

## 258. <sup>13</sup>C-Kernresonanzspektroskopische und elektromotorische Untersuchungen der Wechselwirkung von neutralen Carriern mit Ionen in Membranen

von Rolf Büchi, Ernö Pretsch, Werner E. Morf und Wilhelm Simon

Laboratorium für Organische Chemie

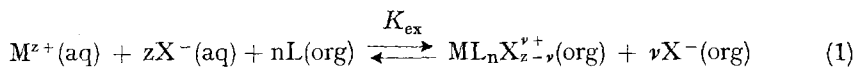
Eidgenössische Technische Hochschule, 8092 Zürich, Universitätsstrasse 16

(23. VIII. 76)

**Investigation of the interaction of neutral carriers with ions in membranes by <sup>13</sup>C-NMR. and EMF.-measurements.** – *Summary.* Applying a simple model, information on the interaction of neutral carriers with cations as well as on the ion pair formation may be obtained through <sup>13</sup>C-NMR. and potentiometric studies of PVC-supported ion selective liquid-membranes in contact with aqueous solutions. The results indicate that carriers for K<sup>+</sup> (nonactin) and synthetic ionophores for Ca<sup>2+</sup> show an association of the carrier-complexes with lipophilic anions. The extent of complex formation of the carrier in the presence of lipophilic anions in the sample solution is in agreement with earlier interpretations of the anion interference of cation selective liquid-membrane electrodes.

**1. Einleitung.** – Obwohl elektrisch neutrale Liganden als Komponenten von kationen-selektiven Flüssigmembranelektroden verbreitet Eingang in die analytisch-chemische Praxis gefunden haben [1–3], besteht eine grundsätzliche Einschränkung ihrer Anwendbarkeit darin, dass solche Membransysteme ebenfalls auf Anionen ansprechen können [4–10]. Es sind theoretische Ansätze vorhanden, diese Anioneninterferenz zu erfassen [4] [7–10], und es sind daraus Massnahmen abgeleitet worden, solche Störungen mindestens teilweise zu beseitigen [9] [10]. Der Erfolg derartiger Vorkehrungen stützt zwar gewisse Modellvorstellungen, doch bestehen hinsichtlich der Funktionsweise der entsprechenden Membranen nach wie vor abweichende Meinungen [8] [11]. In der vorliegenden Arbeit wird mit Hilfe von früher beschriebenen <sup>13</sup>C-kernresonanzspektroskopischen Untersuchungsmethoden der Membranphase [12] gezeigt, dass die molekularen Gegebenheiten in Einklang mit einem einfachen Membranmodell [8–10] [13–15] stehen.

**2. Theoretische Betrachtungen.** – Unter der Voraussetzung einer elektro-neutralen Membranphase, welche neutrale Liganden L enthält, kann die Extraktion von Kationen M<sup>z+</sup> und Anionen X<sup>-</sup> durch das folgende Gleichgewicht beschrieben werden:



$$K_{ex} = \frac{[ML_nX_{z-\nu}^{z-\nu}][X^{-}]^{\nu}}{[M^{z+}][X_{aq}^{-}]^z[L]^n} \quad (2)$$

Es werden dabei für ein vorgegebenes System diskrete Werte für n und ν angenommen:

$$n = 1, 2, 3 \dots \quad (3)$$

$$\nu = 0, 1, \dots, z \quad (4)$$

Mit der Elektroneutralitätsbedingung bzw. der Erhaltung des Liganden in der Membranphase folgt:

$$[X^-] = \nu [ML_n X_z^{\nu+}] \quad (5)$$

$$[X_{aq}^-] = z [M_{aq}^{z+}] = z \cdot a \quad (6)$$

$$[L] + n [ML_n X_z^{\nu+}] = [L]_t \quad (7)$$

Wird der Bruchteil  $\alpha$  des freien Liganden definiert als:

$$\alpha = \frac{[L]}{[L]_t} \quad (8)$$

so ergibt sich schliesslich die folgende implizite Bestimmungsgleichung für  $\alpha$ :

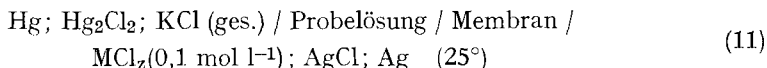
$$K_{ex} = \frac{\nu^\nu}{n^{\nu+1} z^z} \cdot \frac{1}{a^{z+1} [L]_t^{n-\nu-1}} \frac{(1-\alpha)^{\nu+1}}{\alpha^n} \quad (9)$$

Bei vorgegebenem System gilt demnach:

$$\frac{(1-\alpha)^{\nu+1}}{\alpha^n} = \text{const} \cdot a^{z+1} \quad (10)$$

Berechnete Funktionen  $\alpha(a)$  sind für verschiedene Werte von  $n$  und  $\nu$  und je 2 Ligandkonzentrationen in Fig. 1 ( $z = 1$ ) und Fig. 2 ( $z = 2$ ) wiedergegeben. Eine eingehendere Analyse der Funktion (10) zeigt, dass sich grundsätzliche Unterschiede zwischen assoziierten ( $\nu < z$ ) und dissoziierten ( $\nu = z$ ) Systemen ergeben. Diese bestehen darin, dass die Funktion für assoziierte Systeme durchwegs einen Wendepunkt (vgl. Pfeile in Fig. 1 und 2) bei  $\alpha < 1$  aufweist. Aus Fig. 1 und 2 geht weiter hervor, dass die Änderung der Ligandkonzentration Information über die Stöchiometrie der Komplexbildung zu liefern vermag. So wird z.B. für  $n = \nu + 1$  die Extraktion von  $[L]_t$  unabhängig und für  $n > \nu + 1$  nimmt die Extraktion mit zunehmendem  $[L]_t$  zu (vgl. Fig. 1 und 2 sowie Gl. (9)). Wie früher [12] gezeigt worden ist, kann  $\alpha$  für beliebige Membranen direkt mittels  $^{13}\text{C}$ -NMR.-Spektroskopie erfasst werden.

