

## 190. Extraktion von Alkali- und Erdalkalimetallpikraten aus wässrigen Lösungen in Methylenchlorid durch ungeladene azyklische Ionophoren. Quantitative Interpretation

von Norbert N.L. Kirsch, Robert J.J. Funck und Wilhelm Simon

Laboratorium für Organische Chemie, Eidgenössische Technische Hochschule,  
8092 Zürich, Universitätsstrasse 16

(14.VI.78)

---

Extraction of alkali and alkaline earth metal picrates from water into methylene chloride.  
Quantitative interpretation

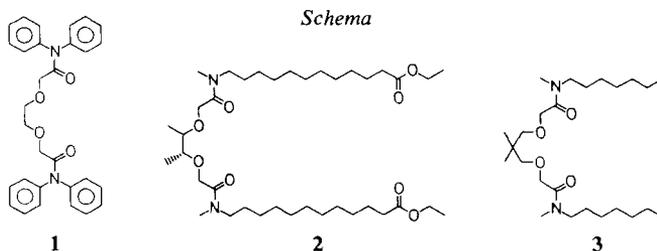
### Summary

The ligands *N,N,N',N'*-tetraphenyl-3,6-dioxaoctanediamide (**1**), (-)-(*R,R*)-*N,N'*-di[(11-ethoxycarbonyl)undecyl]-*N,N'*,4,5-tetramethyl-3,6-dioxaoctanediamide (**2**), and *N,N'*-diheptyl-*N,N'*,5,5-tetramethyl-3,7-dioxanonanediamide (**3**), reported earlier as components for liquid membrane electrodes with selectivity for  $\text{Ba}^{2+}$  (**1**),  $\text{Ca}^{2+}$  (**2**) and  $\text{Li}^+$  (**3**), were used to study models for the extraction of alkali and alkaline earth metal picrates from water into methylene chloride. The composition of the extracted complexes was assessed and confirmed by conductometric data in every case. Complexes of alkaline earth cations with **1** and **2** proved to be mono- and diassociated with the picrate anion. The extraction selectivity observed for **1**, **2**, and **3** towards different cations paralleled the potentiometric selectivity factors obtained for liquid membrane electrodes with **1**, **2**, and **3** as membrane components.

---

**1. Einleitung.** - Als im Jahre 1967 die früher belegte direkte Wechselwirkung von Alkalimetallionen mit den natürlich vorkommenden, ungeladenen Antibiotika der Valinomycin-Gruppe durch Veröffentlichung der Komplexbildungskonstanten in alkoholischen Lösungen untermauert wurde [1] [2] berichtete Pedersen in einer ausführlichen Arbeit [3] erstmals über ähnliche Eigenschaften zahlreicher synthetischer, ebenfalls ungeladener und cyclischer Polyäther. Er benutzte ein Jahr später die mit Kronenätherverbindungen durchführbare Extraktion von Pikratsalzen aus Wasser in Methylenchlorid als 'convenient way of comparing the relative complexing powers of the cyclic polyethers for different cations' [4]. Seinem Vorgehen entsprechend sowie zur Gewinnung von Einsicht in komplexbildungsunabhängige Extraktionsparameter, berichteten erstmals Eisenman *et al.* [5] [6] und später Frensdorff [7] über eine differenzierte numerische Analyse derartiger Extraktionssysteme mit Makrotetroliden bzw. Kronenätherverbindungen als Liganden. Derartige Charakterisierungen von Liganden mittels aus Extraktions-

daten abgeleiteten Gleichgewichtsparametern wurden in der Folge ebenfalls in verschiedenen anderen Arbeiten [8-15] angestrebt, wobei hauptsächlich Pikratsalze eingesetzt wurden. Aus diesen Gründen berichten wir über die quantitative Interpretation der durch die Verbindungen **1**, **2** und **3** (vgl. *Schema*) bewirkten



Extraktion von wässrigen Alkali- und Erdalkalimetallpikraten in Methylenchlorid.

Diese Diamide wurden unter den in unserem Laboratorium mittlerweile 250 dargestellten Verbindungen ausgewählt, denen neben dem erstmals 1972 beschriebenen Ionophor mit ausgeprägter Calciumselektivität [16] solche mit Bevorzugung von Barium [17], Natrium [18] und Lithium [19] angehören. Über deren Einsatz als Komponenten in ionenselektiven Flüssigmembranelektroden ist den erzielten Fortschritten entsprechend verschiedentlich zusammenfassend berichtet worden [20-23]. Die Komplexbildung von **1**, **2** und **3** mit Alkali- und Erdalkalimetallionen in Äthanol war Gegenstand früherer Mitteilungen [24] [25]. Bevor die theoretischen Aspekte der Erfassung der für die untersuchten Extraktionssysteme massgeblichen Gleichgewichte betrachtet werden, ist eine Diskussion von zwei oft vernachlässigten Problemkreisen angezeigt. Es sind dies die Ionenpaarbildung in der organischen Phase sowie die Stöchiometrie der Extraktion.

**2. Ionenassoziation in der organischen Phase.** - Die Erfassung des aus dem Pikratanion  $P^-$  und dem z. B. einfach geladenen Komplexkation  $ML_n^+$  gemäss (2.1) entstehenden Ionenpaars  $ML_nP$



ist bei gegebener Assoziationskonstante  $K_A$

$$K_A = \frac{(ML_nP)}{(ML_n^+)(P^-)} \quad (2.2)$$

umso eher gewährleistet, je grösser die Konzentration der in Wechselwirkung stehenden Ionen ist. Die daraus resultierende Konsequenz, Aussagen über Werte von  $K_A$  durch Untersuchung hinreichend grosser Salzkonzentrationen der Extrakte zu ermöglichen, ist in *Tabelle 1* belegt.

In Übereinstimmung mit den Angaben in *Tabelle 1* erkannte *Frensdorff* [7] die Notwendigkeit, Methylenchloridextrakte mit Pikratkonzentrationen von  $10^{-5}$  bis  $10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  zu untersuchen, um die in der Grössenordnung  $10^4$  bis  $10^5 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1}$  liegenden Werte von  $K_A$  der Kronenätherkomplexe von Alkalimetallpikraten aufzuzeigen. Ähnliche Verhältnisse liegen für die ausführlich von *Eisenman et al.*

Tabelle 1. Prozentuale Ionenpaarbildung ( $100 \cdot (ML_nP)/a_T$ ) für verschiedene Gesamtaktivitäten ( $a_T$ ) des Komplexsalzes  $ML_n^+P^-$  und verschiedene Werte von  $K_A$ 

$a_T$	$K_A$						
	$10^2$	$5 \cdot 10^2$	$10^3$	$5 \cdot 10^3$	$10^4$	$5 \cdot 10^4$	$10^5$
$10^{-3}$	8	27	38	64	73	87	91
$5 \cdot 10^{-4}$	5	17	27	54	64	82	87
$10^{-4}$	1	5	8	27	38	64	73
$5 \cdot 10^{-5}$	0,5	2	5	17	27	54	64
$10^{-5}$	0,1	0,5	1	5	8	27	38

untersuchten Extraktionssysteme mit Makrotetroliden [5] [6] bzw. Valinomycin [9] als Liganden vor. Da in diesen Arbeiten nur in Ausnahmefällen Pikratkonzentrationen oberhalb  $2 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  untersucht wurden, sind entsprechend *Tabelle 1* Werte von  $K_A$  unterhalb  $10^4 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1}$  kaum bestimmbar. Somit ist es nicht erstaunlich, dass *Haynes & Pressman* [11] durch Untersuchung grösserer Extraktkonzentrationen Werte von  $K_A$  um  $10^4 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1}$  für die gleichen Systeme angeben. *Danesi et al.* [14] berichteten ebenfalls über Schwierigkeiten bezüglich einer genauen Ermittlung von  $K_A$ , während andere Autoren die exklusive Präsenz von Ionenpaaren [10] [12] als Annahme formulieren. Die bisherigen Ausführungen begründen die in dieser Arbeit getroffenen Vorkehrungen, durch geeignete Bedingungen Extraktkonzentrationen von  $5 \cdot 10^{-5}$  bis *ca.*  $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  zu untersuchen. Gemäss *Tabelle 1* sind dementsprechend Werte von  $K_A \gtrsim 5 \cdot 10^2$  bestimmbar. Eine wertvolle Hilfe bei der Versuchsplanung stellen schliesslich die von *Strehlow et al.* [26] diskutierten Formeln zur Berechnung der Assoziationskonstante nach *Bjerrum* [27] bzw. nach *Fuoss* [28] dar. Diesen Ansätzen zufolge sind in Methylenchlorid für einwertige Ionen, deren Minimalabstand zwischen 5 und 20 Å beträgt, Werte von  $K_A$  von *ca.*  $5 \cdot 10^4$  bis  $5 \cdot 10^2 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1}$  ( $21^\circ$ ) zu erwarten. Auf Vermutungen über die Ionenpaarbildung in Methylenchlorid ausgehend von batho- oder hypsochromen Verschiebungen der Pikratabsorption der organischen Phase wird in dieser Arbeit verzichtet. Derartige Deutungsmöglichkeiten, welche bereits frühzeitig untersucht [29] und später kritisch diskutiert [30] wurden, sind von *Smid et al.* [31] beschrieben worden.

**3. Stöchiometrie der Extraktion.** - Es dürfte unter anderem die makrocyclische und polydentate Konstitution der im Rahmen der oben erwähnten Extraktionsarbeiten eingesetzten Liganden sein, welche verschiedentlich [7] [10] [12] [14] [40] zur Voraussetzung einer (1:1)-(Kation/Ligand)Stöchiometrie in den untersuchten Extraktionssystemen führte. *Eisenman et al.* [5] bewiesen die Gültigkeit dieser Annahme für den Fall vernachlässigbarer Ionenpaarbildung, während in anderen Arbeiten [13] [15] die Methode der kontinuierlichen Veränderungen zur Abklärung der Zusammensetzung der extrahierten Komplexe herangezogen wurde. Um dieser Problematik Rechnung zu tragen, wurden in der vorliegenden Arbeit alle untersuchten Extraktionssysteme für Kation/Ligand-Stöchiometrien von 1:1, 1:2 und 1:3 ausgewertet. Dabei zeigte sich, dass die Verwerfung der (1:3)-Stöchiometrie ausserordentlich einfach ist, während unter bestimmten experimentellen Bedingungen die Unterscheidung zwischen den beiden anderen Zusammensetzungen

oft nicht möglich ist. In dieser Hinsicht erwies sich die zusätzliche Überprüfung der elektrischen Leitfähigkeit der Methylenchloridextrakte als brauchbares Entscheidungskriterium.

**4. Abkürzungen und Annahmen.** - Es werden die folgenden Abkürzungen verwendet:

$(A)_o$ bzw. $[A]_o$	Aktivität bzw. Konzentration des Teilchens A in der organischen Phase;
$(A)_w$ bzw. $[A]_w$	Aktivität bzw. Konzentration des Teilchens A in der wässrigen Phase;
$A_{T,o}$ bzw. $A_{T,w}$	Totale (analytische) Konzentration des Teilchens A in der organischen bzw. wässrigen Phase;
M, P bzw. L	Freies Metall-, Pikration bzw. freier ungeladener Ligand L;
$ML_n$	Mit n Liganden komplexiertes Metallion;
MP bzw. $ML_nP$	Ionenpaar bestehend aus dem Pikratanion P und dem Kation M bzw. $ML_n$ .

