

78. Kinetische Betrachtung der Verteilung von elektrisch neutralen Ionophoren zwischen einer Flüssigmembran und einer wässerigen Phase

von Urs Oesch und Wilhelm Simon

Laboratorium für Organische Chemie, Eidgenössische Technische Hochschule, Universitätstrasse 16,
CH-8092 Zürich

(23.XI.78)

Kinetic Study of the Distribution of Electrically Neutral Ionophores between a Solvent Polymeric Membrane and an Aqueous Phase

Summary

The kinetic behaviour of a series of ligands in the transfer from a solvent polymeric membrane into a stirred aqueous phase was investigated and compared with theoretical kinetic models. It was found that the transfer of ligands with low lipophilicity was controlled by the diffusion in the membrane phase, and that of ligands with high lipophilicity was controlled by the exchange reaction at the phase boundary and/or the diffusion through the unstirred *Nernst* diffusion layer. The diffusion coefficients in the membrane decrease drastically on increase of the content of the polymer in the membrane and are nearly independent of the size and lipophilicity of the ligand, whereas the overall transfer coefficient through the boundary region does not depend on the polymer content but decreases with increasing lipophilicity of the ionophore.

1. Einleitung. – Gewisse elektrisch neutrale Liganden (Ionophore, Ionen-«carrier») sind befähigt, Ionen zu komplexieren und diese durch lipophile Membranen zu transportieren [1]. Durch ihre Verwendung als ionenselektive Komponenten in Flüssigmembranelektroden haben sie unter anderem auch in der analytisch-chemischen Praxis eine zentrale Bedeutung erlangt [2–5]. Solche Elektroden dienen zur Erfassung von Ionenaktivitäten in vorwiegend wässerigen Medien. Der Ionophor befindet sich dabei als mobile Komponente in der Membran, welche im allgemeinen aus einer Polyvinylchlorid-Matrix und einem lipophilen organischen Weichmacher (Membranlösungsmittel) besteht [6] [7]. Membranen dieser Art können als homogene, flüssige Phasen betrachtet werden [8–10].

Da die Lebensdauer einer solchen Membranelektrode weitgehend vom Verbleib des Ionophors in der Elektrodenmembran abhängt, ist eine gewisse Lipophilie des Ionophors erforderlich [11]. Experimentelle Tatsachen deuten jedoch darauf hin, dass eine beliebige Erhöhung der Lipophilie von Ionophoren z. B. durch Verlänge-

rung von die Wechselwirkung mit Ionen nicht beeinflussender Alkylseitenketten kaum vorgenommen werden kann, ohne dass dabei auch ein qualitativer Verlust im elektromotorischen Verhalten miteinhergeht [12]. Da in diesen Fällen kinetische Limitierungen vermutet wurden [12], ist eine Untersuchung der Kinetik des Ligandaustausches im vorerst ionenfreien Zweiphasensystem Wasser/Membran eingeleitet worden. Die dabei gewonnenen Erkenntnisse sind grundsätzlicher Art und gelten allgemein für elektrisch neutrale Species im Zweiphasensystem Wasser/organische Phase, wobei die organische Phase von fixierter Geometrie und frei von konvektiven Strömungen sein muss.

2. Theorie. – In der Folge werden allgemein gültige mathematische Modelle entwickelt, die die Kinetik des Ligandaustausches im Zweiphasensystem Wasser/Membran für bestimmte Fälle der Begrenzung der Austauschgeschwindigkeit beschreiben. Dabei werden folgende Modellannahmen getroffen:

1) das Zweiphasensystem ist so angeordnet, dass es als lineares System beschreibbar ist, d.h., dass die Diffusionsprozesse nur entlang einer Raumkoordinate ablaufen;

2) die wässrige Phase wird gerührt: damit liegt im Bereich dieser Konvektionsströmung in jeder Zeit kein Konzentrationsgradient vor;

3) die Aktivität der betrachteten Species ist an jedem Ort genügend klein, so dass sie der Konzentration gleichgesetzt werden darf, die Kopplung durch Diffusion von Lösungsmittelmolekülen vernachlässigbar ist, als Bezugssystem für die Diffusionsvorgänge das konstante Volumen der Phase gewählt werden darf und die Diffusionskoeffizienten konzentrationsunabhängig sind.

Es finden dabei folgende Bezeichnungen Verwendung:

– Die wässrige Phase wird mit Phase 1, die Membranphase entsprechend mit Phase 2 bezeichnet;

– die Diffusionskoordinate ist x ;

– die Phasengrenzfläche befindet sich bei $x=0$. Im Bereich $-a_1 < x < 0$ sei Phase 1 und im Bereich $0 < x < a_2$ dementsprechend Phase 2.

Entsprechend des in Sensorsystemen vorliegenden Anfangszustandes befindet sich die betrachtete Species zu Versuchsbeginn mit konstanter Konzentration in der Membranphase:

$$c_2(t=0) = c_2^0$$

(1)

$$c_1(t=0) = 0$$

(2)

Daraus ergeben sich leicht erfassbare Verhältnisse.

Unter diesen Voraussetzungen können drei Teilvergänge am gesamten Prozess des Ligandaustritts zur Erreichung des Gleichgewichtszustandes geschwindigkeitsbestimmend wirken. Es sind dies (vgl. Fig. 1):

I. Diffusion in der Phase 2 (bulk diffusion, membrane diffusion [13]).

II. Durchtrittsreaktion durch die Phasengrenzfläche (interfacial diffusion [14–16]).

III. Diffusion durch die Nernstsche Grenzschicht δ der Phase 1 (film diffusion [13]).

Die Geschwindigkeit des Ligandaustausches wird durch die entsprechenden Flussgleichungen mit ihren kinetischen Koeffizienten beschrieben. Für den Fluss innerhalb der Phase 2 gilt nach dem 1. Fickschen Gesetz:

$$J_d = J(x, t) = - D_2 \frac{\partial c_2(x, t)}{\partial x} \quad (3)$$

($0 < x < a_2$, d.h. Phase 2)

Dabei bedeuten:

J_d Fluss der Species in der Membranphase [$\text{mol cm}^{-2} \text{s}^{-1}$]

D_2 Diffusionskoeffizient der Species in der Membranphase [$\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$]

$c_2(x, t)$ Konzentration der Species in der Membranphase am Ort x zur Zeit t [mol cm^{-3}].