Mit Hilfe von potentiometrischen Studien an Membranen gleicher Zusammensetzung lässt sich unabhängig dazu Information über die Extraktion von Ionen aus dem Messgut gewinnen. Dazu sollen Messketten des folgenden Typs eingesetzt werden:



Unter der Annahme konstanter Flüssigkeitspotentiale zwischen Kalomelektrode und Probelösung (Messgut) ergibt sich mit den oben angeführten Voraussetzungen<sup>1)</sup> für die EMK der Messkette [13] [14]:

$$\text{EMK} = \text{const} + s \cdot \log a + \frac{s + 59,2 \text{ mV}}{z + 1} \log \alpha^n \quad (12)$$

1) Die wesentlichen Einschränkungen sind demnach: elektroneutrale Membranphase; stromloser Zustand; Gleichgewichtszustand bezüglich der Extraktionsreaktion an den Phasengrenzen der Membran; Erhaltung der Liganden in der Membranphase; diskrete Werte für  $n$  und  $\nu$ .

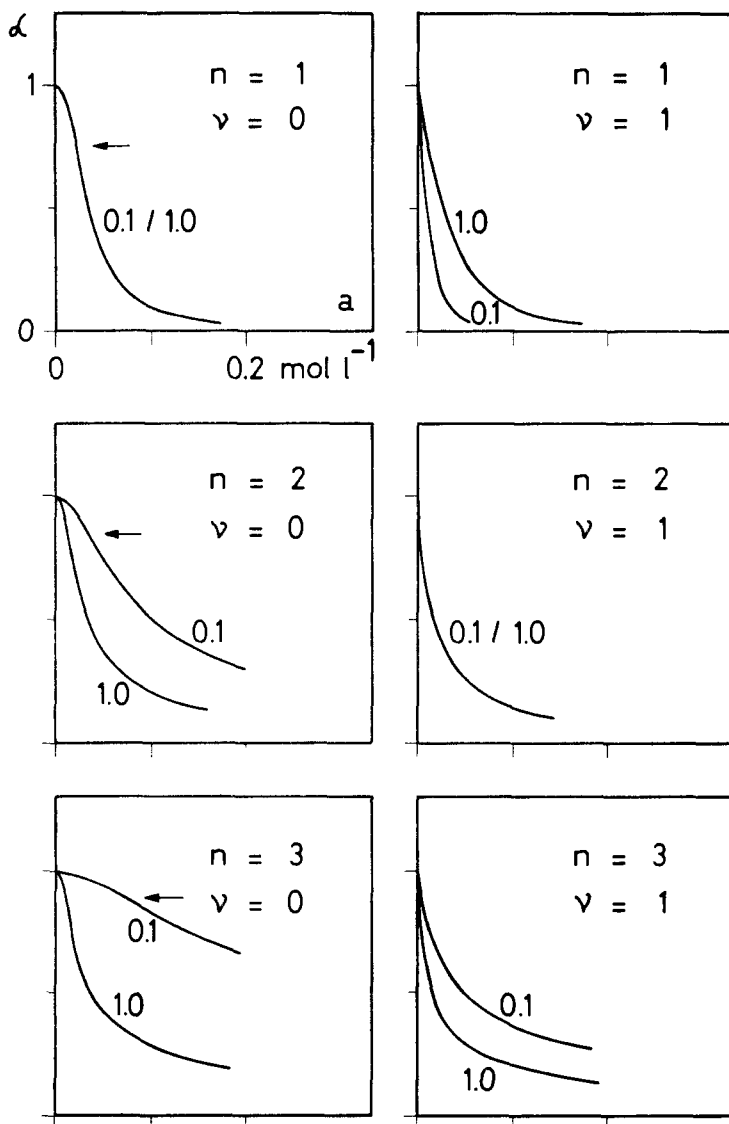


Fig. 1. Berechnete Funktionen  $\alpha(a)$  (vgl. Gl. (9) und (10)) für einfach geladene Kationen ( $z = 1$ ) mit  $[L]_t = 0,1$  und  $1,0 \text{ mol l}^{-1}$  (vgl. Angaben in den Figuren) sowie  $K_{ex} = 10^3 (\text{mol l}^{-1})^{\nu-n-z}$ . Der Wendepunkt der Funktionen ist jeweils mit einem Pfeil angezeigt.