Es wurden die folgenden Annahmen getroffen:

a)  $[L]_w = 0$ . Die Löslichkeit in Wasser von Liganden vom Typ **1**, **2** und **3** ist  $\lesssim 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  [24] [32];

b)  $[ML_n]_w = 0$ . Man vergleiche hierzu die Annahme a), die für **1** bewiesene sehr schwache Komplexbildung mit Alkali- und Erdalkalimetallionen in Wasser [24] [32] sowie die entsprechenden Stabilitätskonstanten in Äthanol [24] [25].

c)  $[MP]_w = [ML_nP]_w = 0$ . Diese Annahme stützt sich auf die hohe Dielektrizitätskonstante von Wasser, auf tabellierte Assoziationskonstanten [33], auf Untersuchungen von *Rais et al.* [34] sowie auf die Annahme b).

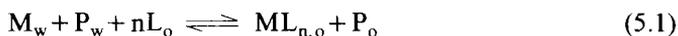
d)  $[M]_o + [MP]_o \ll [ML_n]_o + [ML_nP]_o$ . Es wurde gezeigt, dass in Abwesenheit der Liganden **1**, **2** und **3** in Methylenchlorid keine spektroskopisch feststellbare Extraktion von unkomplexierten Metallpikraten erfolgte;

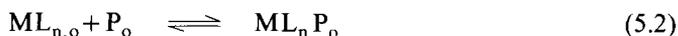
e)  $H_{T,o} \ll M_{T,o}$ . Der pH Wert aller wässrigen Metallpikratlösungen lag zwischen 6,7 und 9,0. Eine Beteiligung des Kations  $H^+$  am Extraktionsprozess wurde erst bei merklich tieferen pH Werten festgestellt (z. B. bei  $pH \lesssim 4$  für **2**);

f)  $Cl_{T,o} \ll P_{T,o}$ . Die bei der Zubereitung der wässrigen Stammlösungen je nach Bedarf zugegebene Menge an Metallchlorid sollte keine Konkurrenz zwischen den Anionen Chlorid und Pikrat in der Extraktion von Metallionen auslösen, da z. B. im System Wasser/Nitrobenzol das Pikratanion *ca.*  $10^6$  mal lipophiler als das Chloridanion ist [35];

g)  $M_{T,o} = [ML_n]_o + [ML_nP]_o$ . Diese Einschränkung ergibt sich aus der Annahme d) sowie aus den verwendeten, durchwegs grossen Quotienten  $L_{T,o}/M_{T,o}$  (*ca.* 10-100), welche die simultane Anwesenheit von Komplexen mit weniger als n Liganden pro Kation erschweren.

**5. Quantitative Interpretation der durch 1, 2 und 3 bewirkten Extraktion von Alkalimetallpikraten aus Wasser in Methylenchlorid. Theorie und Anwendungsbeispiele.** - Die Extraktion von Alkalimetallpikraten in Methylenchlorid lässt sich entsprechend den Annahmen a) bis g) mit den Gleichgewichten (5.1) und (5.2)





sowie für gleiche Volumina der organischen und der wässrigen Phase mit den Gleichungen (5.3) bis (5.8) beschreiben.

$$M_{T,w} = [M]_w + [\text{ML}_n]_o + [\text{ML}_n\text{P}]_o \quad (5.3)$$

$$P_{T,w} = [P]_w + [P]_o + [\text{ML}_n\text{P}]_o \quad (5.4)$$

$$L_{T,o} = [L]_o + n \cdot [\text{ML}_n]_o + n \cdot [\text{ML}_n\text{P}]_o \quad (5.5)$$

$$[\text{ML}_n]_o = [P]_o \quad (5.6)$$

$$K_{E,n} = \frac{([\text{ML}_n]_o \cdot [P]_o)}{([M]_w \cdot [P]_w \cdot [L]_o^n)} = \frac{f_o^2}{f_w^2} \cdot \frac{[\text{ML}_n]_o \cdot [P]_o}{[M]_w \cdot [P]_w \cdot [L]_o^n} \quad (5.7)$$

$$K_A = \frac{[\text{ML}_n\text{P}]_o}{([\text{ML}_n]_o \cdot [P]_o)} = \frac{1}{f_o^2} \cdot \frac{[\text{ML}_n\text{P}]_o}{[\text{ML}_n]_o \cdot [P]_o} \quad (5.8)$$

Die Gleichungen (5.3) und (5.4) bzw. (5.5) stellen die Massenbilanz für das Alkalimetall- und das Pikration bzw. den ungeladenen Liganden dar, während (5.6) der Elektroneutralitätsbedingung für die organische Phase entspricht. Die in (5.7) bzw. (5.8) eingeführten Grössen  $K_{E,n}$  bzw.  $K_A$  stehen für die Gleichgewichtskonstanten der Reaktionen (5.1) bzw. (5.2). Dabei entsprechen  $f_o$  bzw.  $f_w$  dem mittleren Aktivitätskoeffizienten des in der organischen bzw. wässrigen Phase vorliegenden Pikratsalzes. Der Aktivitätskoeffizient des ungeladenen Liganden und Ionenpaares wird als eins angenommen. Da gemäss den getroffenen Annahmen

$$P_{T,o} = [P]_o + [\text{ML}_n\text{P}]_o \quad (5.9)$$

resultiert aus (5.3) bis (5.9) mit der in (5.10) definierten Hilfsgrösse  $y_n$

$$y_n = \sqrt{([M]_{T,w} - P_{T,o}) \cdot ([P]_{T,w} - P_{T,o}) \cdot ([L]_{T,o} - n \cdot P_{T,o})^n} \quad (5.10)$$

die zur Ermittlung von  $K_{E,n}$  und  $K_A$  geeignete Beziehung (5.11):

$$\frac{P_{T,o}}{y_n} = \frac{f_w}{f_o} \cdot \sqrt{K_{E,n}} + f_w^2 \cdot K_{E,n} \cdot K_A \cdot y_n \quad (5.11)$$

Die Hilfsgrösse  $y_n$  wird bei bekannten Werten von  $M_{T,w}$ ,  $P_{T,w}$  und  $L_{T,o}$  aus der z. B. elektronenspektroskopisch bestimmbarer Grösse  $P_{T,o}$  erhalten. Ergibt die Auswertung von (5.11) eine Gerade mit verschwindend kleinem Achsenabschnitt, so wird das Alkalimetallion praktisch ausschliesslich in Form von Ionenpaaren extrahiert. Ist  $P_{T,o}/y_n$  dagegen unabhängig von  $y_n$ , so bedeutet dies nicht, dass

$K_A = 0$  (vgl. Kap. 2) ist. Es steht dann lediglich fest, dass  $K_A < 1/f_0 f_w \cdot \sqrt{K_{E,n}} y_n$  ist. Da sämtliche, durch **1**, **2** und **3** bewirkten Extraktionen von Alkalimetallpikraten bei praktisch konstanter Ionenstärke (vgl. Anwendungsbeispiele) der wässrigen Phase erfolgten, wurden für diese Systeme jeweils konstante Werte von  $f_w$  angenommen. Diese wurden analog zu denjenigen von wässrigen Alkalimetallchloriden gemäss den Daten in [36] berechnet. Für eine in Form von Ionenpaaren erfolgte Extraktion der Alkalimetallpikrate wird  $f_0$  nicht benötigt (vgl. (5.11)). Für die lediglich bei den Extraktionssystemen  $\text{Na}^+/\mathbf{1}$  und  $\text{K}^+/\mathbf{1}$  angetroffene Extraktion vorwiegend ionischer Teilchen wurde in Übereinstimmung mit anderen Arbeiten [35] [37] ein annähernd konstanter Quotient  $f_w/f_0$  angenommen. Als Beispiel für die bisherigen Ausführungen wurden die Extraktionssysteme  $\text{Li}^+/\mathbf{1}$  und  $\text{K}^+/\mathbf{1}$  ausgewählt.

Die in den *Figuren 1* und *2* bzw. *3* für die Anzahl  $n = 1$  und  $2$  bzw.  $3$  der an der Extraktion dieser Alkalimetallionen beteiligten Liganden **1** ausgewertete Beziehung (5.11) wurde ausgehend von den folgenden, experimentellen Bedingungen erhalten (alle Konzentrationsangaben in  $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ):

Extraktionssystem  $\text{Li}^+/\mathbf{1}$ :

$$\text{Li}_{\text{T,w}} = 3,5 \cdot 10^{-1}; \quad \text{P}_{\text{T,w}} = 1,1 \cdot 10^{-3}; \quad \text{Cl}_{\text{T,w}} = 3,5 \cdot 10^{-1}; \quad \text{pH} = 7,2; \quad 21,5^\circ; \quad 9,2 \cdot 10^{-4} \leq \text{L}_{\text{T,o}} \leq 8,7 \cdot 10^{-2}; \quad 2,2 \cdot 10^{-5} \leq \text{P}_{\text{T,o}} \leq 7,0 \cdot 10^{-4}.$$

Extraktionssystem  $\text{K}^+/\mathbf{1}$ :

$$\text{K}_{\text{T,w}} = 3,3 \cdot 10^{-1}; \quad \text{P}_{\text{T,w}} = 1,2 \cdot 10^{-3}; \quad \text{Cl}_{\text{T,w}} = 3,3 \cdot 10^{-1}; \quad \text{pH} = 7,5; \quad 21,5^\circ; \quad 1,1 \cdot 10^{-3} \leq \text{L}_{\text{T,o}} \leq 4,2 \cdot 10^{-2}; \quad 3,6 \cdot 10^{-5} \leq \text{P}_{\text{T,o}} \leq 9,0 \cdot 10^{-4}.$$

Die Auswertung der Extraktionsdaten für das System  $\text{Li}^+/\mathbf{1}$  mit der Annahme  $n = 2$  (vgl. *Fig. 2*) sowie  $n = 3$  (vgl. *Fig. 3*) für die (Metallion:Ligand)-Stöchiometrie zeigt eindrücklich, dass diese Fälle nicht zutreffen. Demzufolge (vgl. *Fig. 1*) wird Lithiumpikrat durch **1** nahezu ausschliesslich als Ionenpaar in Form eines (1:1)-Komplexes in Methylenchlorid extrahiert. Die analoge Auswertung der Extraktionsdaten für das System  $\text{K}^+/\mathbf{1}$  zeigt, dass in diesem Fall ein (1:2)-Komplex (vgl. *Fig. 2*) extrahiert wird. Die Verwerfung der Annahme  $n = 3$  (vgl. *Fig. 3*) ist wie im ersten Fall sehr gut begründbar, während die Auswertung der Extraktionsdaten mit  $n = 1$  zeigt, dass es Bedingungen geben kann, die keine Unterscheidung der Hypothesen  $n = 1$  oder  $n = 2$  zulassen (vgl. hierzu Kap. 6).