Der Fluss durch die Phasengrenzfläche wird entsprechend einer Reaktion 1. Ordnung beschrieben [14] [16]:

$$J_g = J(0, t) = k_1 c'_1(t) - k_2 c_2(0, t) \quad (4)$$

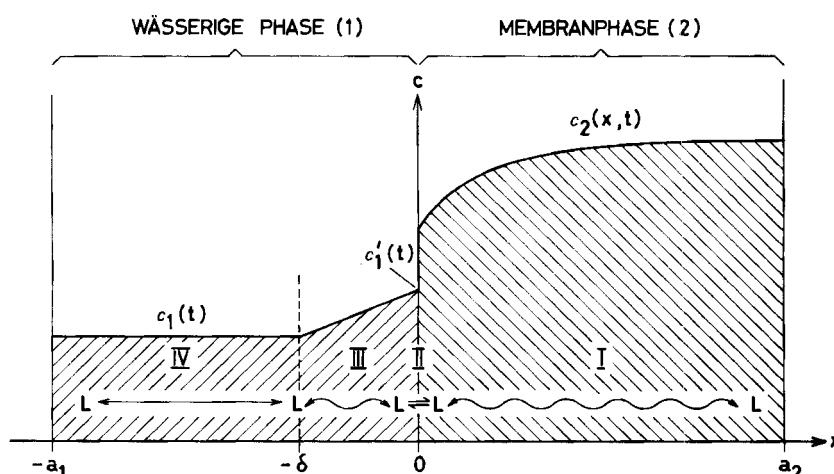
($x = 0$, d.h. Phasengrenzfläche)

Dabei bedeuten:

J_g Fluss der Species durch die Phasengrenzfläche [$\text{mol cm}^{-2} \text{s}^{-1}$]

k_1, k_2 Phasengrenzflächendurchtrittsreaktions-Geschwindigkeitskoeffizienten [cm s^{-1}] (transfer coefficients [16])

$c'_1(t)$ Konzentration der Species in der Wasserphase an der Phasengrenzfläche zur Zeit t [mol cm^{-3}] (vgl. Fig. 1).



Figur 1. Schematische Darstellung des Konzentrationsverlaufes der Species im Zweiphasensystem Wasser/Membran zur Zeit t

I: Diffusion in der Membranphase; II: Durchtrittsreaktion an der Phasengrenzfläche; III: Diffusion durch die Nernstsche Grenzschicht; IV: Konvektionsströmung in der gerührten Wasserphase

Für den Fall gleichmässiger Rührung der Phase 1 ergibt sich durch diese Konvektionsströmung eine zeitlich konstante *Nernstsche Grenzschicht* der Dicke δ [13] [17-19]. Bei gegenüber dem Volumen der beiden Phasen genügend kleinem Volumen der Grenzschicht kann die Diffusion durch diese mit guter Näherung als quasistationärer Vorgang behandelt werden [13] [20]:

$$J_\delta = J(x, t) = -D_1 \frac{c'_1(t) - c_1(t)}{\delta} \quad (5)$$

($-\delta < x < 0$, d.h. *Nernstsche Grenzschicht*)

Dabei bedeuten:

J_δ Fluss der Species durch die *Nernstsche Diffusionsgrenzschicht* [$\text{mol cm}^{-2} \text{s}^{-1}$]

D_1 Diffusionskoeffizient des Species in der Wasserphase [$\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$]

$c_1(t)$ Konzentration der Species im gerührten Teil der Wasserphase zur Zeit t [mol cm^{-3}]

δ Dicke der *Nernstschen Diffusionsgrenzschicht* [cm].

Wird dem Ligandaustritt nur durch einen der drei Teilprozesse ein bedeutender Widerstand entgegengesetzt, so können die beiden anderen Prozesse als formal im Gleichgewicht betrachtet werden. Die Gleichgewichtsbedingungen für die Teilprozesse I bis III lauten:

$$\text{I: } \frac{\partial c_2(x, t)}{\partial x} = 0 \quad (6)$$

$$\text{II: } \frac{c_2(0, t)}{c'_1(t)} = \frac{k_1}{k_2} = K \quad (7)$$

$$\text{III: } c'_1(t) = c_1(t) \quad (8)$$

Dabei bezeichnet:

K Verteilungskoeffizient der Species zwischen der Membranphase und der Wasserphase (zugrundegelegtes Konzentrationsmass: mol cm^{-3}).

Wird eine solche Geschwindigkeitsbegrenzung nur durch einen Teilprozess angenommen, so ergibt sich aus der betreffenden Flussgleichung (Gl. (3) bis (5)) und den entsprechenden Gleichgewichtsbedingungen der beiden anderen Teilprozesse (Gl. (6) bis (8)) einschliesslich Massenbilanz und Randbedingungen für die zeitabhängige Konzentration c_1 der Species im gerührten Teil der Phase 1 der drei Extremfälle [21] (vgl. auch [22]):

$$c_1(t) = c_1^{\text{eq}} \left[1 - \sum_{p=1}^{\infty} \frac{2\alpha(1+\alpha)}{(1+\alpha + \alpha^2 q_p^2)} \exp \left\{ -\frac{D_2 q_p^2}{a_2^2} t \right\} \right] \quad (9)$$

(Modell I)

$$c_1(t) = c_1^{\text{eq}} \left[1 - \exp \left\{ -\frac{(1+\alpha)}{\alpha a_2} k_2 t \right\} \right] \quad (10)$$

(Modell II)

$$c_1(t) = c_1^{\text{eq}} \left[1 - \exp \left\{ -\frac{(1+\alpha)}{\alpha a_2} \cdot \frac{D_1}{K \delta} t \right\} \right] \quad (11)$$

(Modell III)

wobei gilt:

$$c_1^{\text{eq}} = \frac{c_2^0}{K(1+a)}$$

(12)

$$a = \frac{a_1}{K a_2} = \frac{n_1^{\text{eq}}}{n_2^{\text{eq}}}$$

(13)

Für q_p sind die von Null verschiedenen positiven Lösungen der Beziehung $\tan q_p = -a$ zu setzen.
Dabei bezeichnen:

a Mengenverteilungskoeffizient zwischen Wasserphase und Membranphase (zugrundegelegtes Mengenmass: mol)

$n_1^{\text{eq}}, n_2^{\text{eq}}$ Molzahl der Species in der Wasserphase bzw. Membranphase im Gleichgewicht [mol]

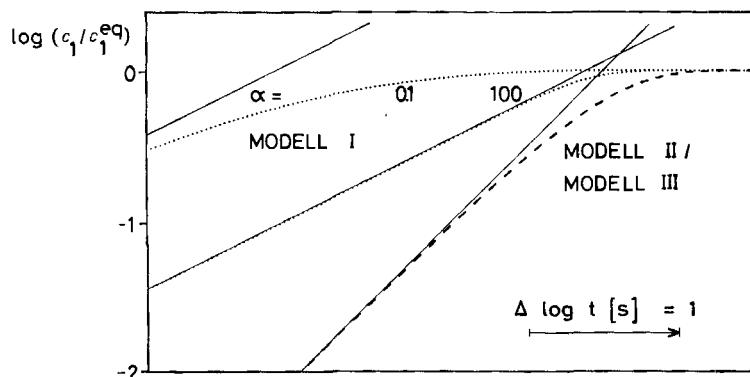
c_1^{eq} Konzentration der Species in der Wasserphase im Zeitpunkt des Gleichgewichtes [mol cm⁻³]

c_2^0 Anfangskonzentration der Species in der Membranphase [mol cm⁻³]

a_1, a_2 maximale Diffusionsstrecke in der Wasserphase bzw. Membranphase [cm]. (Es sind dies formale Parameter des linearen Zweiphasensystems, die sich aus der geometrischen Anordnung von Membran- und Wasserphase bestimmen lassen; vgl. dazu den experimentellen Teil).