Hier bezieht sich  $\alpha$  (vgl. Gl. (8)) auf den Bereich der Membran, welcher mit dem Messgut im Gleichgewicht steht und ist bestimmt durch die dominierende Extraktionsreaktion. Die Steilheit  $s$  der Elektrodenfunktion ist durch Ladung  $z$  und Beweglichkeit  $u$  des jeweils häufigsten Kations und Anions in der Membran<sup>2)</sup> gegeben.

<sup>2)</sup> In vorwiegend assoziierten Systemen entsprechen diese Ionen nicht den häufigsten Teilchenformen.

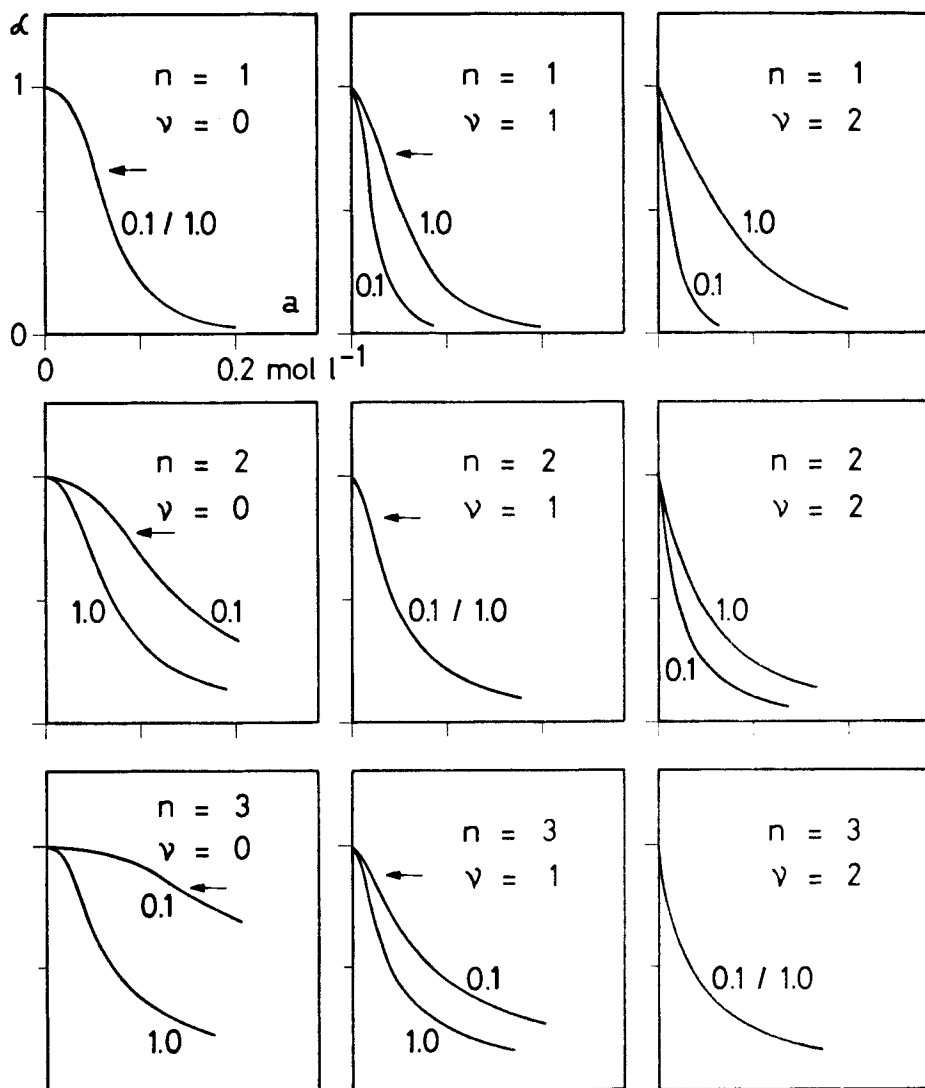


Fig. 2. Berechnete Funktionen  $\alpha(a)$  (vgl. Gl. (9) und (10)) für doppelt geladene Kationen ( $z = 2$ ) mit  $[L]_t = 0,1$  und  $1,0 \text{ mol l}^{-1}$  (vgl. Angaben in den Figuren) sowie  $K_{ex} = 10^3 (\text{mol l}^{-1})^{\nu-n-z}$ . Der Wendepunkt der Funktionen ist jeweils mit einem Pfeil angezeigt.

So gilt zum Beispiel [13] [14]:

$$s = 59,2 \text{ mV} \frac{u_{ML_n} - u_X}{z u_{ML_n} + u_X} \leq \frac{59,2 \text{ mV}}{z} \quad (13)$$

für  $ML_n^{z+}$  und  $X^-$  als häufigste Ionen und

$$s = 59,2 \text{ mV} \frac{2 u_{ML_n X} - u_X}{u_{ML_n X} + u_X} \leq 118,3 \text{ mV} \quad (14)$$

für den Spezialfall mit  $ML_n X^+$  und  $X^-$  (25°).