Für das unter den oben angegebenen Bedingungen untersuchte Extraktionssystem  $\text{K}^+/\mathbf{1}$  ergab sich entsprechend *Figur 2*, ein Achsenabschnitt  $f_w \sqrt{K_{E,2}}/f_0$  von 1,87. Unter den veränderten Bedingungen  $\text{K}_{\text{T,w}} = 3,3 \cdot 10^{-2}$ ;  $\text{P}_{\text{T,w}} = 2,4 \cdot 10^{-3}$ ;  $\text{Cl}_{\text{T,w}} = 3,1 \cdot 10^{-2}$ ;  $\text{pH} = 7,3$ ;  $21,5^\circ$ ;  $6,9 \cdot 10^{-4} \leq \text{L}_{\text{T,o}} \leq 7,0 \cdot 10^{-3}$ ;  $1,1 \cdot 10^{-5} \leq \text{P}_{\text{T,o}} \leq 1,2 \cdot 10^{-4}$  ergab die gleiche Auswertung einen konstanten Wert  $\text{P}_{\text{T,o}}/y_2 = f_w \cdot \sqrt{K_{E,2}}/f_0 = 1,86 \pm 0,07$  (Standardabweichung). Diese Daten zeigen, dass eine zehnfache Änderung der Ionenstärke keine Änderung von  $f_w \cdot \sqrt{K_{E,2}}/f_0$  bewirkte. Sie belegen ebenfalls die in Kap. 2 angetönte Notwendigkeit der Untersuchung geeigneter Pikratkonzentrationen, um relativ kleine Werte von  $K_A$  zu erfassen. Diese Beobachtung wurde ebenfalls in dem zu  $\text{K}^+/\mathbf{1}$  sehr ähnlichen Extraktionssystem  $\text{Na}^+/\mathbf{1}$  gemacht. Die Werte von  $K_{E,n}$  und  $K_A$  dieser sowie aller anderen untersuchten Extraktionssysteme mit Alkalimetallpikraten sind in der Datenzusammenfassung in *Tabelle 2* aufgeführt.

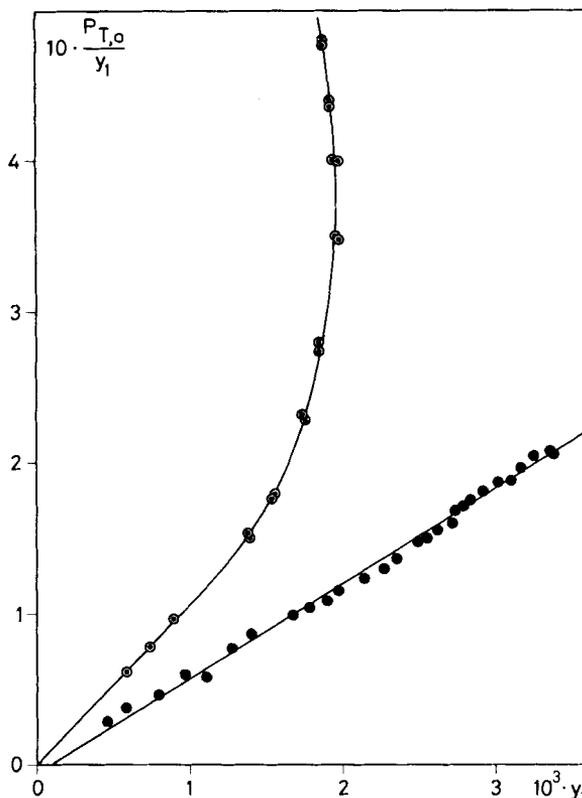


Fig. 1. Extraktion von Lithiumpikrat (●) und Kaliumpikrat (⊙) mit **1** in Methylenchlorid: Auswertung nach (5.11) mit  $n = 1$

**6. Die elektrische Leitfähigkeit der Methylenchloridextrakte als Entscheidungskriterium.** - Die oben diskutierte Anwendung der Gleichung (5.11) auf die Extraktionssysteme Lithiumpikrat/**1** bzw. Kaliumpikrat/**1** zeigte, dass die Extraktion des (1:1)-Komplexes von Lithium- bzw. des (1:2)-Komplexes von Kaliumionen mit **1** Komplexbildungen mit stark unterschiedlicher Tendenz zur Ionenpaarbildung ergibt. Gemäss *Tabelle 2* ist der in Methylenchlorid extrahierte Kaliumkomplex  $[K(1)_2]^+$  schwach assoziiert ( $K_A = 9 \cdot 10^2 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $21,5^\circ$ ), während der Lithiumkomplex  $[Li(1)]^+$  praktisch vollständig als Ionenpaar vorliegt ( $K_A > 8 \cdot 10^6 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $21,5^\circ$ ). Angesichts dieser grossen Unterschiede in  $K_A$  ist bei der gleichen totalen Pikratkonzentration ( $P_{T,0}$ ) in Methylenchlorid eine wesentlich grössere elektrische Leitfähigkeit für das Komplexsalz  $[K(1)_2]^+ P^-$  im Vergleich mit  $[Li(1)]^+ P^-$  oder im Vergleich mit dem Pikratsalz von Kalium-dibenzo-18-krone-6 ( $K_A = 2,3 \cdot 10^5 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $25,5^\circ$ , [7]) zu erwarten. Die in *Figur 4* für die erwähnten Extraktionssysteme als Funktion von  $P_{T,0}$  dargestellte spezifische Leitfähigkeit  $\kappa$  [ $\text{Ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ] belegt die bis anhin aufgestellten Schlussfolgerungen. Es lässt sich ausserdem feststellen, dass das zum Extraktionssystem  $K^+/1$  praktisch identische System  $Na^+/1$  (vgl. *Tab. 2*) ebenfalls ein zu  $K^+/1$  analoges konduktometrisches Verhalten zeigt (vgl. *Fig. 4*).

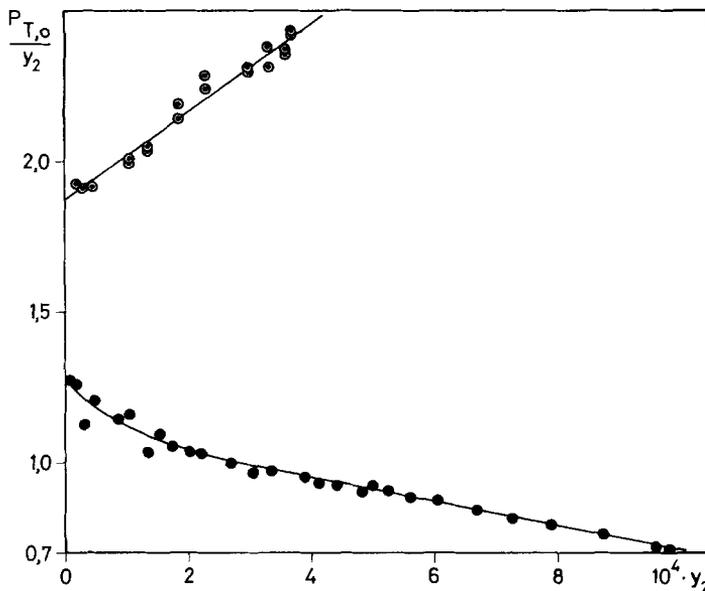


Fig. 2. Extraktion von Lithiumpikrat (●) und Kaliumpikrat (⊙) mit 1 in Methylchlorid: Auswertung nach (5.11) mit  $n=2$

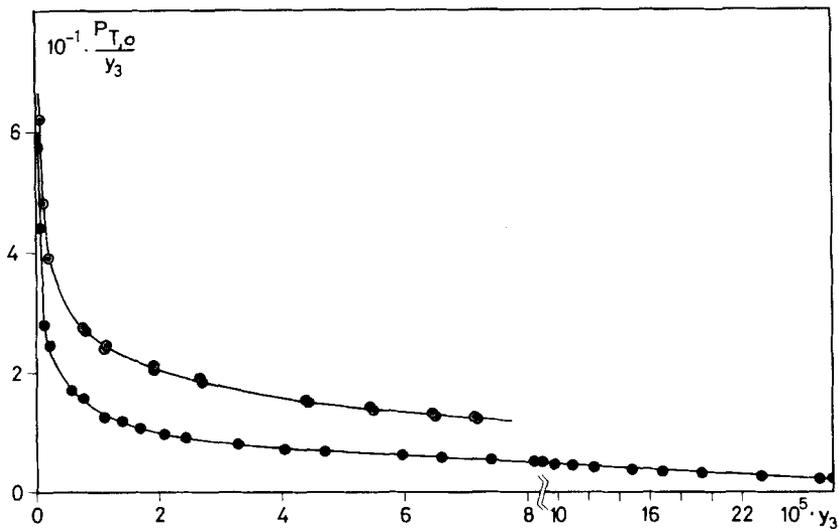


Fig. 3. Extraktion von Lithiumpikrat (●) und Kaliumpikrat (⊙) mit 1 in Methylchlorid: Auswertung nach (5.11) mit  $n=3$

Derartige Messungen können unter Umständen ausschlaggebend sein. So ist aus *Figur 1* und *2* ersichtlich, dass im System  $K^+/1$  keine Differenzierung zwischen den Annahmen  $n=1$  und  $n=2$  möglich ist, solange  $P_{T,o} \leq 3 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  ist. Die Gleichung (5.11) ist in beiden Fällen erfüllt, wobei für  $n=1$  (vgl. *Fig. 1*) eine

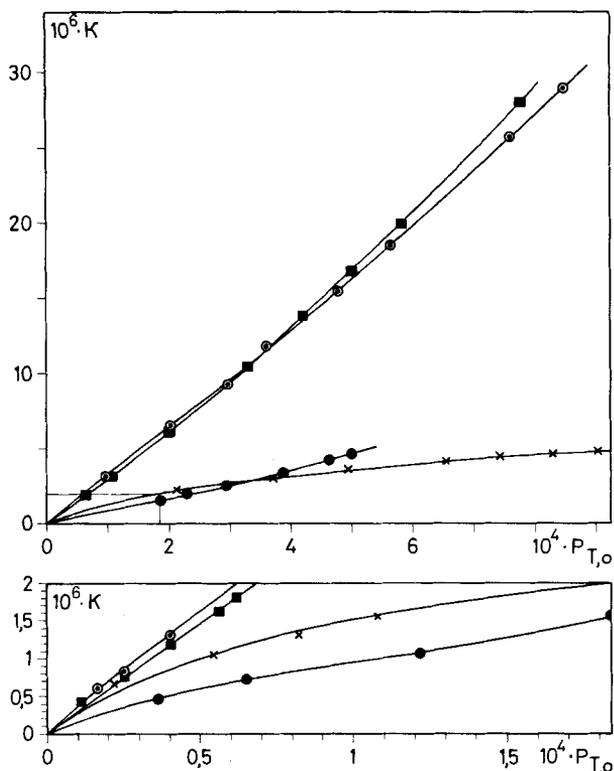
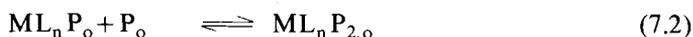
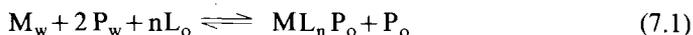


Fig. 4. Spezifische Leitfähigkeit  $\kappa$  ( $[\text{Ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}]$ ,  $24,6^\circ$ ) der Methylenechloridextrakte als Funktion von  $P_{T,o}$  [ $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ] für die Extraktionssysteme Lithiumpikrat/1 (●), Natriumpikrat/1 (■), Kaliumpikrat/1 (○) sowie Kaliumpikrat/Dibenzo-18-krone-6 (×)

extrem starke Ionenpaarbildung ( $K_A > 10^8 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) vorliegen müsste. Diese Möglichkeit wird durch die unter den gleichen Bedingungen erhaltenen konduktometrischen Daten (vgl. Fig. 4) eindeutig wiederlegt. Angesichts der analytischen Schlagkraft dieser kombinierten Untersuchungen ist es erstaunlich, dass diese in zur vorliegenden Arbeit ähnlichen Untersuchungen [5–15] [40] nicht angewendet wurden, obschon ein ähnliches Vorgehen frühzeitig beschrieben wurde (vgl. [38] und [39]). Die Zuverlässigkeit dieser Untersuchungen ergibt sich unter anderem aus der Tatsache, dass die konduktometrischen Messungen nicht im absoluten Sinn gedeutet werden müssen. Dieses Vorgehen wäre wegen verschiedener Artefakte (z. B. Viskositätsveränderung der Methylenechloridphase durch verschiedene Werte von  $L_{T,o}$ , Wassergehalt der organischen Phase) nicht vertretbar.

