957).
- [9] G. Eisenman, Analyt. Chemistry 40, 310 (1968); J. Sandblom, J. phys. Chemistry 73, 249 (1969); J. Sandblom, G. Eisenman & J. L. Walker, Jr., J. phys. Chemistry 71, 3862 (1967).
- [10] S. Ciani, G. Eisenman & G. Szabo, J. Membrane Biol. 1, 1 (1969); G. Eisenman, S. Ciani & G. Szabo, J. Membrane Biol. 1, 294 (1969); G. Szabo, G. Eisenman & S. Ciani, J. Membrane Biol. 1, 346 (1969).
- [11] L. Michaelis & A. Fujita, Biochem. Z. 158, 28 (1925).; L. Michaelis, Kolloid-Z. 62, 2 (1933); K. Sollner, Z. Elektrochem. 36, 36 (1930); F. G. Donnan, Z. Elektrochem. 17, 572 (1911); T. Teorell, Trans. Farad. Soc. 33, 1053 (1937); K. H. Meyer & J. F. Sievers, Helv. 19, 649, 665 (1936); D. E. Goldman, J. Gen. Physiol. 27, 37 (1943); A. L. Hodgkin & A. F. Huxley, J. Physiol. (London) 117, 500 (1952).
- [12] M. Planck, Ann. Physik. 39, 161 (1890); M. Planck, Ann. Physik. 40, 561 (1890).

- [13] *D. A. MacInnes*, The Principle of Electrochemistry, Dover, New York 1961; *N. Lakshminarayanaiah*, Transport Phenomena in Membranes, Acad. Press, New York & London 1969.
- [14] *P. Henderson*, *Z. physikal. Chem.* **59**, 118 (1907); *P. Henderson*, *Z. physikal. Chem.* **63**, 325 (1908).
- [15] *K. Schwabe*, pH-Messtechnik, 3. Aufl., Th. Steinkopff, Dresden und Leipzig 1963; *R. G. Bates*, Determination of pH, Theory and Practice, Wiley, New York 1964.
- [16] *I. Feldman*, *Analyt. Chemistry* **28**, 1859 (1956); *G. Milazzo*, *Elektrochemie*, Springer-Verlag, Wien 1952; *W. Simon & D. Wegmann*, *Helv.* **41**, 2308 (1958).
- [17] *R. Huston & J. N. Butler*, *Analyt. Chemistry* **41**, 200 (1969); *K. Srinivasan & G. A. Rechnitz*, *Analyt. Chemistry* **41**, 1203 (1969); *G. J. Moody, R. B. Oke & J. D. R. Thomas*, *Analyst* **95**, 910 (1970); *M. Whitfield & J. V. Leyendekkers*, *Analyt. Chemistry* **42**, 444 (1970).
- [18] *G. H. Griffiths, G. J. Moody & J. D. R. Thomas*, *Analyst*, **97**, 420 (1972).
- [19] *A. H. Truesdell & C. L. Christ*, in *op. cit.* in [2].
- [20] *R. P. Scholer & W. Simon*, *Helv.* **55**, 1801 (1972).
- [21] *W. K. Lutz, H.-K. Wipf & W. Simon*, *Helv.* **53**, 1741 (1970).
- [22] *W. Simon, W. E. Morf & P. Ch. Meier*, *Structure and Bonding* (1973), im Druck.
- [23] *Z. Štefanac & W. Simon*, *Chimia* **20**, 436 (1966); *Microchem. J.* **12**, 125 (1967).
- [24] *W. E. Morf & W. Simon*, *Helv.* **54**, 2683 (1971).
- [25] *E. Munoz, F. Garcia-Ferrandiz & D. Vazquez*, Eds., Symposium on Molecular Mechanisms of Antibiotic Action on Protein Biosynthesis and Membranes, Granada/Spain 1971, Elsevier Publishing Co., Amsterdam 1972; *H. K. Frensdorff*, *J. Amer. chem. Soc.* **93**, 600 (1971); *R. M. Izatt, D. P. Nelson, J. H. Rytting, B. L. Haymore & J. J. Christensen*, *J. Amer. chem. Soc.* **93**, 1619 (1971).
- [26] *R. P. Scholer*, Dissertation ETH, Zürich 1972.
- [27] *E. Eyal & G. A. Rechnitz*, *Analyt. Chemistry* **43**, 1090 (1971).
- [28] *G. A. Rechnitz & E. Eyal*, *Analyt. Chemistry* **44**, 370 (1972).
- [29] *D. Bright & M. R. Truter*, *Nature* **225**, 176 (1970); *J. chem. Soc. (B)* **1970**, 1544.
- [30] *E. Koch & C. Wagner*, *Z. physikal. Chem. (B)* **38**, 295 (1937).
- [31] *R. P. Buck*, *Analyt. Chemistry* **40**, 1432 (1968).
- [32] *E. Pungor & K. Toth*, *Analyst* **95**, 625 (1970).
- [33] *G. J. Moody & J. D. R. Thomas*, *Selective Ion Sensitive Electrodes*, Merrow Publishing Co., Watford, Herts, England 1971.
- [34] *G. Kahr, W. E. Morf & W. Simon*, *Helv.* **56**, (1973), in Vorbereitung.

97. The Ionization Potentials of Butadiene, Hexatriene, and their Methyl Derivatives:

Evidence for Through Space Interaction between Double Bond π -Orbitals and Non-Bonded Pseudo- π Orbitals of Methyl Groups?¹⁾

by **Michael Beez, Gerhard Bieri, Hans Bock** and **Edgar Heilbronner**

Chemische Institute der Universität Frankfurt und
Physikalisch-chemisches Institut der Universität Basel

(12. II. 73)

Summary. It is shown that the correlation of the π -ionization potentials of ethylene (**1**), butadiene (**2**) and *trans*-1,3,5-hexatriene (**4**) favours the orbital sequence π , π , σ in butadiene and π , π , σ , π in the hexatriene in excellent agreement with the results of SPINDO calculations. Within the experimental error the π -ionization potentials of *cis*-1,3,5-hexatriene (**3**) and *trans*-

¹⁾ Part 48 of 'Applications of Photoelectron Spectroscopy' and Part XX of 'Photoelectron Spectra and Molecular Properties'. Parts 47 and XIX: [1].