Die an Carrier-Membranen beobachtete Permselectivität für Kationen relativ zu hydrophilen Anionen kann nun dahingehend interpretiert werden [13–15], dass die mittlere Beweglichkeit der ersteren innerhalb der Membran durch die Carrier stark heraufgesetzt ist. Somit erhält man bei hinreichend schwacher Extraktion (d. h.  $\alpha \approx 1$ ) eine kationische Elektrodenfunktion vom Typ:

$$EMK = \text{const} + s \cdot \log a$$

mit  $s \approx 59,2/z$  mV ( $ML_n^{z+}$  und  $X^-$ ; 25°). Demgegenüber ergibt sich bei übermässig starker Extraktion ( $\alpha \approx 0$ ) unabhängig von den individuellen Beweglichkeiten der Ladungsträger eine anionische Elektrodenfunktion (vgl. Gl. (12) und (10)):

$$EMK = \text{const}' - 59,2 \text{ mV} \log a$$

Für gewisse Systeme kann dementsprechend ein Übergang von einer Kationenfunktion bei niedrigen Aktivitäten  $a$  in eine Anionenfunktion bei hohen Aktivitäten  $a$  beobachtet werden [8–11]. Die EMK durchläuft dabei ein Maximum, dessen Lage nach Gl. (12) und (9) wie folgt lokalisiert werden kann:

$$\alpha_{\text{max}} = \left[ 1 + \frac{\nu + 1}{n} \frac{s}{59,2 \text{ mV}} \right]^{-1} \quad (15)$$

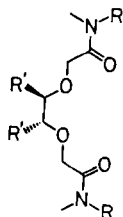
bzw.

$$a_{\text{max}} = f \left[ K_{\text{ex}}[L]_t^{n-\nu-1} \right]^{-\frac{1}{z+1}} \quad (16)$$

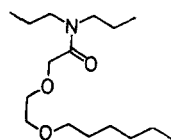
Offensichtlich lassen sich aus Elektrodenfunktionen von Carrier-Membranelektroden Anhaltspunkte über die Struktur der potentialbestimmenden bzw. der dominierenden Spezies innerhalb der Membranphase ableiten.

**3. Resultate und Diskussion.** – Die Wechselwirkung der Liganden **1** [16], **2** und **3** [17] [18] (vgl. *Schema*) mit  $\text{Ca}^{2+}$  führt je nach Lösungsmittel und Konzentration zu 1:1 bzw. 1:2 (Kation:Ligand) Komplexen. Für Membranen der Zusammensetzung: 5,7 Gew.-% (0,14 mol l<sup>-1</sup>) **4**, 68,6 Gew.-% *o*-NPOE, 25,7 Gew.-% PVC (Membran 1) bzw. 25,4 Gew.-% (1,02 mol l<sup>-1</sup>) **4**, 42,4 Gew.-% *o*-NPOE, 32,2 Gew.-% PVC (Membran 2) ist der <sup>13</sup>C-NMR.-spektroskopisch ermittelte Bruchteil  $\alpha$  des freien Liganden in Fig. 3 als Funktion der Aktivität von  $\text{Ca}^{2+}$  ( $\text{Ca}(\text{SCN})_2$ ) im Messgut wiedergegeben. Es geht daraus hervor, dass Ligand **4** in der Membranphase bei zunehmender Ligandkonzentration zu vermehrter Extraktion von  $\text{Ca}^{2+}$  führt. Werden

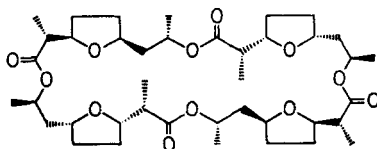
*Schema*



- 1** R :  $-(\text{CH}_2)_{11}-\text{COO}-\text{CH}_2\text{CH}_3$   
R' :  $-\text{CH}_3$
- 2** R :  $-(\text{CH}_2)_{11}-\text{COO}-\text{CH}_2\text{CH}_3$   
R' :  $-\text{H}$
- 3** R :  $-(\text{CH}_2)_5-\text{COO}-\text{CH}_2\text{CH}_3$   
R' :  $-\text{H}$
- 4** R :  $-(\text{CH}_2)_9-\text{COO}-\text{CH}_2\text{CH}_3$   
R' :  $-\text{H}$