**7. Quantitative Interpretation der durch 1 und 2 bewirkten Extraktion von Erdalkalimetallpikraten aus Wasser in Methylenechlorid. Theorie und Anwendungsbeispiele.** - Es werden zwei Modelle untersucht. Gemäss dem Modell der Monoassoziate/Diassoziate sollen in der organischen Phase keine mit dem Pikrat anion nicht assoziierten Erdalkalimetallkomplexe  $ML_n^{2+}$  vorkommen. Demzufolge soll das

komplexierte Erdalkalimetallion als  $ML_nP^+$  (Monoassoziat) und als  $ML_nP_2$  (Diassoziat) vorliegen. In dem Modell der Ionen/Monoassoziat werden keine ungeladenen Ionenpaare  $ML_nP_2$ , sondern nur die Teilchen  $ML_n^{2+}$  sowie  $ML_nP^+$  berücksichtigt. Die in Kap. 4 eingeführten Abkürzungen und erläuterten Annahmen werden beibehalten, wobei für beide Modelle wiederum keine Annahme über die Anzahl ( $n$ ) der an der Extraktion des Erdalkalimetallpikrates beteiligten ungeladenen Liganden getroffen wird. Dem Extraktionsmodell der Monoassoziat/Diassoziat entsprechen die Gleichungen (7.1) und (7.2).



In Analogie zu (5.3) bis (5.8) lassen sich für gleiche Volumina der organischen und der wässrigen Phase die folgenden Zusammenhänge aufstellen:

$$M_{T,w} = [M]_w + [ML_nP]_o + [ML_nP_2]_o \quad (7.3)$$

$$P_{T,w} = [P]_w + [ML_nP]_o + 2 \cdot [ML_nP_2]_o + [P]_o \quad (7.4)$$

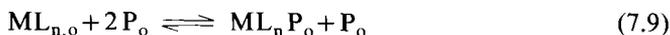
$$L_{T,o} = [L]_o + n \cdot [ML_nP]_o + n \cdot [ML_nP_2]_o \quad (7.5)$$

$$[P]_o = [ML_nP]_o \quad (7.6)$$

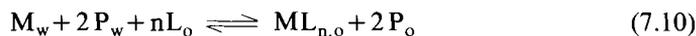
$$K_{e,n} \cdot K'_A = \frac{(ML_nP)_o \cdot (P)_o}{(M)_w \cdot (P)_w^2 \cdot (L)_o^n} = \frac{f_o^2}{f_w^3} \cdot \frac{[ML_nP]_o \cdot [P]_o}{[M]_w \cdot [P]_w^2 \cdot [L]_o^n} \quad (7.7)$$

$$K''_A = \frac{(ML_nP_2)_o}{(ML_nP)_o \cdot (P)_o} = \frac{1}{f_o^2} \cdot \frac{[ML_nP_2]_o}{[ML_nP]_o \cdot [P]_o} \quad (7.8)$$

Die durch (7.8) definierte Konstante  $K''_A$  stellt die Gleichgewichtskonstante der Diassoziationsreaktion (7.2) dar, während  $K'_A$  sich auf die in (7.9) definierte Monoassoziationsreaktion bezieht.



Die Konstante  $K_{e,n}$  besitzt die gleiche Dimension wie die entsprechende Konstante  $K_{E,n}$  für die Extraktion eines Alkalimetallpikrates und bezieht sich in Analogie zu (5.1) auf die folgende Reaktion:



Die Gleichungen (7.3) und (7.4) bzw. (7.5) stellen die Massenbilanz für das Erdalkalimetall- und das Pikration bzw. den ungeladenen Liganden L dar. Die Gleichung (7.6) entspricht der Elektroneutralitätsbedingung der Methylen-

chloridphase. Der mittlere Aktivitätskoeffizient des in der organischen bzw. wässrigen Phase vorliegenden Salzes ( $ML_n P^+ P^-$  bzw.  $M^{2+} (P^-)_2$ ) wurde mit  $f_o$  bzw.  $f_w$  bezeichnet. Der Aktivitätskoeffizient des ungeladenen Liganden L und Diassoziates  $ML_n P_2$  wurde als eins angenommen. Mit der in (7.11) in Analogie zu  $y_n$  (vgl. (5.10)) definierten Hilfsgrösse  $z_n$ ,

$$z_n = \sqrt{(M_{T,w} - 0,5 \cdot P_{T,o}) \cdot (P_{T,w} - P_{T,o})^2 (L_{T,o} - 0,5 \cdot n \cdot P_{T,o})^n} \quad (7.11)$$

resultiert aus (7.3) bis (7.8) die Beziehung (7.12):

$$\frac{P_{T,o}}{2 \cdot z_n} = \frac{f_w^{1,5}}{f_o} \cdot \sqrt{K_{e,n} \cdot K'_A + f_w^3 \cdot K_{e,n} \cdot K'_A \cdot K''_A \cdot z_n} \quad (7.12)$$

Die Ähnlichkeit der Gleichungen (5.11) und (7.12) ergibt sich aus der Tatsache, dass in beiden Fällen in der organischen Phase einfach positiv geladene Kationen betrachtet wurden. Dem Extraktionsmodell der Ionen/Monoassoziate entsprechen die durch (7.9) und (7.10) gegebenen Reaktionen. Bezeichnet man den mittleren Aktivitätskoeffizienten des in der organischen Phase vorkommenden Salzes  $ML_n^{2+} (P^-)_2$  mit  $F_o$ , so resultiert ausgehend von der Gleichgewichtskonstanten  $K_{e,n}$  bzw.  $K'_A$  der Reaktion (7.10) bzw. (7.9) mit zu (7.3) bis (7.6) analogen Beziehungen die Gleichung (7.13):

$$\left[ 0,5 \cdot P_{T,o} + 0,5 \cdot \sqrt{P_{T,o}^2 - 4 \cdot \frac{f_w^3}{f_o^2} \cdot K'_A \cdot K_{e,n} \cdot z_n^2} \right]^3 - 2 \cdot \frac{f_w^3}{F_o^3} \cdot K_{e,n} \cdot z_n^2 \quad (7.13)$$

$$= \frac{f_w^3}{f_o^2} \cdot K'_A \cdot K_{e,n} \cdot z_n^2 \left[ 0,5 \cdot P_{T,o} + 0,5 \cdot \sqrt{P_{T,o}^2 - 4 \cdot \frac{f_w^3}{f_o^2} \cdot K'_A \cdot K_{e,n} \cdot z_n^2} \right]$$

Als Beispiele für die bisherigen Ausführungen dienen die Extraktionssysteme  $Ca^{2+}/1$  und  $Sr^{2+}/1$ . Bei der entsprechenden Auswertung von (7.12) bzw. (7.13) wurde die unter den experimentellen Bedingungen gewährleistete Konstanz von  $f_w$  berücksichtigt, wobei Werte von  $f_w$  gemäss Daten in [36] benützt wurden. Der Quotient von Aktivitätskoeffizienten wurde in Analogie zur Auswertung von (5.11) als konstant angenommen.

Die in den *Figuren 5* und *6* bzw. *7* für  $n=1$  und  $2$  bzw.  $3$  gezeigten Darstellungen entsprechen der Auswertung der Extraktionsdaten dieser Systeme für das Modell der Monoassoziate/Diassoziates (vgl. (7.12)). Die derart ausgewerteten Daten gelten für die folgenden experimentellen Bedingungen (alle Konzentrationen in  $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ):

Extraktionssystem  $Ca^{2+}/1$ :

$$Ca_{T,w} = 2,2 \cdot 10^{-1}; \quad P_{T,w} = 1,2 \cdot 10^{-3}; \quad Cl_{T,w} = 4,4 \cdot 10^{-1}; \quad \text{pH} = 7,0; \quad 21,5^\circ; \quad 7,7 \cdot 10^{-5} \leq L_{T,o} \leq 6,2 \cdot 10^{-3}; \quad 2,4 \cdot 10^{-5} \leq P_{T,o} \leq 5,6 \cdot 10^{-4}.$$

Extraktionssystem  $Sr^{2+}/1$ :

$$Sr_{T,w} = 3,1 \cdot 10^{-2}; \quad P_{T,w} = 1,2 \cdot 10^{-3}; \quad Cl_{T,w} = 6,2 \cdot 10^{-2}; \quad \text{pH} = 6,5; \quad 21,5^\circ; \quad 2,2 \cdot 10^{-4} \leq L_{T,o} \leq 1,9 \cdot 10^{-2}; \quad 2,8 \cdot 10^{-5} \leq P_{T,o} \leq 9,5 \cdot 10^{-4}.$$

Die Auswertung der Beziehung (7.12) mit  $n=3$  (vgl. Fig. 7) ergibt für beide Extraktionssysteme mit zunehmendem Wert von  $z_3$  exponentiell abfallende Werte von  $P_{T,o}/2z_3$ . Somit lässt sich die dieser Auswertung zugrunde liegende Annahme über die (Metallion: Ligand)Stöchiometrie (1:3) verwerfen.

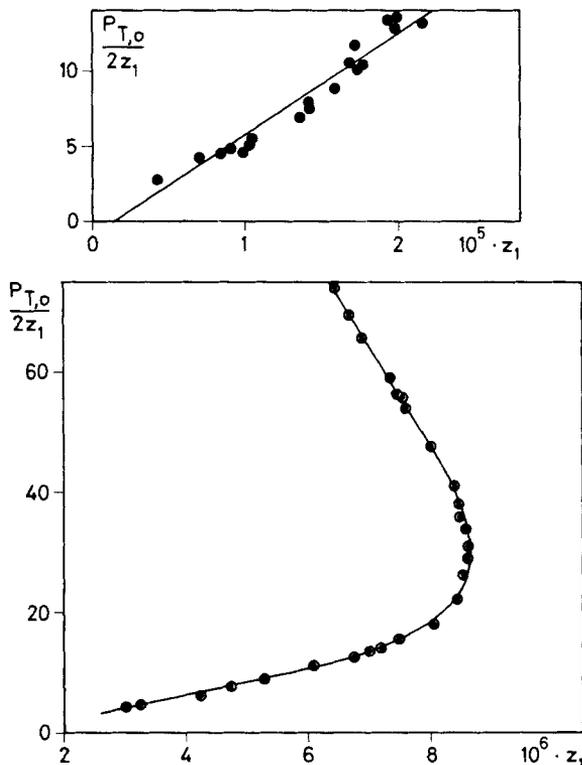


Fig. 5. Extraktion von Calciumpikrat (●) und Strontiumpikrat (○) mit **1** in Methylenechlorid: Auswertung nach (7.12) mit  $n=1$

Die Auswertung der Gleichung (7.12) mit  $n=1$  (vgl. Fig. 5) zeigt, dass dieser Fall für das Extraktionssystem  $\text{Ca}^{2+}/\mathbf{1}$  zutrifft. Da die entsprechende Gerade innerhalb der experimentellen Streuung durch den Achsenschnittpunkt verläuft, wird  $\text{Ca}^{2+}$  durch **1** als (1:1)-Komplex in Form eines Diassoziates in Methylenechlorid extrahiert ( $K_A'' \geq 2 \cdot 10^7 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1}$ ). Wie aus Figur 6 ersichtlich ist, wird  $\text{Sr}^{2+}$  durch **1** in Form eines (1:2)-Komplexes in Methylenechlorid extrahiert. Die Diassoziatbildung ( $K_A'' = 1,4 \cdot 10^4 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) ist um  $\geq 3$  Zehnerpotenzen schwächer als im Extraktionssystem  $\text{Ca}^{2+}/\mathbf{1}$ .