Die Zeitfunktionen (9) bis (11) dieser Modelfälle unterscheiden sich einerseits in ihrer mathematischen Form und andererseits in den sie bestimmenden Systemparametern. Zur experimentellen Erkennung des geschwindigkeitsbestimmenden Teilprozesses hat sich die graphische Darstellung von $\log(c_1(t)/c_1^{\text{eq}})$ gegen $\log t$ als besonders vorteilhaft erwiesen (vgl. Fig. 2).

In dieser Darstellung, die im folgenden Austrittscharakteristik genannt wird, sind die theoretischen Zeitfunktionen im Zeitbereich, in welchem der kinetisch kontrollierte Vorgang stattfindet, in guter Näherung linear. Mit Ausnahme von a bei Modell I wird zudem die Form des Graphen nicht durch die Systemparameter beeinflusst. Diese bestimmen lediglich die relative Lage des Graphen in bezug auf die Zeitachse. Die dargelegten Zusammenhänge erlauben nicht nur, an experimentell ermittelten Austrittscharakteristiken eindeutig den geschwindigkeitsbestimmenden Teilprozess zu erkennen, sondern auch eine quantitative Bestimmung des entspre-



Figur 2. Charakteristische Formen der theoretischen Austrittscharakteristik für die drei diskutierten Modelfälle

Modell I: punktierte Linien (für zwei verschiedene Werte von a); Modell II und Modell III: gestrichelte Linie; die ausgezogenen Linien sind die Asymptoten zu den entsprechenden Funktionen

chenden kinetischen Parameters vorzunehmen. Folgende Kriterien lassen sich dabei zur Erkennung des geschwindigkeitsbestimmenden Prozesses verwenden:

1) *Steilheit der Asymptote der Austrittscharakteristik* im Zeitbereich der kinetischen Kontrolle: Sie beträgt $\frac{1}{2}$ für Modell I und 1 für die Modelle II und III.

2) *Membrandicke*: Bei Veränderung der maximalen Diffusionsstrecke a_2 (vgl. Fig. 1) in der Membran um den Faktor f und bei zugleich gleichbleibenden restlichen Systemparametern verschiebt sich die Austrittscharakteristik bei Modell I um den Betrag $+2 \log f$ in Richtung der Zeitachse. Bei Modell II und III beträgt die Verschiebung nur $+\log f$ (vgl. dazu Gl. (9) bis (11) sowie [21]).

3) *Rührgeschwindigkeit* des Wassers: Sie hat keinen Einfluss auf die Austrittscharakteristik im Falle der Modelle I und II. Bei Modell III ist mit zunehmender Rührgeschwindigkeit eine Beschleunigung der Austrittskinetik infolge verringelter Diffusionsgrenzschicht zu erwarten [13] [19].

4) *PVC-Anteil* in der Membran: Er hat keinen Einfluss auf die Austrittscharakteristik im Falle des Modells III, wenn der Verteilungskoeffizient K unabhängig vom PVC-Anteil der Membran ist [21]. Bei Modell I ist ein Einfluss anzunehmen, da durch Veränderung des PVC-Anteils eine Veränderung der Mikroviskosität und damit des Diffusionskoeffizienten zu erwarten ist. Ein Einfluss bei Modell II ist ungeklärt.

3. Resultate und Diskussion. – Für die untersuchten Membranen wurde als Membranlösungsmittel durchwegs *o*-Nitrophenyl-octyläther (*o*-NPOE) verwendet. Der PVC-Anteil w_{PVC} war variabel (vgl. Gl. (14)).

$$w_{\text{PVC}} = \frac{m_{\text{PVC}}}{m_{\text{tot}}} \quad (14)$$

Dabei bezeichnen:

w_{PVC} Massenbruch des PVC in der Membran

$m_{\text{PVC}}, m_{\text{tot}}$ Masse des PVC bzw. der Summe aller Komponenten der Membran [g].

In ausgedehnten Untersuchungen, über die im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht berichtet werden kann, ist gezeigt worden, dass der Verteilungskoeffizient K im Zweiphasensystem dieser Membranen mit Wasser im Bereich $0 < w_{\text{PVC}} \lesssim 0,7$ nicht merklich vom PVC-Anteil abhängt [21]. Es war zudem mit der getroffenen Messanordnung nicht möglich, die Rührgeschwindigkeit der wässrigen Phase derart zu verändern, dass sich hinreichend unterschiedliche Diffusionsgrenzschichten ergeben. Demnach musste eine konstante Diffusionsgrenzschicht δ angenommen werden. Damit entfällt dieses Kriterium zur Unterscheidung der Modelle II und III. Es ist daher angezeigt, zwei neue, allgemeinere kinetische Parameter einzuführen, die physikalisch die Bewegung eines Teilchens über die Phasengrenzfläche *und* die *Nernstsche Grenzschicht* hinweg beschreiben (vgl. Gl. (10) und (11)):

$$\frac{1}{k'_2} = \frac{1}{k_2} + \frac{K \delta}{D_1} \quad (15)$$

$$\frac{1}{k'_1} = \frac{1}{k_1} + \frac{\delta}{D_1} \quad (16)$$

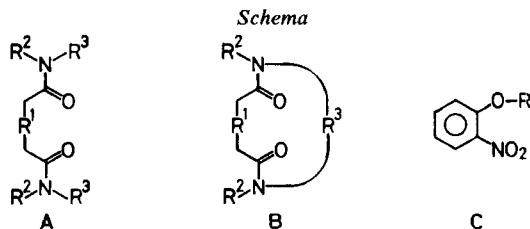
Dabei bezeichnen:

k'_1, k'_2 Eintritts- bzw. Austrittskoeffizient [cm s^{-1}] (overall transfer coefficients [14]).