**5**



**6**

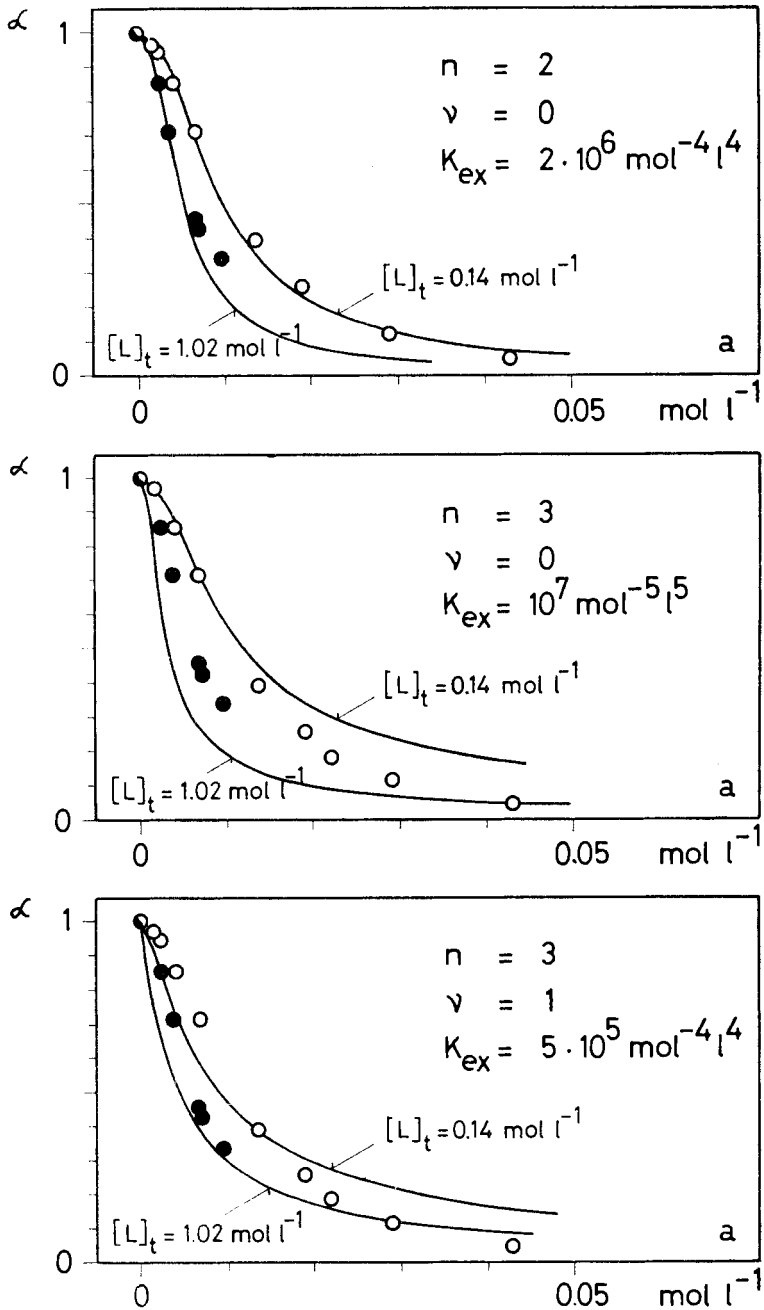


Fig.3. Abhängigkeit des Komplexbildungsgrades  $\alpha$  von der  $\text{Ca}^{2+}$ -Aktivität  $a$  im Messgut (Anion:  $\text{SCN}^-$ ) für die Membranen 1 und 2 (vgl. Text). Die Kurven wurden mit den jeweils angegebenen Werten von  $n$ ,  $\nu$  und  $K_{\text{ex}}$  berechnet. Lediglich für  $n = 2$ ,  $\nu = 0$  ergibt sich eine Übereinstimmung zwischen der berechneten Funktion und den experimentellen Daten.

Komplexe mit höchstens  $n = 3$  zugelassen, so ist aufgrund eines Vergleichs von Fig. 2 mit 3 zu schliessen, dass entweder voll assoziierte Komplexe ( $\nu = 0$ ) mit  $n = 2$  bzw.  $n = 3$  oder teilweise assoziierte Komplexe ( $\nu = 1$ ) mit 1:3 Stöchiometrie ( $n = 3$ ) in der Membranphase vorliegen. Die mit Hilfe der Gl. (9) für diese drei Fälle berechneten Kurvenverläufe (vgl. Fig. 3) zeigen, dass vorwiegend assoziierte 1:2 Komplexe vorliegen müssen. In Fig. 4 ist das Extraktionsverhalten der Membran 1 dem elektromotorischen Verhalten einer Membran gleicher Zusammensetzung gegenübergestellt. In Übereinstimmung mit dem im Rahmen dieser Arbeit diskutierten Modell fällt der Übergang von einer kationischen zu einer anionischen Elektrodenfunktion in den Bereich der Aktivität des Messgutes, bei dem  $\alpha$  merklich von 1,0 abzuweichen beginnt ( $[L]_t = 0,14 \text{ mol l}^{-1}$ ). Wie zudem für  $n = 2$  und  $\nu = 0$  aufgrund von Gl. (16) zu erwarten ist, tritt dieser Übergang mit zunehmender Ligandkonzentration ( $[L]_t = 1,5 \text{ mol l}^{-1}$ ) bei kleineren Messgut-Ionenaktivitäten auf. Analoge Verhältnisse werden beobachtet, wenn an Stelle von  $\text{Ca}(\text{SCN})_2$  das entsprechende Bariumsalz verwendet wird (vgl. Fig. 4, rechts). Mit Ausnahme der Tatsache, dass der Bruchteil des freien Liganden **5** (vgl. Fig. 5) erst bei sehr hohen Messgut-Ionenaktivitäten signifikant von 1,0 abweicht, liegen die Verhältnisse ähnlich zu jenen für **4**. Dieses Verhalten von **5** ist mit dem Befund vereinbar, dass bei der Wahl eines hydrophileren Messgut-Anions (Chlorid) keine ligandbedingte Ionenselektivität beobachtet wird. Für diesen Fall dürfte demnach keine hinreichende Extraktion von Kationen aus dem Messgut in die Membranphase stattfinden.