Die obigen Ausführungen belegten die Eignung des Extraktionsmodells der Monoassoziat/Diassoziat zur quantitativen Deutung der Extraktionsdaten von Erdalkalimetallpikraten mit ungeladenen Liganden im System Wasser/Methylenechlorid. Angesichts der mit dieser Auswertungsmethode klar erkennbaren Metall/

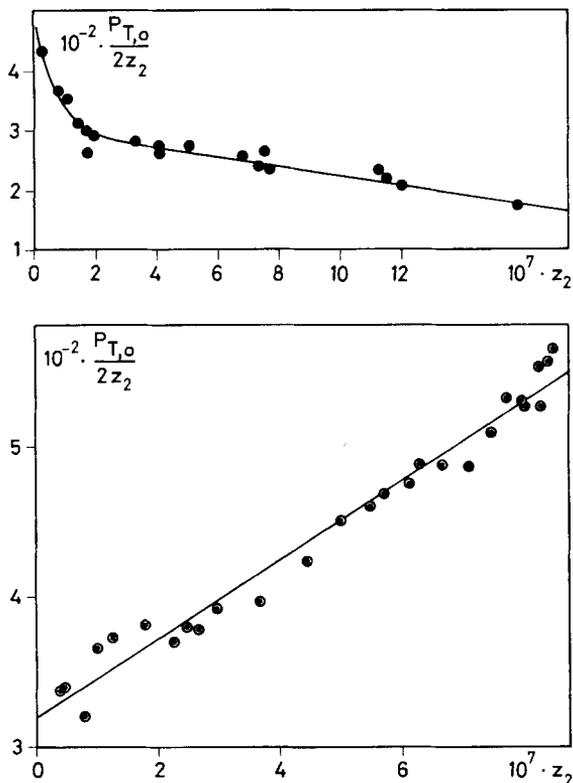


Fig. 6. Extraktion von Calcumpikrat (●) und Strontumpikrat (⊙) mit 1 in Methylenchlorid: Auswertung nach (7.12) mit  $n=2$

Ligand-Stöchiometrie wäre es naheliegend, das Versagen des Extraktionsmodells der Ionen/Monoassoziate zur Deutung der gleichen Daten zu erwarten. Dies trifft jedoch nicht zu. In der Tat eignet sich auch dieses Modell zur quantitativen Deutung der obigen Extraktionsdaten, wenn anstelle der im Extraktionsmodell der Monoassoziate/Diassoziate gültigen Stöchiometrie  $n$  ein entsprechender Wert von  $n+1$  im Extraktionsmodell der Ionen/Monoassoziate benützt wird. Dies soll am Beispiel des Extraktionssystems  $\text{Sr}^{2+}/1$  diskutiert werden. Aus (7.13) resultiert mit

$$K'_A = 0:$$

$$\log P_{T,o}^3 = \log \left( 2 \cdot \frac{f_w^3}{F_o^3} K_{e,n} \right) + \log z_n^2 \quad (7.14)$$

Wie die *Figur 8* zeigt, ist die Gleichung (7.14) mit  $n=3$  für das Extraktionssystem  $\text{Sr}^{2+}/1$  tatsächlich erfüllt. Die theoretische Steigung der Geraden beträgt 1,00, der entsprechende Wert in *Figur 8* ist 1,005. Die Extraktionssysteme  $\text{Ba}^{2+}/1$  sowie  $\text{Ca}^{2+}/2$  zeigten ein zum System  $\text{Sr}^{2+}/1$  analoges Verhalten. Da somit die Extraktionsmodelle (7.12) und (7.13) zu widersprüchlichen Aussagen über die Kom-

plexe in Methylchlorid führen (z.B. für  $\text{Sr}^{2+}/1$ :  $K'_A$  sehr gross sowie  $K''_A = 1,4 \cdot 10^4 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $n=2$  gemäss (7.12);  $K'_A \approx 0$ ,  $n=3$  gemäss (7.13)), ist es nahelegend, die bereits bei der Untersuchung der durch **1**, **2** und **3** bewirkten Extraktion von Alkalimetallpikraten in Methylchlorid mit Erfolg eingesetzte Überprüfung

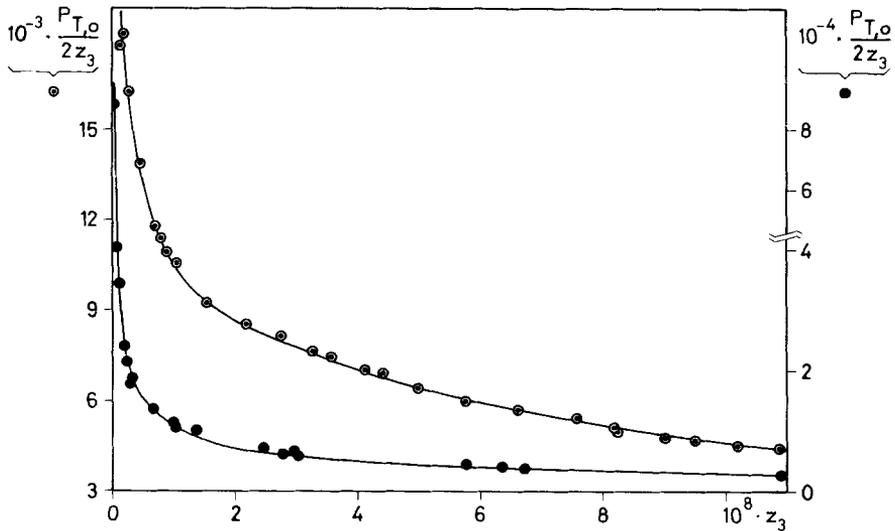


Fig. 7. Extraktion von Calciumpikrat (●) und Strontiumpikrat (○) mit **1** in Methylchlorid: Auswertung nach (7.12) mit  $n=3$

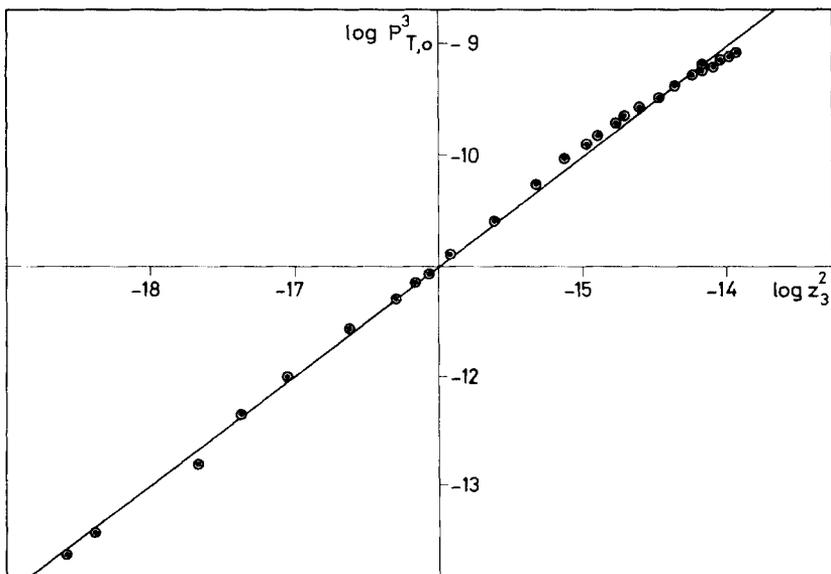


Fig. 8. Extraktion von Strontiumpikrat in Methylchlorid: Auswertung nach (7.14) mit  $n=3$  und  $K_A=0$

der elektrischen Leitfähigkeit des organischen Extraktes (vgl. Kap. 6) als zwingendes Entscheidungskriterium zu verwenden. Dieses Vorgehen wird anhand der Extraktionssysteme  $\text{Ca}^{2+}/1$ ,  $\text{Sr}^{2+}/1$  und  $\text{Ba}^{2+}/1$  erläutert. Die dem Extraktionsmodell der Monoassoziate/Diassoziante entsprechende Auswertung der Extraktionsdaten (vgl. (7.12)) setzt voraus, dass  $K'_A$  sehr gross ist. Damit resultieren (vgl. Tab. 2) Werte von  $K''_A > 2 \cdot 10^7$  ( $\text{Ca}^{2+}/1$ ),  $K''_A = 1,4 \cdot 10^4$  ( $\text{Sr}^{2+}/1$ ) sowie  $K''_A = 1,7 \cdot 10^4$  ( $\text{Ba}^{2+}/1$ ). Dagegen setzt die dem Modell der Ionen/Monoassoziate entsprechende Auswertung (vgl. (7.13)) voraus, dass  $K''_A = 0$ . Damit werden Werte von  $K'_A = 9,7 \cdot 10^2$  ( $\text{Ca}^{2+}/1$ ) sowie  $K'_A \simeq 0$  ( $\text{Sr}^{2+}/1$ ;  $\text{Ba}^{2+}/1$ ) erhalten. Beide Extraktionsmodelle lassen eine bei gleichen Werten von  $P_{T,o}$  ähnliche elektrische Leitfähigkeit der Methylenchloridextrakte der Systeme  $\text{Sr}^{2+}/1$  und  $\text{Ba}^{2+}/1$  erwarten. Gemäss den aus dem Extraktionsmodell der Ionen/Monoassoziate erhaltenen Werten von  $K'_A$  müsste die elektrische Leitfähigkeit des Systems  $\text{Ca}^{2+}/1$  bei kleinen Werten von  $P_{T,o}$  jener der Systeme  $\text{Sr}^{2+}/1$  und  $\text{Ba}^{2+}/1$  entsprechen, da unter diesen Bedingungen das Komplexsalz  $[\text{Ca}(1)]^{2+}(\text{P}^-)_2$  ebenfalls praktisch vollständig dissoziiert vorliegt. Trifft hingegen das Extraktionsmodell der Monoassoziate/Diassoziante zu, so ist selbst bei kleinen Werten von  $P_{T,o}$  eine beträchtlich geringere elektrische Leitfähigkeit im System  $\text{Ca}^{2+}/1$  zu erwarten.