Damit ergibt sich für dieses neue kombinierte Modell II/III entsprechend den Gleichungen (10) und (11) folgende Zeitfunktion:

$$c_1(t) = c_1^{\text{eq}} \left[1 - \exp \left\{ -\frac{(1+a)}{a a_2} k'_2 t \right\} \right] \quad (17)$$

(kombiniertes Modell II/III)



	Grund-gerüst	R ¹	R ²	R ³
1	A	-O(CH ₂) ₂ O-	-CH ₃	-(CH ₂) ₅ COOCH ₂ CH ₃
2	A		-CH ₃	-(CH ₂) ₅ COOCH ₂ CH ₃
3	A	-O(CH ₂) ₂ O-	-CH(CH ₃) ₂	-CH(CH ₃) ₂
4	A	-O(CH ₂) ₂ O-		-(CH ₂) ₂ O(CH ₂) ₂ -
5	A	-O-	-(CH ₂) ₂ CH ₃	-(CH ₂) ₂ CH ₃
6	A	-OCH ₂ CH(CH ₃)O-	-(CH ₂) ₂ CH ₃	-(CH ₂) ₂ CH ₃
7	A	-O(CH ₂) ₂ O-	-(CH ₂) ₂ CH ₃	-(CH ₂) ₂ CH ₃
8	A	-O(CH ₂) ₂ O(CH ₂) ₂ O-	-(CH ₂) ₂ CH ₃	-(CH ₂) ₂ CH ₃
9	A	-OCH(CH ₃)CH(CH ₃)O-	-(CH ₂) ₂ CH ₃	-(CH ₂) ₂ CH ₃
10	B	-O(CH ₂) ₂ O-	-CH ₃	-(CH ₂) ₆ -
11	B	-O(CH ₂) ₂ O-	-(CH ₂) ₅ CH ₃	-(CH ₂) ₂ -
12	A	-O(CH ₂) ₂ O-	-CH ₂ CH ₃	-CH(CH ₃)(C ₆ H ₅)
13	C	-CH ₃		
14	A	-(CH ₂) ₄ -	-(CH ₂) ₂ CH ₃	-(CH ₂) ₂ CH ₃
15	A		-(CH ₂) ₂ CH ₃	-(CH ₂) ₂ CH ₃
16	A	-O(CH ₂) ₂ O-	-(CH ₂) ₃ CH ₃	-(CH ₂) ₃ CH ₃
17	A	-O(CH ₂) ₂ O-	-CH ₃	-(CH ₂) ₆ CH ₃
18	A	-O(CH ₂) ₂ O(CH ₂) ₂ O-	-C ₆ H ₅	-C ₆ H ₅
19	C	-(CH ₂) ₂ CH ₃		
20	A	-O(CH ₂) ₃ O-	-CH ₃	-(CH ₂) ₆ CH ₃
21	A	-O(CH ₂) ₂ O-	-C ₆ H ₅	-C ₆ H ₅
22	A	-O(CH ₂) ₂ O-	-(CH ₂) ₃ CH ₃	-(CH ₂) ₄ CH ₃
23	A	-O(CH ₂) ₄ O-	-CH ₃	-(CH ₂) ₆ CH ₃
24	A	-OCH(CH ₃)CH(CH ₃)O-	-CH ₃	-(CH ₂) ₆ CH ₃
25	C	-(CH ₂) ₃ CH ₃		
26	C	-(CH ₂) ₄ CH ₃		
27	A	-O(CH ₂) ₂ O-	-(CH ₂) ₄ CH ₃	-(CH ₂) ₄ CH ₃
28	A	-(CH ₂) ₄ -	-(CH ₂) ₃ CH ₃	-(CH ₂) ₃ CH ₃
29	C	-(CH ₂) ₅ CH ₃		
30		Valinomycin		
31		2,2'-(2,5,8,11,14-pentaoxapentadecano)-9,9'-spirobifluoren		

Wie leicht aus Gleichung (15) zu sehen ist, reduziert sich die Zeitfunktion des kombinierten Modells (Gl. (17)) z. B. bei ausschliesslicher Limitierung der Austrittskinetik durch die Durchtrittsreaktion (d. h. bei relativ kleinem k_2') wieder zur Zeitfunktion des Modells der Durchtrittsreaktion (Gl. (10)). In diesem Extremfall geht k_2' in k_2 über. Entsprechendes gilt für k_1' (Gl. (16)).

Für eine Reihe von elektrisch neutralen und zum Teil ionenselektiven Verbindungen (vgl. *Schema*) wurden experimentell die Austrittscharakteristiken aus *o*-NPOE-Membranen entsprechend der im experimentellen Teil beschriebenen Messmethodik ermittelt. Die *Figuren 3a* und *3b* zeigen typische experimentelle Austrittscharakteristiken von Verbindung 3 (s. *Schema*) mit gezielt veränderten Systemparametern. Nach den in Abschnitt 2 erwähnten Kriterien ergibt sich ein eindeutiges kinetisches Verhalten entsprechend dem theoretischen Modell I. Die quantitative Auswertung durch Angleichung der theoretischen an die experimentelle Austrittscharakteristik ergibt erwartungsgemäss (vgl. oben) einen mit zunehmendem PVC-Anteil der Membran stark abnehmenden Diffusionskoeffizienten (*Fig. 3c*). Das gleiche Verhalten wie 3 zeigen die Verbindungen 1, 2 und 4-10 (s. *Schema*). Ihre experimentell ermittelten Diffusionskoeffizienten für Membranen mit $w_{PVC} \approx 0,33$ sind in *Tabelle 1* aufgeführt. In analoger Weise wird für Verbindung 21 (s. *Schema*) aufgrund der experimentellen Austrittscharakteristiken (*Fig. 4a* und *4b*) ein kinetisches Verhalten nach Modell II/III gefunden. Der dabei ermittelte kinetische Parameter k_2' zeigt keine Abhängigkeit vom PVC-Anteil der Membran (*Fig. 4c*). Gleich wie 21 verhalten sich auch die Verbindungen 17 bis 29 (s. *Schema* und *Tab. 1*). Die weder mit Modell I noch mit Modell II/III kompatible Steilheit der Austrittscharakteristik der Verbindung 21 bei $w_{PVC} = 0,66$ (vgl. *Fig. 4b*) ist durch die Interferenz der verlangsamten Diffusion in der Membranphase bedingt, da für Membranen mit hohem PVC-Anteil ein stark erniedrigter Diffusionskoeffizient zu erwarten ist (vgl. *Fig. 3c*). Dementsprechend sollte auch bei dem vorwiegend eingesetzten PVC-Anteil von $\sim 0,33$ für einen bestimmten Grössenbereich von k_2' eine kombinierte kinetische Kontrolle von Diffusion und Phasengrenzflächendurchtritt/Grenzschichtdiffusion zu beobachten sein. Experimentell wurde dies denn auch für die Liganden 11 bis 16 festgestellt. Die gleichzeitige Bestimmung der beiden kinetischen Parameter D_2 und k_2' aus solchen Austrittscharakteristiken lässt sich nur näherungsweise vornehmen (vgl. dazu [21]). Die derart abgeschätzten Werte sind ebenfalls in *Tabelle 1* aufgeführt.