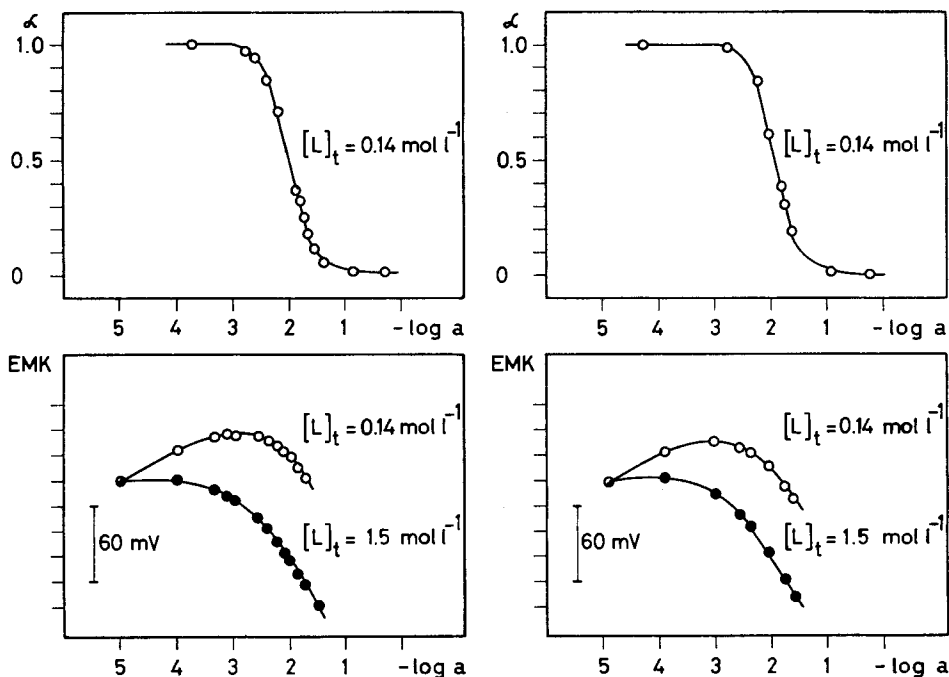


Fig. 4. Extraktionsverhalten der Membran 1 (oben) und Elektrodenfunktion (unten) für  $\text{Ca}(\text{SCN})_2$ - (links) und  $\text{Ba}(\text{SCN})_2$ - (rechts) Lösungen als Messgut (für die Membranzusammensetzung vgl. Text). Die Funktionen  $\alpha(a)$  wurden mit Hilfe der Gleichung (9) mit den Werten  $n = 2$ ,  $\nu = 0$ ,  $K_{\text{ex}}(\text{Ca}) = 2 \cdot 10^6 \text{ mol}^{-4} \text{ l}^4$  und  $K_{\text{ex}}(\text{Ba}) = 10^6 \text{ mol}^{-4} \text{ l}^4$  berechnet.

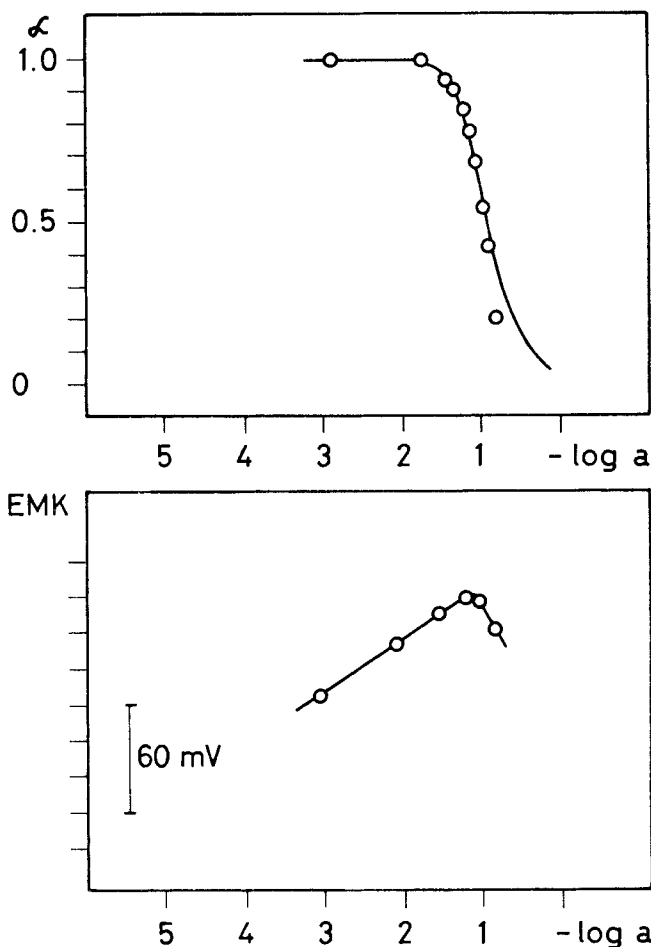


Fig. 5. Extraktionsverhalten (oben) und Elektrodenfunktion (unten) für  $\text{Ca}(\text{SCN})_2$ -Lösungen und eine Membran folgender Zusammensetzung: 6,9 Gew.-% **5**, 65,8 Gew.-% *o*-NPOE, 27,3 Gew.-% PVC. Die Funktion  $\alpha(a)$  wurde mit Hilfe der Gleichung (9) mit den Werten  $n = 2$ ,  $\nu = 0$ ,  $K_{\text{ex}} = 2 \cdot 10^2 \text{ mol}^{-4} \text{ l}^4$  berechnet.