Die in *Figur 9* als Funktion von  $P_{T,o}$  dargestellte spezifische Leitfähigkeit  $\kappa$  [ $\text{Ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ] der einzelnen Systeme erlaubt die Verwerfung des Extraktionsmodells der Ionen/Monoassoziate. Eine weitere Begründung der Verwerfung dieses Modells ergibt sich aus dem Vergleich von *Figur 9* mit *Figur 4*. Die Gültigkeit des Extraktionsmodells der Monoassoziate/Diassoziante scheint für die kürzlich beschriebene Extraktion von Calciumdipikrylaminat aus Wasser in Methylenchlorid mittels Dicyclohexyl-18-krone-6 ebenfalls gewährleistet [40].

**8. Datenzusammenfassung und Diskussion.** - Die in dieser Arbeit ermittelten Konstanten für die durch die ungeladenen Ionophoren 1, 2 und 3 (vgl. *Schema*) bewirkte Extraktion von Alkali- und Erdalkalimetallpikraten aus Wasser in Methylenchlorid wurden in *Tabelle 2* zusammengestellt. Dabei wurden Daten über

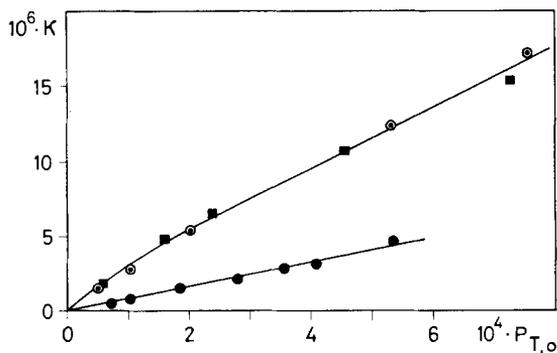


Fig. 9. Spezifische Leitfähigkeit  $\kappa$  ( $[\text{Ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}]$ ,  $24,6^\circ$ ) der Methylenchloridextrakte als Funktion von  $P_{T,o}$  [ $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ] für die Extraktionssysteme Calciumpikrat/1 (●), Strontiumpikrat/1 (○) und Bariumpikrat/1 (■)

Kronenäther und Antibiotika aus Vergleichsgründen einbezogen. Eine Fehlerangabe über die Werte der Konstanten ist wegen der komplizierten Beziehungen (5.11) und (7.12) nur schwer vorzunehmen, da die Abszissenwerte  $y_n$  und  $z_n$  fehlerbehaftet sind. Vernachlässigt man die Varianz in  $y_n$ , so resultieren Variationskoeffizienten von  $K_{E,1} \cdot K_A$  von 1,5%, 3,4%, 12,1%, 8,7%, 6,4%, 11,1%, 19,2% und 9,4% für die Extraktionssysteme  $\text{Li}^+/1$ ,  $\text{Na}^+/2$ ,  $\text{K}^+/2$ ,  $\text{Li}^+/3$ ,  $\text{Na}^+/3$ ,  $\text{K}^+/3$ ,  $\text{Rb}^+/3$  und  $\text{NH}_4^+/3$ . Für das Extraktionssystem  $\text{Na}^+/1$  bzw.  $\text{K}^+/1$  resultiert ein Variationskoeffizient von  $K_{E,2} \cdot K_A$  von 13,6% bzw. 4,6%, während bei kleinen Werten von  $P_{T,o}$  (vernachlässigbare Ionenpaarbildung) ein korrekt angegebener Variationskoeffizient von 8,2% bzw. 7,5% von  $K_{E,2}$  erhalten wurde. Unter Vernachlässigung der Varianz in  $z_n$  resultierten Variationskoeffizienten von 7,7% bzw. 5,5%, 1,6% bzw. 3,4% und 12,2% bzw. 15,4% von  $K_{e,2} \cdot K'_A$  bzw.  $K_{e,2} \cdot K'_A \cdot K''_A$  für die Extraktionssysteme  $\text{Ba}^{2+}/1$ ,  $\text{Sr}^{2+}/1$  und  $\text{Ca}^{2+}/2$ . Im System  $\text{Ca}^{2+}/1$  ergab sich ein entsprechender Variationskoeffizient von  $K_{e,n} \cdot K'_A \cdot K''_A$  von 5,6%. Um eine sinnvolle Angabe über die im Fall einer starken Ionenpaarbildung nicht bestimmbareren Grössen  $K_{E,n}$ ,  $K_A$  sowie  $K_{e,n} \cdot K'_A$  zu erhalten, wurden die obigen Variationskoeffizienten willkürlich mit dem Faktor zwei multipliziert und damit auf eine Sicherheitsschwelle von 95% bezogen (vgl. Anzahl Messpunkte in *Tab. 2*).

Es ist aus den angegebenen Konstanten ersichtlich, dass die unter Verwendung des Liganden **1** extrahierten (1:2)-Komplexe von Natrium und Kalium um *ca.* zwei Zehnerpotenzen schwächer assoziiert sind als die unter Verwendung von Kronenäthern oder von **2** und **3** extrahierten (1:1)-Komplexe. Wie die Werte von  $K''_A$  zeigen, gilt eine analoge Feststellung für die entsprechenden Erdalkalimetallkomplexe. Der Grund hierfür dürfte die gegenüber (1:1)-Komplexen grössere Raumbanspruchung der (1:2)-Komplexe in Verbindung mit dem dadurch bewirkten grösseren Abstand der Gegen-Ionen sein. In den hier untersuchten Extraktionssystemen entspricht die Kation/Ligand-Stöchiometrie jener, welche bei der entsprechenden Komplexbildung in Äthanol [24] [25] festgestellt wurde. Kationen, welche mit **1**, **2** und **3** lediglich eine (1:1)-Komplexbildung in Äthanol ergeben, werden durch diese Liganden ebenfalls als (1:1)-Komplexe extrahiert, obschon den individuellen Messbedingungen zum Teil sehr grosse Quotienten  $L_{T,o}/P_{T,o}$  (10–100) entsprachen. Mittels der durch (8.1) beschriebenen Umformung von  $K_{E,n}$  lassen sich einige aufschlussreiche Vergleiche anstellen:

$$\frac{k_{ML_n} \cdot k_P}{k_L} = \frac{K_{E,n} \cdot k_L^{n-1}}{\beta_n^w} \quad (8.1)$$

$k_{ML_n}$ ,  $k_P$ ,  $k_L$  Verteilungskoeffizient vom Kation  $ML_n$ , Pikratanion P, sowie ungeladenem Liganden L zwischen wässriger und organischer Phase;

$\beta_n^w$  Bruttostabilitätskonstante des (1:n)-Komplexes in der wässrigen Phase.

Anhand von (8.1) ergibt sich, dass im Extraktionssystem Wasser/Methylenchlorid die Verteilungskoeffizienten der (1:2)-Komplexsalze von Natrium- und Kaliumpikrat mit **1** ( $n=2$ ,  $k_L \approx 2,5 \cdot 10^{+3}$  [32],  $\beta_2^w \ll 10^{-1} \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1}$  [24] [32]) um mehr als  $10^5$  mal grösser sind als der Verteilungskoeffizient des freien Liganden **1**. Diese Eigenschaft kommt den (1:1)-Komplexsalzen von Natrium- und Kaliumpikrat mit

Tabelle 2. a) Extraktionskonstanten  $K_{E,n}$  [ $l^n \cdot mol^{-n}$ ] und Assoziationskonstanten  $K_A$  [ $l \cdot mol^{-1}$ ] der Extraktion von Alkalimetallpikraten in Methylencchlorid mit ungeladenen Liganden

Ligand	Extraktionsparameter	Li <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Rb <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Ref.
1	$K_{E,n} \cdot n^a$	$\leq 1 \cdot 10^{-5}$ ; 1	4,5;	3,5;	2		diese Arbeit <sup>d)</sup>
	$K_A$ (N) <sup>b)</sup>	$\geq 8 \cdot 10^6$ (28)	$5,6 \cdot 10^2$ (39)	$9,0 \cdot 10^2$ (37)			
	$K_{E,n} \cdot K_A$	$1,1 \cdot 10^2$	$2,5 \cdot 10^3$	$3,2 \cdot 10^3$			
2	$K_{E,n} \cdot n$		$\leq 2 \cdot 10^{-3}$ ; 1	$\leq 7 \cdot 10^{-3}$ ; 1			diese Arbeit <sup>d)</sup>
	$K_A$ (N)		$\geq 1 \cdot 10^5$ (20)	$\geq 2 \cdot 10^4$ (4)			
	$K_{E,n} \cdot K_A$		$3,5 \cdot 10^2$	$1,1 \cdot 10^2$			
3	$K_{E,n} \cdot n$	$\leq 10^{-1}$ ; 1	$\leq 5 \cdot 10^{-3}$ ; 1	$\leq 4 \cdot 10^{-3}$ 1	$\leq 2 \cdot 10^{-3}$ ; 1	$\leq 4 \cdot 10^{-4}$ ; 1	diese Arbeit <sup>d)</sup>
	$K_A$ (N)	$\geq 10^4$ (28)	$\geq 2 \cdot 10^4$ (16)	$\geq 5 \cdot 10^3$ (14)	$\geq 1 \cdot 10^4$ (16)	$\geq 6 \cdot 10^4$ (16)	
	$K_{E,n} \cdot K_A$	$1,4 \cdot 10^3$	$8,0 \cdot 10^1$	$2,3 \cdot 10^1$	$2,8 \cdot 10^1$	$2,7 \cdot 10^1$	
Dicyclohexyl-18-krone-6 (Isomergemisch)	$K_{E,n} \cdot n$		1,5; 1	$7,8 \cdot 10^1$ ; 1			[7] <sup>e)</sup>
	$K_A$ (N)		$1,0 \cdot 10^4$ (9)	$2,7 \cdot 10^4$ (26)			
	$K_{E,n} \cdot K_A$		$1,5 \cdot 10^4$	$2,1 \cdot 10^6$			
Dicyclohexyl-18-krone-6 (Isomer A) <sup>f)</sup>	$K_{E,n} \cdot n$			$1,0 \cdot 10^2$ ; 1			[7] <sup>e)</sup>
	$K_A$ (N)			$4,0 \cdot 10^4$ (5)			
	$K_{E,n} \cdot K_A$			$4,0 \cdot 10^6$			
Dicyclohexyl-18-krone-6 (Isomer B) <sup>f)</sup>	$K_{E,n} \cdot n$			$2,6 \cdot 10^1$ ; 1			[7] <sup>e)</sup>
	$K_A$ (N)			$4,2 \cdot 10^4$ (5)			
	$K_{E,n} \cdot K_A$			$1,1 \cdot 10^6$			
Dibenzo-18-krone-6	$K_{E,n} \cdot n$			3,1; 1			[7] <sup>e)</sup> , [6]
	$K_A$ (N)			$2,3 \cdot 10^5$ (9)			
	$K_{E,n} \cdot K_A$			$7,0 \cdot 10^5$			
Valinomycin	$K_{E,n} \cdot n$	$6,5 \cdot 10^{-2}$ ; 1	$1,8 \cdot 10^{-1}$ ; 1	$1,0 \cdot 10^4$ ; 1	$2,1 \cdot 10^4$ ; 1	$2,0 \cdot 10^3$ ; 1	[9] <sup>f)</sup>
	$K_A$				Grössenordnung $10^4 l \cdot mol^{-1}$ bei Verwendung von SCN <sup>-</sup>		[11]
	$K_{E,n} \cdot n$	$5 \cdot 10^{-2}$ ; 1	3,2; 1	$1,9 \cdot 10^2$ ; 1	$9,0 \cdot 10^1$ ; 1	$9,0 \cdot 10^3$ ; 1	[5], [9]
Nonactin	$K_{E,n} \cdot n$	$1,0 \cdot 10^{-1}$ ; 1	8,0; 1	$8,5 \cdot 10^2$ ; 1	$2,9 \cdot 10^2$ ; 1	$1,6 \cdot 10^4$ ; 1	[5], [6], [9]
	$K_A$ (N)	$1,5 \cdot 10^{-1}$ ; 1	$2,5 \cdot 10^1$ ; 1	$2,0 \cdot 10^3$ ; 1	$8,0 \cdot 10^2$ ; 1	$2,4 \cdot 10^4$ ; 1	[5], [9]
	$K_{E,n} \cdot K_A$	$2,3 \cdot 10^{-1}$ ; 1	$4,2 \cdot 10^1$ ; 1	$4,0 \cdot 10^5$ ; 1	$1,2 \cdot 10^3$ ; 1	$4,6 \cdot 10^4$ ; 1	[5], [9]

a) Anzahl Liganden im extrahierten Komplex.  
 b) Vgl. [7].  
 c) 25,5°.  
 d) 21,5°.  
 e) 23°.  
 f) 23°.