Die jeweiligen Grössen von D_2 und k_2' , welche zu einer kombinierten Limitierung in der Austrittskinetik führen, können auch theoretisch hergeleitet werden [21]. Betrachtet man dazu die Teilchenflüsse durch die Phasengrenzfläche für beide Modelle im linear unbegrenzten Zweiphasensystem, so folgt für den Zeitpunkt t' , in welchem die Flüsse gleich gross sind (s. Gl. (20)).

$$J_g = - c_2^o \left\{ \frac{D_2}{\pi t'} \right\}^{1/2}$$

(Modell I)

$$J_g = - c_2^o k_2'$$

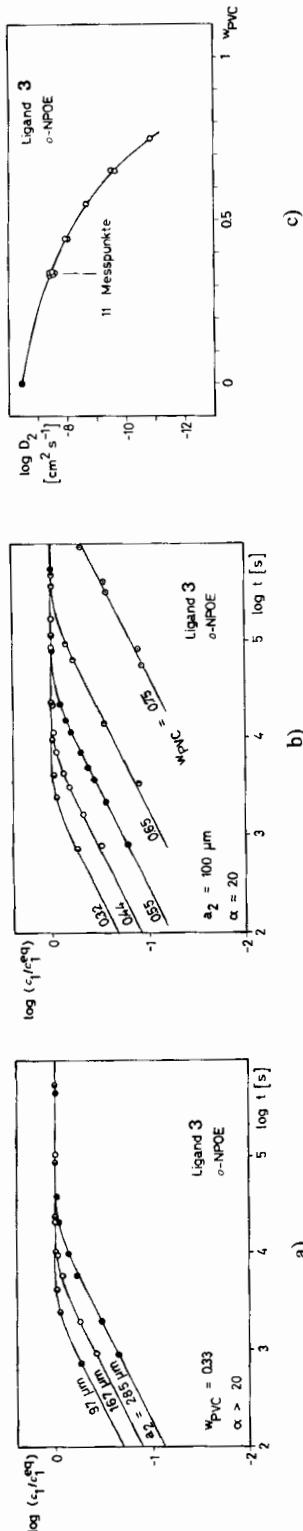
(Modell II/III)

$$t' = \frac{D_2}{\pi k_2'^2}$$

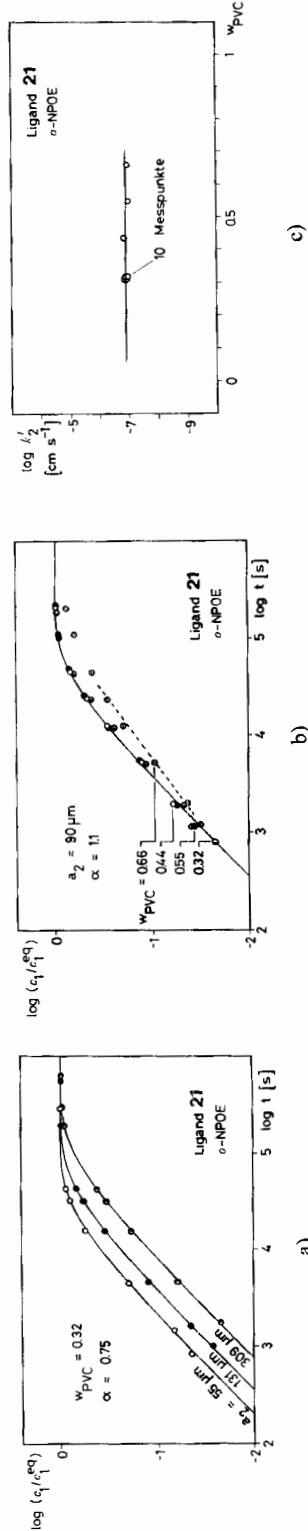
(18)

(19)

(20)



Figur 3. Experimentelles Beispiel für die Austrittskinetik eines Liganden nach Modell I
a) b) Experimentell ermittelte Austrittscharakteristiken von 3 aus *o*-NPOE-Membranen (22°). c) Abhängigkeit des aus den Austrittscharakteristiken ermittelten Diffusionskoeffizienten von 3 vom PVC-Anteil der Membran (22°). Für $w_{\text{PVC}} = 0$ wurde der Diffusionskoeffizient nach Stokes-Einstein-Stein abgeschätzt [21] [23] [24].

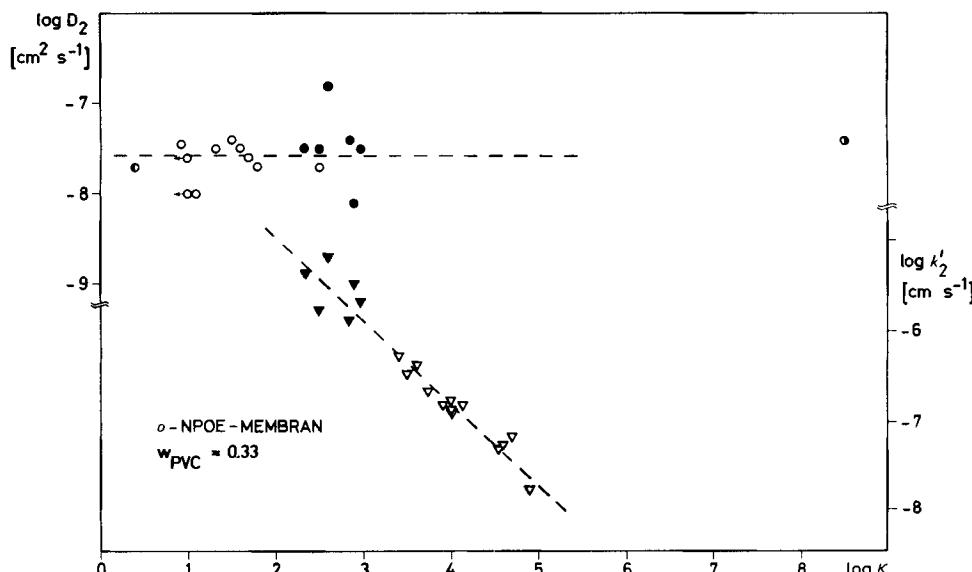


Figur 4. Experimentelles Beispiel für die Austrittskinetik eines Liganden nach Modell III/III
a) b) Experimentell ermittelte Austrittscharakteristiken von 21 aus *o*-NPOE-Membranen (22°). c) Abhängigkeit des aus den Austrittscharakteristiken ermittelten Austrittskoeffizienten k'_2 von 21 vom PVC-Anteil der Membran (22°).