Das Makrotetrolid Nonactin (**6**) bildet mit  $\text{KSCN}$  eindeutig 1:1 Komplexe [19]. Da für Membranen mit **6** als ionenselektive Komponente die Lage des Übergangs von einer kationischen zu einer anionischen Elektrodenfunktion kaum von der Ligandkonzentration abhängig ist (vgl. Fig. 6), dürfte der Carrier-Kation-Komplex im hier gewählten System in assoziierter Form vorliegen (vgl. (16)). Die Funktion  $\alpha(a)$  (vgl. Fig. 6) wurde dementsprechend für  $n = 1$  und  $\nu = 0$  berechnet und zeigt wiederum Übereinstimmung mit dem elektromotorischen Verhalten derselben Membranen. Es ist offensichtlich, dass die Ionenpaarbildung in der Membranphase massgeblich durch die Wahl des Lösungsmittels wie auch des Anions beeinflusst wird. So wurden für andere Extraktionssysteme auf der Basis von Makrotetroliden Elektrodenfunktionen beobachtet [7], die mit der Theorie für nicht assoziierte Komplexe ( $n = 1$ ,  $\nu = 1$ ) in Einklang stehen.



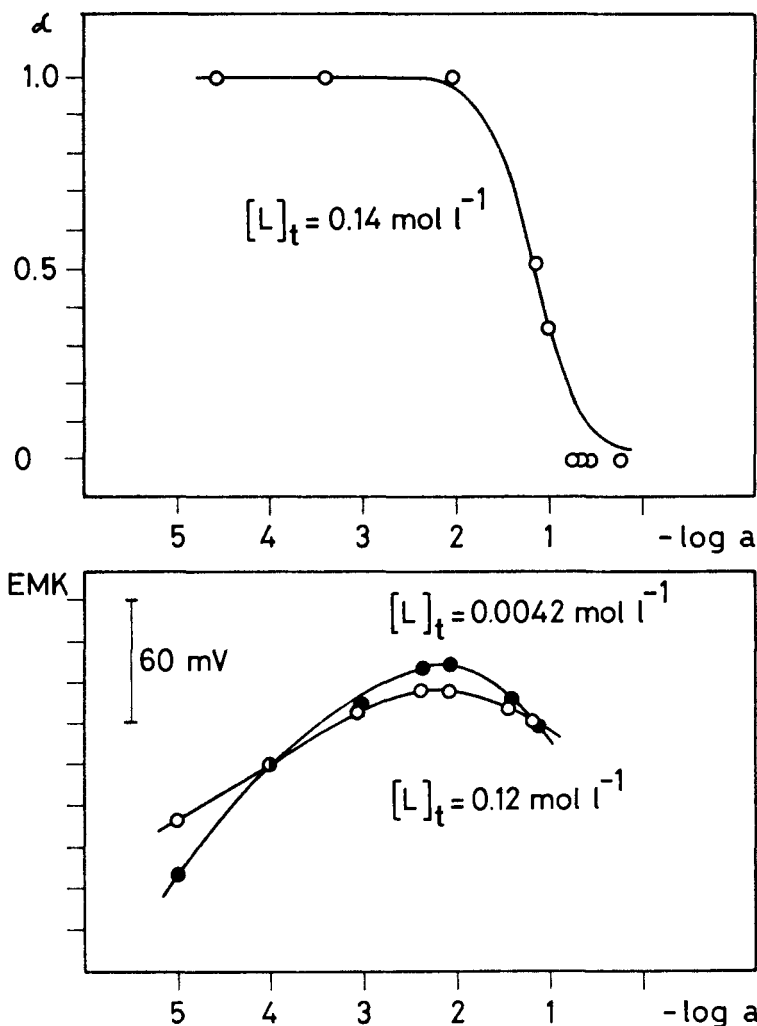


Fig.6. Extraktionsverhalten (oben) und Elektrodenfunktion (unten) für KSCN-Lösungen und Membranen folgender Zusammensetzung:

oben: 6,7 Gew.-% (0,14 mol l<sup>-1</sup>) **6**, 67,6 Gew.-% *o*-NPOE, 25,7 Gew.-% PVC

unten: 6,0 Gew.-% (0,122 mol l<sup>-1</sup>) **6**, 67,9 Gew.-% *o*-NPOE, 26,1 Gew.-% PVC bzw. 0,2 Gew.-% (0,0042 mol l<sup>-1</sup>) **6**, 74,1 Gew.-% *o*-NPOE, 25,7 Gew.-% PVC.

Die Funktion  $\alpha(a)$  wurde mit Hilfe der Gleichung (9) mit den Werten  $n = 1$ ,  $\nu = 0$  und  $K_{\text{ex}} = 2 \cdot 10^2 \text{ mol}^{-2} \text{ l}^2$  berechnet.

### Experimenteller Teil

*NMR.-Spektroskopie.* Zum Einbau von Flüssigmembranen in NMR.-Messzellen und zur Aufnahme von <sup>13</sup>C-NMR.-Spektren fand die früher ausführlich beschriebene Messtechnik Einsatz [12]. Der Bruchteil  $\alpha$  des freien Liganden wurde für Systeme mit raschem Austausch (**4** und **5**) anhand der folgenden Gleichung ermittelt:

$$\alpha = \frac{\delta_{\text{ML}_n} - \delta}{\delta_{\text{ML}_n} - \delta_L}$$

Dabei sind  $\delta_{ML_n}$ ,  $\delta_L$  und  $\delta$  die gemessenen chemischen Verschiebungen des voll komplexierten, des freien bzw. des teilweise komplexierten Liganden.