Tabelle 2. b) Extraktionskonstanten  $K_{e,n}$  [ $l^n \cdot mol^{-n}$ ] und Assoziationskonstanten  $K'_A, K''_A$  [ $l \cdot mol^{-1}$ ] der Extraktion von Erdalkalimetallpikraten in Methylenchlorid mit ungeladenen Liganden

Ligand	Extraktionsparameter	Ca <sup>2+</sup>	Sr <sup>2+</sup>	Ba <sup>2+</sup>	Ref.
1	$K_{e,n} \cdot K'_A; n$	$\leq 3 \cdot 10^{-1}; 1$	$1,0 \cdot 10^5; 2$	$1,1 \cdot 10^6; 2$	diese Arbeit
	$K''_A$ (N)	$\geq 2 \cdot 10^7$ (19)	$1,4 \cdot 10^4$ (27)	$1,7 \cdot 10^4$ (38)	
	$K_{e,n} \cdot K'_A \cdot K''_A$	$6,3 \cdot 10^6$	$1,4 \cdot 10^9$	$1,9 \cdot 10^{10}$	
2	$K_{e,n} \cdot K'_A; n$	$3,4 \cdot 10^7; 2$			diese Arbeit
	$K''_A$ (N)	$1,1 \cdot 10^4$ (14)			
	$K_{e,n} \cdot K'_A \cdot K''_A$	$3,7 \cdot 10^{11}$			

Tabelle 3. Extraktion von Erdalkalimetallpikraten aus Wasser in Methylenchlorid mit Hilfe der Ionophoren 1, 2 und 3

M <sup>2+</sup>	[M <sup>2+</sup> ] <sub>w</sub> <sup>a)</sup>	[1] <sub>o</sub> <sup>b)</sup> : $1,5 \cdot 10^{-3}$ Extrahiert [%] <sup>c)</sup>	[2] <sub>o</sub> : $1,5 \cdot 10^{-3}$ Extrahiert [%]	[3] <sub>o</sub> : $1,3 \cdot 10^{-3}$ Extrahiert [%]
Mg	$6,3 \cdot 10^{-4}$	$\sim 0,4^d)$	$\sim 3^d)$	$\sim 0,3^d)$
Ca	$6,5 \cdot 10^{-4}$	2	38	$\sim 1,0^d)$
Sr	$6,4 \cdot 10^{-4}$	3	15	$\sim 0,4^d)$
Ba	$6,6 \cdot 10^{-4}$	9	18	$\sim 0,7^d)$

a) Konzentration [ $mol \cdot l^{-1}$ ] des Erdalkalimetallpikrates in der wässrigen Phase (pH 6-7).

b) Konzentration [ $mol \cdot l^{-1}$ ] des Liganden in Methylenchlorid.

c) Bei Verwendung gleicher Volumina der organischen und der wässrigen Phase bedeutet 'Extrahiert %': 100 · totale Pikratkonzentration in Methylenchlorid / totale Pikratkonzentration in Wasser.

d) Angenommener Extinktionskoeffizient ( $\epsilon$ ) des Pikratsalzes in Methylenchlorid:  $1,3 \cdot 10^4$  [ $l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$ ] (beim Absorptionsmaximum). Für alle nicht mit d) bezeichneten Systeme war  $\epsilon$  bekannt (beim jeweiligen  $\lambda_{max}$ :  $1,2 \cdot 10^4 \leq \epsilon \leq 1,5 \cdot 10^4$ ).

dem Liganden Dicyclohexyl-18-krone-6 nicht zu, da für diesen Fall der gemäss (8.1) berechenbare Quotient ( $n=1$ ,  $k_L=4 \cdot 10^{+3}$  [7],  $\log \beta^y = 1,5-1,85$  bzw.  $2,02-2,18$  [41] für Na<sup>+</sup> bzw. K<sup>+</sup>) ca. 0,05 für Na<sup>+</sup> bzw. 0,7 für K<sup>+</sup> beträgt. Aus diesen Daten geht ebenfalls hervor, dass die (1:2)-Komplexe von Natrium bzw. Kalium mit 1 um den Faktor  $10^5$  bzw.  $10^4$  lipophiler sind als die entsprechenden (1:1)-Komplexe mit dem Kronenäther Dicyclohexyl-18-krone-6.

Die Selektivität eines bestimmten Liganden in der Extraktion von Alkalimetallionen (gemessen am Quotienten der Werte von  $K_{E,n} \cdot K_A$ ) übertrifft jene der entsprechenden Komplexbildung in Äthanol [24] [25] oft merklich (vgl. die Systeme Li<sup>+</sup>/3, Na<sup>+</sup>/3 sowie Na<sup>+</sup>/2, K<sup>+</sup>/2). Dieser Effekt wurde bereits früher von Dietrich [42] unterstrichen. Wie die Daten in Tabelle 3 sowie in [24] und [25] zeigen, ergeben sich im Fall von Erdalkalimetallpikraten sogar verschiedene Selektivitätssequenzen für das Verhalten eines bestimmten Liganden in Extraktions- und Komplexbildungssystemen.

Die für 3 beobachtete, durchwegs schwache und zugleich ähnliche Extraktion von Erdalkalimetallpikraten steht im Einklang mit der ebenfalls geringen und vergleichbaren Störung der verschiedenen Erdalkalitionen in der auf 3 beruhenden Flüssigmembranelektrode für Lithium [19]. Dieses Verhalten steht nicht im Einklang mit den entsprechenden Komplexbildungsdaten in Äthanol [25]. Aus

dem Verhältnis der Bildungskonstanten von  $\text{Na}^+$  und  $\text{Li}^+$  mit **3** in Äthanol (30 bzw.  $60 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $30^\circ$  [25]) wäre ein potentiometrischer Selektivitätsfaktor  $K_{\text{LiNa}}^{\text{Pot}}$  [19] von 0,5 zu erwarten [25]. Der Quotient der Extraktionsparameter  $K_{\text{E},1} \cdot K_{\text{A}}$  (vgl. *Tab. 2*) ergibt einen Wert von 0,06, der jedoch gut mit dem gemessenen Wert von  $K_{\text{LiNa}}^{\text{Pot}} = 0,05$  übereinstimmt.

Der in Flüssigmembranelektroden mit ausgeprägter Selektivität für  $\text{Ca}^{2+}$  eingesetzte Ionophor **2** [21] [22] [43] gibt entsprechend *Tabelle 3* eine Selektivitätssequenz gegenüber Erdalkalimetallionen, welche sich weitgehend mit der potentiometrischen Selektivitätsreihenfolge deckt. In der Komplexbildung in Äthanol [24] sind jedoch  $\text{Sr}^{2+}$  und  $\text{Ba}^{2+}$  die von **2** am stärksten komplexierten Erdalkalimetallionen.

Die ursprünglich [44] in Flüssigmembranelektroden mit Selektivität für  $\text{Ba}^{2+}$  eingesetzte Verbindung **1** ergibt eine mit potentiometrischen Selektivitätsfaktoren [44] [45] im Einklang stehende Extraktionsselektivität (vgl. *Tab. 3*). In der Komplexbildung in Äthanol [24] ist jedoch  $\text{Sr}^{2+}$  das von **1** bevorzugte Erdalkalimetallion.

Die Verknüpfung von Extraktionsdaten mit dem ionenselektiven Verhalten von Liganden in Flüssigmembranelektroden kann zusätzlich untermauert werden. So wurde berichtet [17] [45], dass die Erweiterung von **1** um eine Äthergruppe zu einem Liganden führt, der im Vergleich mit **1** selektivere Flüssigmembranelektroden für  $\text{Ba}^{2+}$  ergibt. Verwendet man diese Verbindung in dem oben erläuterten Extraktionsversuch (*Tab. 3*), so werden Werte von 0,5% (für  $\text{Mg}^{2+}$ ), 5% (für  $\text{Ca}^{2+}$ ), 10% (für  $\text{Sr}^{2+}$ ) und 30% (für  $\text{Ba}^{2+}$ ) erhalten. Diese Reihenfolge deckt sich mit der potentiometrischen Selektivitätssequenz [17] [45] und belegt im Vergleich mit den Daten für **1** in *Tabelle 3* die bessere Eignung dieser Verbindung für die Extraktion von Barium.

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

### Experimenteller Teil

*Substanzen.* Die Synthese von **1** und **2** bzw. **3** ist in [44] und [43] bzw. [25] beschrieben. Ferner wurden verwendet: Lithiumchlorid, Natriumchlorid, Kaliumchlorid, Rubidiumchlorid, Ammoniumchlorid, Magnesiumchlorid-hexahydrat, Calciumchlorid-dihydrat, Strontiumchlorid-hexahydrat, Bariumchlorid-dihydrat, Natriumhydroxid, Calciumhydroxid, Bariumhydroxid-octahydrat, Ammoniaklösung (*p.a.*, Merck AG, D-6100 Darmstadt), Kaliumhydroxid, Methylenchlorid, Pikrinsäure bzw. Lithiumhydroxid-monohydrat, Rubidiumhydroxid-dihydrat (*p.a.* bzw. *purum*, Fluka AG, CH-9470 Buchs), Magnesiumhydroxid (rein, Bender & Hobein AG, CH-8042 Zürich), Strontiumhydroxid (rein, Riedel-de Haën AG, D-3016 Seelze 1), doppelt quarzdestilliertes Wasser.