Da im Fall der Diffusionskontrolle der Fluss mit zunehmender Zeit abnimmt (vgl. Gl. (18)), wird bei $t \ll t'$ immer eine Limitierung durch Phasengrenzflächen-durchtritt/Grenzschichtdiffusion vorliegen, während bei $t \gg t'$ immer die Diffusion limitierend ist. Im Falle des begrenzten Zweiphasensystems kann jedoch das Gleichgewicht erreicht werden, bevor diese Diffusionskontrolle formal eintreten kann.

Wird das kinetische Verhalten der Liganden ihren Verteilungskoeffizienten K (Gl. (7)) gegenübergestellt (Fig. 5), so zeigt sich deutlich, dass bei geringer Lipophilie des Liganden die Austrittskinetik durch die Diffusion in der Membranphase kontrolliert wird, währenddem Liganden hoher Lipophilie eine Geschwindigkeits-limitierung an der Phasengrenzfläche/Grenzschicht erfahren. Die Diffusionskoeffizienten zeigen in Übereinstimmung mit dem Gesetz von *Stokes-Einstein* [23] und *Stein* [24] keine direkte Abhängigkeit von der Lipophilie des Liganden; ihre Grösse ist jedoch durch den PVC-Anteil der Membran gegenüber dem berechneten Wert nach *Stokes-Einstein-Stein* für reines *o*-NPOE stark erniedrigt (vgl. Fig. 3c). Demgegenüber ist der Austrittskoeffizient k'_2 umgekehrt proportional dem Verteilungskoeffizienten. Für eine Austrittskinetik nach Modell III ist eine solche Korrelation auch zu erwarten, wenn die Diffusionsgrenzschicht konstant gehalten wird (vgl. Gl. (15)). Eine Limitierung durch die Phasengrenzflächendurchtrittsreaktion lässt sich damit aber dennoch nicht ausschliessen.

Anstelle des experimentell zu bestimmenden Verteilungskoeffizienten lässt sich auch der sogenannte *Hanschparameter* [26] als Lipophiliemass für die Liganden



Figur 5. Abhängigkeit der kinetischen Parameter vom Verteilungskoeffizienten des Liganden (*o*-NPOE-Membran/Wasser-Zweiphasensystem; $w_{PVC} \approx 0.33$; 22°). Runde Punkte bezeichnen eine diffusions-kontrollierte Austrittskinetik, dreieckförmige eine kinetische Kontrolle durch Phasengrenzflächen-durchtritt/Grenzschichtdiffusion. Liganden mit kombinierter Austrittskinetik sind mit schwarz ausgefüllten Punkten markiert. Die Diffusionskoeffizienten von 30 (●) und 31 (●) sind nach [8] und [25]; ihre $\log K$ -Werte wurden aus den *Hanschparametern* abgeschätzt.

Tabelle 1. Experimentell ermittelte kinetische Parameter des Ligandaustritts aus o-NPOE-Membranen ($w_{PVC} \approx 0,33$) in eine Wasserphase (22°)

Ligand	$\log P^a)$	$\log K$	$\log k_2'$ [cm s ⁻¹]	$\log k_1^b)$ [cm s ⁻¹]	$\log D_2$ [cm ² s ⁻¹]
1	0,9	< 1,0 (-/2) ^c			- 7,6 (0,9/2) ^c
2	2,0	< 1,0 (-/2)			- 8,0 (1,0/2)
3	0,7	0,92 (0,05/6)			- 7,45 (0,05/11)
4	- 3,1	1,1 (0,3/3)			- 8,0 (0,1/3)
5	1,4	1,32 (0,05/3)			- 7,5 (-/1)
6	1,8	1,5 (0,5/4)			- 7,4 (-/1)
7	1,5	1,6 (0,1/4)			- 7,5 (0,1/3)
8	1,6	1,7 (0,3/3)			- 7,6 (-/1)
9	2,1	1,8 (0,2/3)			- 7,7 (-/1)
10	- 0,5	2,5 (0,3/3)			- 7,7 (0,3/3)
11	2,5	2,3 (1,1/3)	- 5,4 (-/1) ^c	- 3,1	- 7,5 (-/1)
12	3,5	2,5 (-/1)	- 5,8 (-/1)	- 3,3	- 7,5 (-/1)
13	1,9	2,6 (0,1/12)	- 5,2 (-/4)	- 2,6	- 6,8 (-/3)
14	4,5	2,85 (0,04/9)	- 5,9 (-/15)	- 3,0	- 7,4 (-/4)
15	4,6	2,9 (0,2/2)	- 5,5 (-/3)	- 2,6	- 8,1 (-/2)
16	3,5	2,97 (0,02/13)	- 5,7 (-/4)	- 2,7	- 7,5 (-/4)
17	3,5	3,4 (0,7/2)	- 6,3 (0,3/2)	- 2,9	
18	5,7	3,5 (-/1)	- 6,5 (-/1)	- 3,0	
19	2,9	3,61 (0,02/16)	- 6,4 (0,1/4)	- 2,8	
20	4,0	3,74 (0,05/3)	- 6,7 (-/1)	- 3,0	
21	5,6	3,91 (0,01/18)	- 6,85 (0,06/10)	- 2,94	
22	4,5	4,0 (-/1)	- 6,8 (-/1)	- 2,8	
23	4,5	4,0 (0,3/3)	- 6,9 (-/1)	- 2,9	
24	3,8	4,0 (0,1/4)	- 6,9 (-/1)	- 2,9	
25	3,4	4,14 (0,02/15)	- 6,85 (0,06/4)	- 2,71	
26	3,9	4,55 (0,04/13)	- 7,35 (0,08/5)	- 2,80	
27	5,5	4,6 (0,1/6)	- 7,3 (-/1)	- 2,7	
28	6,5	4,7 (0,3/5)	- 7,2 (-/1)	- 2,5	
29	4,4	4,9 (0,2/4)	- 7,8 (-/1)	- 2,9	
30	0,4				- 7,7 ^d)
31	8,5				- 7,4 ^d)

^{a)} Sogenannter *Hansch*parameter, vgl. dazu Text.

^{b)} Berechnet nach Gleichungen (7), (15) und (16).

^{c)} Die beiden Werte bezeichnen den Vertrauensbereich (Sicherheitsgrenze: 0,05; Freiheitsgrad: n - 1) und die Anzahl Messwerte n (die Angabe eines Vertrauensbereiches für die kinetischen Parameter der Liganden 11-16 ist aufgrund ihrer Bestimmungsmethode (vgl. [21]) nicht sinnvoll).