Bei langsamem Austausch (**6**, vgl. [12]) fand die folgende Beziehung Einsatz:

$$\alpha = \frac{I_L}{I_{ML_n} + I_L}$$

$I_L$  und  $I_{ML_n}$ : Signalintensitäten des freien bzw. komplexierten Liganden. Die Gleichgewichtseinstellung zwischen Membran und wässrigem Messgut erfolgte bei der Messtemperatur von 36°.

*EMK-Messungen.* Diese wurden an der Messkette (11) bei 25° entsprechend früheren Angaben [20] durchgeführt. Zur Herstellung der Membranen wurde eine Lösung von PVC-Pulver (Polyvinylchlorid, SDP, hochmolekular, *Lonza AG*, Visp, Schweiz), *o*-Nitrophenyl-*n*-octyläther (*o*-NPOE) und Ligand (ca. 200 mg Membrankomponenten, vgl. Zusammensetzungen im Text) in 2 ml Tetrahydrofuran in einen auf einer Glasplatte ruhenden Glasring von 23 mm Durchmesser eingebracht. Nach dem Abdunsten des flüchtigen Lösungsmittels ergaben sich Membranen von etwa 0,2 mm Dicke. Mit einem Korkbohrer ausgestanzte Stücke wurden in Elektrodenkörper (*Philips IS-561*) eingebaut.

Sämtliche wässrigen Probelösungen wurden mit doppelt quartzdestilliertem Wasser und Metallsalzen von möglichst hoher Reinheit hergestellt (CaCl<sub>2</sub> und KSCN (*pro analysi*) von *E. Merck, Dixa AG*, Zürich, Schweiz; Ca(SCN)<sub>2</sub> von *Pierce Inorganics B.V., Kontron AG*, Zürich, Schweiz; Ba(SCN)<sub>2</sub> von *ICN-K & K Laboratories, Inc., USA*). Die Herstellung von **1** und **2** ist in [21] beschrieben. Liganden **3** und **4** sind analog hergestellt worden. Für **5** vgl. [17]. An Stelle von Nonactin (**6**) ist das Makrotetrolid-Homologengemisch, bestehend aus 72% Nonactin, 27% Monactin und 1% Dinactin, verwendet worden. Dieses wurde uns von Herrn Dr. *H. Bickel, Ciba-Geigy AG*, Basel, Schweiz, zur Verfügung gestellt.

Wir danken dem *Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung* für die teilweise Unterstützung dieser Arbeit.

#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] *J. Koryta*, Ion-Selective Electrodes, Cambridge University Press, Cambridge, London, New York 1975.
- [2] *A. K. Covington*, CRC Critical Reviews in Analytical Chemistry 1974, 355.
- [3] *K. Cammann*, Das Arbeiten mit ionenselektiven Elektroden, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York 1973.
- [4] *J. H. Boles & R. P. Buck*, Analyt. Chemistry 45, 2057 (1973).
- [5] *S. Lal & G. D. Christian*, Analyt. Letters 3, 11 (1970).
- [6] *R. Scholer*, Dissertation ETH-Z Nr. 4940, Zürich 1972.
- [7] *H. Seto, A. Jyo & N. Ishibashi*, Chemistry Letters (Japan) 1975, 483.
- [8] *O. Ryba & J. Petránek*, J. electroanal. Chemistry 67, 321 (1976).
- [9] *W. E. Morf, G. Kahr & W. Simon*, Analyt. Letters 7, 9 (1974).
- [10] *W. E. Morf, D. Ammann & W. Simon*, Chimia 28, 65 (1974).
- [11] *R. P. Buck*, Analyt. Chemistry 48, 23R (1976).
- [12] *R. Büchi, E. Pretsch & W. Simon*, Helv. 59, 2327 (1976).
- [13] *W. E. Morf & W. Simon*, in Ion-Selective Electrodes, M. S. Frant, J. W. Ross & J. L. Swartz, Eds., im Druck.
- [14] *W. E. Morf & W. Simon*, in Ion-Selective Electrodes, H. Freiser, Ed., in Vorbereitung.
- [15] *W. E. Morf, P. Wuhmann & W. Simon*, Analyt. Chemistry 48, 1031 (1976).
- [16] *N. N. L. Kirsch & W. Simon*, Helv. 59, 357 (1976).
- [17] *R. Büchi & E. Pretsch*, Helv. 58, 1573 (1975).
- [18] *R. Büchi, E. Pretsch & W. Simon*, Tetrahedron Letters 1976, 1709.
- [19] *L. A. R. Pioda, H. A. Wachter, R. E. Dohner & W. Simon*, Helv. 50, 1373 (1967).
- [20] *D. Ammann, E. Pretsch & W. Simon*, Analyt. Letters 7, 23 (1974).
- [21] *D. Ammann, R. Bissig, M. Güggi, E. Pretsch, W. Simon, I. J. Borowitz & L. Weiss*, Helv. 58, 1535 (1975).