*Extraktionen.* Die Zubereitung der wässrigen Stammlösungen erfolgte durch Neutralisierung von Pikrinsäure ( $\text{ca. } 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) mit den entsprechenden Metallhydroxiden. Anschliessend wurde je nach Bedarf eine bestimmte Menge Metallchlorid zugegeben. Die spektrophotometrische Bestimmung der Pikratkonzentration sowie die komplexometrische Ermittlung der Erdalkalimetallionenkonzentration ergaben jeweils innerhalb 2% die aus der Zubereitung der Lösungen zu erwartenden Werte. Der pH-Wert aller wässrigen Metallpikratlösungen lag zwischen 6,7 und 9. Ein pH-Effekt auf die Extraktionsprozesse wurde erst bei wesentlich tieferen Werten festgestellt (z.B. bei  $\text{pH} \leq 4$  für **2**). Die im jeweiligen Extraktionsversuch benötigte Ligandmenge wurde auf einer Mikrowaage in kleine Aluminiumschiffchen eingewogen und in mit Glasschliffstopfen versehene Destillationssteilbrustvorlagen gegeben. Hierauf wurde das gewünschte Volumen Methylenchlorid (z.B. 5 ml) beigefügt. Es folgte sofort Zugabe des gleichen Volumens der wässrigen Metallpikratlösung. Anschliessend wurden beide Phasen

während ca. 15-20 Min. intensiv geschüttelt und hierauf ca. 45 Min. stehen gelassen. Es wurde festgestellt, dass diese Äquilibrierungsdauer vollauf genügt. In den meisten Fällen erübrigte sich das Zentrifugieren. Das Methylenchloridextrakt wurde mittels einer Tuberkulinspritze in eine Quarzglas-küvette transferiert, worauf die Aufnahme des VIS.-Spektrums erfolgte. Sämtliche Versuche erfolgten bei  $21,5^\circ \pm 0,5^\circ$ .

*VIS.-Spektren.* Sie wurden im Wellenlängenbereich 330-550 nm mit einer Registriergeschwindigkeit von  $1 \text{ nm} \cdot \text{s}^{-1}$  unter Verwendung von Quarzglasküvetten mit einem *Cary 14 Recording Spectrophotometer* (Applied Physics Co., Monrovia, California, USA) aufgenommen. Die Nulleinstellung der optischen Dichte erfolgte bei 550 nm (520 nm in [5]). Der Extinktionskoeffizient des Pikratansions in der wässrigen Phase wurde durch Titration von Pikrinsäure (ca.  $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) mit Lösungen von Alkalimetallhydroxiden bekannter Konzentration ermittelt. Es wurde ein Wert von  $1,36 \cdot 10^4 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  bei 355 nm gefunden ( $1,37 \cdot 10^4$  bzw.  $1,45 \cdot 10^4 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  bei 356 bzw. 354 nm gemäss [5] bzw. [7]), der sich im Gegensatz zu jenem der organischen Phase als unabhängig vom jeweiligen Alkali- oder Erdalkalimetallion erwies. Die Ermittlung des Extinktionskoeffizienten des extrahierten Metallpikrates erfolgte ausgehend von der optischen Dichte der Methylenchloridphase, der messbaren Pikratkonzentration in der wässrigen Phase sowie der bekannten, gesamthaft eingesetzten Pikratkonzentration. Die Reproduzierbarkeit derartiger Bestimmungen betrug 1-2%. Die konzentriertesten Methylenchlorid-extrakte wurden zudem 1:10 verdünnt. Hierbei wurde festgestellt, dass die Linearität zwischen der optischen Dichte (beim jeweiligen Absorptionsmaximum) und der gegebenen Pikratkonzentration für alle untersuchten Systeme gewährleistet war.

*Leitfähigkeitsmessungen.* Sie wurden mittels einer *Universal Bridge TF 2700* (Marconi Instruments Ltd., St. Albans, Herts., England) vorgenommen. Die Temperaturkonstanz der Extrakte wurde durch Verwendung eines *Colora-Ultrathermostaten Typ K* (Colora Messtechnik, Lorch, Württemberg, BRD) gewährleistet. Die Zellkonstante der platinieren Leitfähigkeitselektrode betrug  $0,35 \text{ cm}^{-1}$  ( $25^\circ$ ) und wurde gemäss der Vorschrift von Jones & Bradshaw [46] ermittelt (gef.  $0,350$  bzw.  $0,354 \text{ cm}^{-1}$  bei Verwendung von  $0,1$  bzw.  $0,01 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  KCl).

#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] M.M. Shemyakin, Yu. A. Ovchinnikov, V.T. Ivanov, V.K. Antonov, A.M. Shkrob, I.I. Mikhaleva, A. V. Evstratov & G.G. Malenkov, *Biochem. biophys. Res. Commun.* 29, 834 (1967).
- [2] Z. Štefanac & W. Simon, *Chimia* 20, 436 (1966); L.A.R. Pioda, A.H. Wachter, R.E. Dohner & W. Simon, *Helv.* 50, 1373 (1967).
- [3] C.J. Pedersen, *J. Amer. chem. Soc.* 89, 7017 (1967).
- [4] C.J. Pedersen, *Fed. Proc.* 27, 1305 (1968).
- [5] G. Eisenman, S. Ciani & G. Szabo, *J. Membrane Biol.* 1, 294 (1969).
- [6] G. Eisenman, S.M. Ciani & G. Szabo, *Fed. Proc.* 27, 1289 (1968).
- [7] H.K. Frensdorff, *J. Amer. chem. Soc.* 93, 4684 (1971).
- [8] B.F. Gisin & R.B. Merrifield, *J. Amer. chem. Soc.* 94, 6165 (1972).
- [9] G. Eisenman, G. Szabo, S.G.A. McLaughlin & S.M. Ciani, in 'Molecular Mechanisms of Antibiotic Action on Protein Biosynthesis and Membranes', E. Muñoz, F. García-Ferrándiz, D. Vázquez, Eds., Elsevier Scientific Publishing Co., Amsterdam, London, New York 1972.
- [10] R.W. Roeske, S. Isaac, T.E. King & L.K. Steinrauf, *Biochem. biophys. Res. Commun.* 57, 554 (1974).
- [11] D.H. Haynes & B.C. Pressman, *J. Membrane Biol.* 18, 1 (1974).
- [12] J.M. Timko, R.C. Helgeson, M. Newcomb, G.W. Gokel & D.J. Cram, *J. Amer. chem. Soc.* 96, 7097 (1974); E.P. Kyba, R.C. Helgeson, K. Madan, G.W. Gokel, T.L. Tarnowski, S.S. Moore & D.J. Cram, *J. Amer. chem. Soc.* 99, 2564 (1977); J.M. Timko, S.S. Moore, D.M. Walba, P.C. Hiberty & D.J. Cram, *J. Amer. chem. Soc.* 99, 4207 (1977); M. Newcomb, J.M. Timko, D.M. Walba & D.J. Cram, *J. Amer. chem. Soc.* 99, 6392 (1977); S.S. Moore, T.L. Tarnowski, M. Newcomb & D.J. Cram, *J. Amer. chem. Soc.* 99, 6398 (1977).
- [13] A. Sadakane, T. Iwachido & K. Toei, *Bull. chem. Soc. Japan* 48, 60 (1975).
- [14] P.R. Danesi, H. Meider-Gorican, R. Chiarizia & G. Scibona, *J. inorg. nucl. Chemistry* 37, 1479 (1975).

- [15] *I.J. Borowitz, W. Lin, T. Wun, R. Bittman, L. Weiss, V. Diakiw & G.B. Borowitz*, *Tetrahedron Letters* 1977, 1679.
- [16] *D. Ammann, E. Pretsch & W. Simon*, *Analyt. Letters* 5, 843 (1972); *idem*, *Tetrahedron Letters* 1972, 2473.
- [17] *M. Güggi*, Diss. 5866 ETH Zürich 1977; *M. Güggi, E. Pretsch & W. Simon*, *Analyt. chim. Acta* 91, 107 (1977).
- [18] *D. Ammann, E. Pretsch & W. Simon*, *Analyt. Letters* 7, 23 (1974); *M. Güggi, M. Oehme, E. Pretsch & W. Simon*, *Helv.* 58, 2417 (1976).
- [19] *M. Güggi, U. Fiedler, E. Pretsch & W. Simon*, *Analyt. Letters* 8, 857 (1975).
- [20] *E. Pretsch, D. Ammann & W. Simon*, *Research/Development* 25, 20 (1974).
- [21] *W. Simon, E. Pretsch, D. Ammann, W.E. Morf, M. Güggi, R. Bissig & M. Kessler*, *Pure appl. Chemistry* 44, 613 (1975).
- [22] *D. Ammann, R. Bissig, Z. Cimerman, U. Fiedler, M. Güggi, W.E. Morf, M. Oehme, H. Osswald, E. Pretsch & W. Simon*, in 'Ion and Enzyme Electrodes in Biology and Medicine', M. Kessler, L.C. Clark, Jr., D.W. Lübbers, I.A. Silver, W. Simon, Eds., Urban & Schwarzenberg, München, Berlin, Wien 1976.
- [23] *P.C. Meier, D. Ammann, H.F. Osswald & W. Simon*, *Med. Progr. Technol.* 5, 1 (1977).
- [24] *N.N.L. Kirsch & W. Simon*, *Helv.* 59, 357 (1976).
- [25] *N.N.L. Kirsch, R.J.J. Funck, E. Pretsch & W. Simon*, *Helv.* 60, 2326 (1977).
- [26] *H. Strehlow, W. Knoche & H. Schneider*, *Ber. Bunsenges. phys. Chem.* 77, 760 (1973).
- [27] *N. Bjerrum*, *Kgl. Danske Vidensk. Selsk.* 7, Nr. 9 (1926).
- [28] *R.M. Fuoss*, *J. Amer. chem. Soc.* 80, 5059 (1958).
- [29] *H. v. Halban & B. Szigeti*, *Helv.* 20, 746 (1937).
- [30] *S.R. Cohen*, *J. Amer. chem. Soc.* 61, 1670 (1957).
- [31] *K.H. Wong, K. Yagi & J. Smid*, *J. Membrane Biol.* 18, 379 (1974).
- [32] *N.N.L. Kirsch*, Diss. 5842 ETH Zürich 1976.
- [33] *C.W. Davies*, 'Ion Association', Butterworth & Co., London 1962.
- [34] *J. Rais, M. Pačtová-Benešová, P. Selucký & M. Kyrš*, *J. inorg. nucl. Chemistry* 35, 633 (1973).
- [35] *J. Rais*, *Coll. Czech. chem. Commun.* 36, 3253 (1971).
- [36] *H.S. Harned & B.B. Owen*, 'The Physical Chemistry of Electrolytic Solutions', Reinhold Publishing Co., New York 1943.
- [37] *S. Tribalat & M. Grall*, *C. r. hebd. Séances Acad. Sci.* 263, 399 (1966).
- [38] *T. Shedlovsky & H.H. Uhlig*, *J. gen. Physiol.* 17, 549 (1934).
- [39] *T. Shedlovsky & H.H. Uhlig*, *J. gen. Physiol.* 17, 570 (1934).
- [40] *M. Jawaid & F. Ingman*, *Talanta* 25, 91 (1978).
- [41] *H.K. Frensdorff*, *J. Amer. chem. Soc.* 93, 600 (1971).
- [42] *B. Dietrich*, Thèse Univ. Louis Pasteur de Strasbourg 1973.
- [43] *D. Ammann, R. Bissig, M. Güggi, E. Pretsch, W. Simon, I.J. Borowitz & L. Weiss*, *Helv.* 58, 1535 (1975).
- [44] *D. Ammann, E. Pretsch & W. Simon*, *Helv.* 56, 1780 (1973).
- [45] *M. Güggi*, Diss. 5866 ETH Zürich 1977.
- [46] *G. Jones & B.C. Bradshaw*, *J. Amer. chem. Soc.* 55, 1780 (1933).