^{d)} Werte nach [8] und [25].

verwenden. Dieser Parameter lässt sich additiv aus tabellierten Inkrementen aller Strukturelemente des Liganden errechnen [27] und entspricht formal dem Logarithmus des Verteilungskoeffizienten für ein Octanol/Wasser-Zweiphasensystem. Die Korrelation dieses Parameters mit Verteilungskoeffizienten für ein anderes Zweiphasensystem ist nach *Hansch* linear [26]. Wie aus *Tabelle 1* ersichtlich ist, besteht diese Korrelation für das hier diskutierte o-NPOE-Membran/Wasser-Zweiphasensystem mit hinreichender Genauigkeit, wobei in diesem Fall die $\log K$ -Werte in etwa dem *Hansch*parameter direkt entsprechen. Der Übergang im kinetischen Verhalten des Liganden liegt damit bei einem Wert des *Hansch*parameters von ca. 2,5 (vgl. Fig. 5). Aufgrund struktureller Parameter lassen sich damit allgemein das kinetische

Verhalten sowie die entsprechenden relevanten kinetischen Parameter für dieses System vorhersagen.

Diese hier aufgezeigten Zusammenhänge lassen sich auch auf entsprechende Flüssigmembansysteme mit anderer geometrischer Anordnung und Einsatzanwendungen, wie sie bei den eingangs erwähnten ionenselektiven Flüssigmembranelektroden vorliegen, übertragen. Dies erlaubt daher, Abschätzungen der Lebensdauer solcher Elektrodensysteme aus rein strukturellen Größen vorzunehmen, was bis anhin unmöglich war. Für eine ausführliche Beschreibung solcher Abschätzungen vgl. [28].

Experimenteller Teil

Substanzen, Reagenzien. PVC-Pulver (SDP, hochmolekular) *Lonza AG*, Visp, Schweiz; zur Herstellung der im Schema aufgeführten Verbindungen vgl. Tabelle 2; die Herstellung von *o*-NPOE erfolgte analog [40]; 13 ist im Handel erhältlich (*Fluka AG*, Buchs, Schweiz, pract.), Tetrahydrofuran (THF) *Fluka AG, puriss.*

Extinktionsmessungen. Sie erfolgten unter Beachtung der gerätespezifischen Limitierungen mit einem *Cary 14 Recording Spectrophotometer* (*Applied Physics Corporation*, Monrovia, USA) mit 10-, 1- oder 0,1-cm-Quarzküvetten. Die ermittelten Werte der molaren Extinktionskoeffizienten der untersuchten Verbindungen sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Herstellung der Membranen. Ein Gemisch von Ligand, PVC-Pulver und *o*-NPOE mit der Gesamtmasse von ca. 600 mg (Ligandmenge im allgemeinen ca. 5 Gew.-%) wurde mit ca. 6 ml frisch destilliertem THF versetzt und bis zur vollständigen Auflösung kräftig geschüttelt. Die klare, hochviskose Lösung wurde in einen auf einer Glasplatte aufliegenden, plangeschliffenen Glasring von 5 cm Durchmesser gegossen und 24 Std. stehengelassen. Dabei verdunstete das THF, und nach Abheben der Glasplatte und des Glasringes blieb eine homogene Membran von ca. 0,2 mm Dicke zurück, aus der mehrere kreisförmige Membranstücke gewünschter Größe mit einem Korkbohrer ausgestanzt wurden. Die Zusammensetzung der Membran liess sich dann aus der Einwaage errechnen. Die Herstellung von Membranen gleicher Zusammensetzung, aber verschiedener Dicke erfolgte durch die Herstellung einer Stammlösung, von der unterschiedliche Mengen in verschiedene Glasringe gegossen wurden. Für dicke Membranen erfolgte das Eingießen jedoch portionenweise (max. 6 ml), wobei dazwischen 12 Std. zur Verdunstung des THF abgewartet wurden. Eine Schichtung oder andere Inhomogenitäten in der Membran entstanden dadurch nicht.

Bestimmung der Membrandicke. Sie erfolgte über Masse und Dichte der Membran. Für die Dichte wurde die folgende experimentell ermittelte Beziehung verwendet [21]:

$$\rho_{(o\text{-NPOE-Membran})} = (1,04 + 0,35 w_{\text{PVC}}) \text{ g cm}^{-3} \quad (21)$$

Bestimmung der Verteilungskoeffizienten. Ein Membranstück von ca. 100 mg Masse und weniger als 0,2 mm Dicke wurde in 10 bis 100 ml Wasser gegeben und während 1 Woche geschüttelt. Hierauf wurde der Gehalt der Wasserphase an Ligand UV.-spektroskopisch gemessen. Aus diesem Gehalt und der mit der Membran eingebrachten Menge an Ligand liess sich der Verteilungskoeffizient errechnen.

Bestimmung der Austrittscharakteristik. Eine kreisförmige Membran (Durchmesser $2r = 16$ mm, Dicke d) wurde durch eine Teflonklammer an einem korrosionsbeständigen Stahldraht hängend in die Mitte des runden Glasgefäßes, das 100 bis 500 ml durch einen Magnetrührer (Rotationsfrequenz ca. 10 Hz) gerührtes Wasser enthielt, eingebracht. Durch die Rührung der Wasserphase wurde die Membran frei schwebend vom Wasser umspült. Die erste Wasserentnahme zur UV.-spektroskopischen Konzentrationsbestimmung des Liganden erfolgte nach ca. 10 Min. und dann periodisch bis zur Erreichung des Verteilungsgleichgewichtes. Die formalen Parameter a_1 und a_2 berechneten sich nach den Gleichungen (22) und (23).

$$a_1 = \frac{V_1}{2\pi r^2} \quad (22)$$

$$a_2 = \frac{d}{2} \quad (23)$$

Dabei bezeichnen:

V_1 Volumen der Wasserphase [cm^3]; r Radius der kreisförmigen Membran [cm]; d Dicke der Membran [cm].

Tabelle 2. Verwendete molare Extinktionskoeffizienten und Literatur zur Synthese der untersuchten Verbindungen

Teil a

Verbindung	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$ [1 mol ⁻¹ cm ⁻¹]	λ_{\max} [nm]	Synthese-Vorschrift
1	1,4 (-/1) ^{a)}	200 ^{b)}	analog [29]
2	1,4 (-1)	200 ^{b)}	[30]
3	1,51 (0,06/5)	203	analog [29]
4	1,35 (0,08/2)	205	analog [29]
5	1,59 (0,01/2)	203	[31]
6	1,5 (0,1/2)	204	[29]
7	1,64 (0,04/3)	203	[29]
8	1,57 (0,01/2)	203	[32]
9	1,5 (0,2/2)	204	[29]
10	1,53 (0,04/2)	203	[33]
11	2,0 (0,1/2)	203	[34]
12	2,8 (-/1)	200 ^{b)}	[32]
14	1,57 (0,09/6)	202	[36]
15	0,192 (0,001/3)	273	[29]
16	1,63 (0,08/3)	203	[36]
17	1,5 (-/1)	203	[33]
18	1,9 (-/1)	229	[37]
20	1,66 (0,07/2)	203	[38]
21	2,10 (0,04/4)	229	[33]
22	1,6 (-/1)	203	[39]
23	1,68 (0,02/2)	203	[32]
24	1,65 (0,06/2)	203	[35]
27	1,5 (0,1/3)	203	[39]
28	1,71 (0,04/4)	202	[36]

Teil b

Verbindung	$\Delta\varepsilon \cdot 10^{-4}$ ^{c)} [1 mol ⁻¹ cm ⁻¹]	λ_{\max} [nm]	λ_{\min} [nm]	Synthese-Vorschrift
13	1,071 (0,015/4) ^{a)}	210	247	-
19				analog [40]
25				[40]
26	1,087 (0,001/24)	212	247	analog [40]
29				analog [40]

^{a)} Die beiden Werte bezeichnen den Vertrauensbereich (Sicherheitsgrenze: 0,05; Freiheitsgrad: n - 1) und die Anzahl Messwerte n.

^{b)} Schulter.

^{c)} $\Delta\varepsilon = \varepsilon_{\lambda_{\max}} - \varepsilon_{\lambda_{\min}}$

Die Vernachlässigung der Schnittfläche der Membran als aktive Phasengrenzfläche ergibt bei einer Membrandicke von 0,2 mm einen mit der Zeit abnehmenden systematischen Fehler von 2% auf die Konzentration. Ein Einfluss des in die Wasserphase übergetretenen o-NPOE auf die gemessenen Extinktionen liess sich nicht feststellen. Dies erklärt sich aus der geringen Wasserlöslichkeit dieses Stoffes ($2 \cdot 10^{-6}$ mol l⁻¹ [21]).

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

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] Yu.A. Ovchinnikov, V.T. Ivanov & A.M. Shkrob, BBA Library 12, 'Membrane-Active Complexes', Elsevier, Amsterdam 1974.
- [2] K. Cammann, «Das Arbeiten mit ionenselektiven Elektroden», 2. Auflage, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg & New York 1977.
- [3] N. Lakshminarayanaiah, 'Membrane Electrodes', Academic Press, New York, San Francisco, London 1976.
- [4] R.P. Buck, *Analyt. Chemistry* 48, 23R (1976).
- [5] W.E. Morf & W. Simon, Ion selective electrodes based on neutral carriers, in 'Ion Selective Electrodes in Analytical Chemistry', H. Freiser (Ed.), Plenum, New York, Washington & Boston 1978, S. 211.
- [6] R. Bloch, A. Shatkay & H.A. Scroff, *Biophys. J.* 7, 865 (1967).
- [7] G.J. Moody, R.B. Oke & J.D.R. Thomas, *Analyst* 95, 910 (1970).
- [8] A.P. Thoma, A. Viviani-Nauer, S. Arvanitis, W.E. Morf & W. Simon, *Analyt. Chemistry* 49, 1567 (1977).
- [9] D. Vofsi & J. Jagur-Grodzinski, *Naturwissenschaften* 61, 25 (1974).
- [10] J. Jagur-Grodzinski, S. Marian & D. Vofsi, *Separation Science* 8, 33 (1973).
- [11] E. Pretsch, R. Büchi, D. Ammann & W. Simon, in 'Analytical Chemistry', Essays in Memory of Anders Ringbom, E. Wänninen (Ed.), Pergamon Press, Oxford & New York 1977, S. 321.
- [12] R. Bissig, U. Oesch, E. Pretsch, W.E. Morf & W. Simon, *Helv.* 61, 1531 (1978).
- [13] N. Lakshminarayanaiah, 'Transport Phenomena in Membranes', Academic Press, New York, London 1969.
- [14] J.T. Davies & E.K. Rideal, 'Interfacial Phenomena', Academic Press, New York, London 1961.
- [15] P.L. Auer & E.W. Murbach, *J. chem. Physics* 22, 1054 (1954).
- [16] E.J. Scott, L.H. Tung & H.G. Drickamer, *J. chem. Physics* 19, 1075 (1951).
- [17] W. Nernst, *Z. physik. Chem.* 47, 52 (1904).
- [18] E. Brunner, *Z. physik. Chem.* 47, 56 (1904).
- [19] W. Vielstich, *Z. Elektrochem.* 57, 646 (1953).
- [20] W. Jost, 'Diffusion in Solids, Liquids and Gases', Academic Press, New York 1952.
- [21] U. Oesch, Diss. Nr. 6249, ETH Zürich 1978.
- [22] J. Crank, 'The Mathematics of Diffusion', 2. Auflage, Clarendon Press, Oxford 1975.
- [23] A. Einstein, *Ann. d. Phys.* 17, 549 (1905).
- [24] W.D. Stein, 'The Movement of Molecules across Cell Membranes', Academic Press, New York, London 1967.
- [25] A.P. Thoma, Diss. Nr. 6062, ETH Zürich 1977.
- [26] A. Leo, C. Hansch & D. Elkins, *Chem. Rev.* 71, 525 (1971).
- [27] W.E. Morf, D. Ammann, R. Bissig, E. Pretsch & W. Simon, in 'Multidentate Macrocyclic Molecules', J.J. Christensen & R.M. Izatt (Eds.), Wiley-Interscience, New York (im Druck).
- [28] U. Oesch & W. Simon (in Vorbereitung).
- [29] D. Ammann, R. Bissig, M. Gürgi, E. Pretsch, W. Simon, I.J. Borowitz & L. Weiss, *Helv.* 58, 1535 (1975).
- [30] I.J. Borowitz, W. Lin, T.-C. Wun, R. Bittmann, L. Weiss, V. Diakiw & G.B. Borowitz, *Tetrahedron* 33, 1697 (1977).
- [31] D. Ammann, H. Osswald, E. Pretsch & W. Simon, *Helv.* (in Vorbereitung).
- [32] M. Gürgi, Diss. Nr. 5866, ETH Zürich 1977.
- [33] D. Ammann, E. Pretsch & W. Simon, *Helv.* 56, 1780 (1973).
- [34] R. Bissig, Diss. Nr. 6154, ETH Zürich 1978.
- [35] P. Grossmann, Diplomarbeit, ETH Zürich 1974.
- [36] J.K. Schneider, Diss. Nr. 6239, ETH Zürich 1978.
- [37] M. Gürgi, E. Pretsch & W. Simon, *Anal. chim. Acta* 91, 107 (1977).
- [38] N.N.L. Kirsch, R.J.J. Funk, E. Pretsch & W. Simon, *Helv.* 60, 2326 (1977).
- [39] E. Schönhauser, Diplomarbeit, ETH Zürich 1974.
- [40] 'Organic Syntheses Collect.', Vol. III, Wiley, New York, 1955, S. 140.