

20. *N,N,N',N'*-Tetrabutyl-3,6-dioxaoctan-dithioamid, Ionophor mit Selektivität für Cd^{2+}

von Jürg K. Schneider, Peter Hofstetter, Ernö Pretsch, Daniel Ammann und Wilhelm Simon

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

(11.X.79)

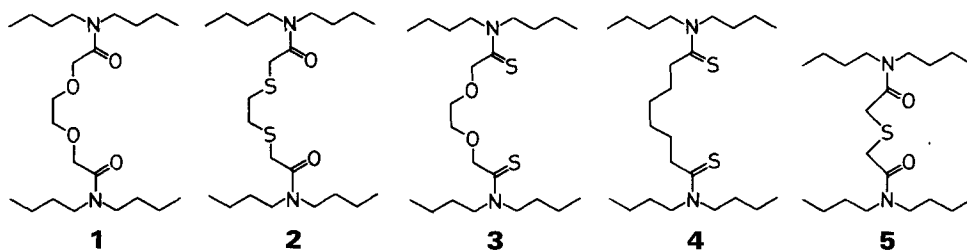
N,N,N',N'-Tetrabutyl-3,6-dioxaoctane-dithioamide, an Ionophore with Selectivity for Cd^{2+}

Summary

The dioxo-dithioamide **3** behaves as a highly selective ionophore for Cd^{2+} in solvent polymeric membranes. It induces cation-permselectivity in these membranes with a transference number of 1 for $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ - and of 2 for CdCl_2 -solutions. In the presence of a proton carrier, **3** may be used to selectively pump Cd^{2+} through membranes by coupling with a pH gradient.

Es ist verschiedentlich gezeigt worden, dass potentielle Ionophore für A-Kationen vom Typus der Kronen-Äther [1] und Kryptanden [2] nach dem Ersatz von Sauerstoff-Ligandatomen durch Schwefel erwartungsgemäss [3] zunehmend Übergangs- und B-Metallionen bevorzugen [4-7]. Da 3,6-Dioxaoctan-diamide hervorragende Ionophore für Alkali- und Erdalkalimetallionen sind [8] [9], war es naheliegend, in diesen Liganden O- durch S-Atome zu ersetzen, um dadurch zu neuartigen Ionenüberträgern zu gelangen. Dementsprechend sind die im *Schema* wiedergegebenen Verbindungen untersucht worden. An Membranen bestehend aus 1 Gew.-% Ligand, 65 Gew.-% Buttersäure-(10-hydroxy-decyl)ester (BHDE) als Membranlösungsmittel sowie 34 Gew.-% Polyvinylchlorid wurde die Ionenselektivität potentiometrisch ermittelt (Selektivitätsfaktoren $K_{\text{NM}}^{\text{Pot}}$, nach der Methode der

Schema



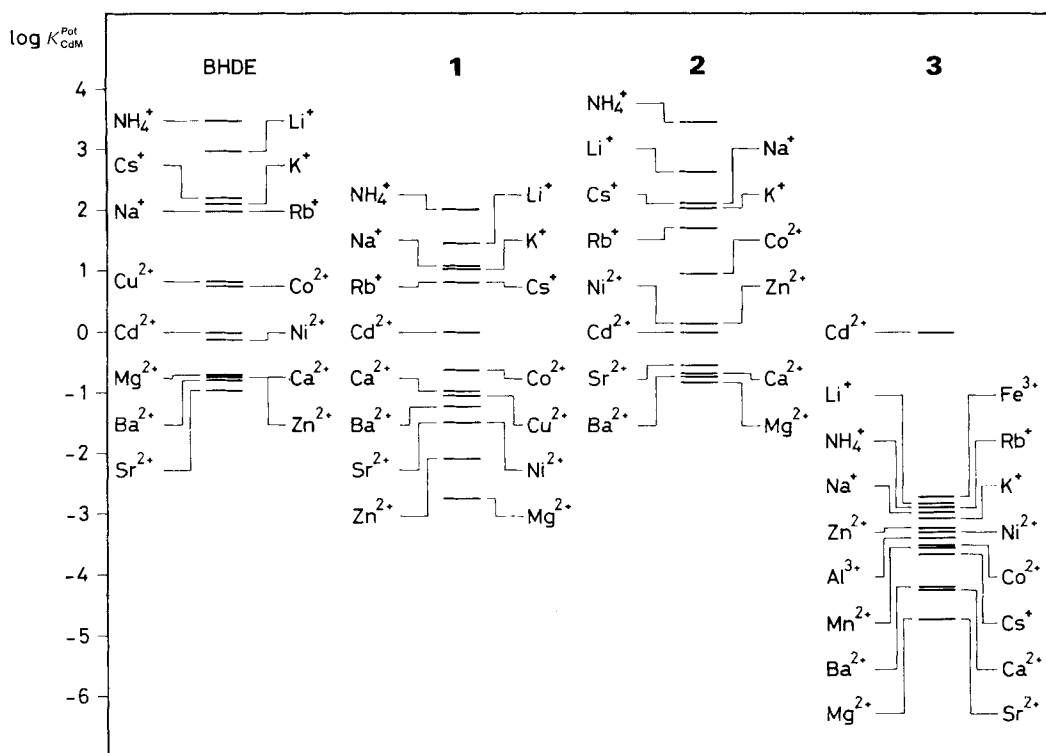


Fig. 1. Potentiometrische Selektivitätsfaktoren K_{CdM}^{Pot} von Membranelektroden in Abwesenheit von Liganden sowie mit den Liganden 1-3 als ionenselektiven Komponenten

getrennten Lösungen [10] entsprechend früheren Angaben [11]). In *Figur 1* sind die auf Cd^{2+} bezogenen Werte $\log K_{CdM}^{Pot}$ für verschiedene Ionen M und Membranen mit den Liganden 1 bis 3 zusammengestellt. Es ist daraus ersichtlich, dass 1 die Selektivität der Membran ohne Ionophor (erste Kolonne) deutlich beeinflusst. Im Gegensatz dazu induziert 2 kaum Selektivitätsveränderungen. Ähnlich verhalten sich die Liganden 4 und 5 [12]. Für 3 ergeben sich starke Selektivitätsänderungen, indem die Membran nunmehr Cd^{2+} gegenüber allen aufgeführten Ionen um einen Faktor von etwa 10^3 und mehr vorzieht. Das Verhalten von 3 als Ionophor für Cd^{2+} wird durch die in *Figur 2* wiedergegebenen Elektrodenfunktionen belegt. Für $Cd(NO_3)_2$ -Lösungen ergibt sich eine Steilheit der Elektrodenfunktion von etwa 29 mV, wie sie für doppelt geladene Ionen zu erwarten ist. Früheren theoretischen Betrachtungen [13] entsprechend können jedoch für zweiwertige Ionen auch grössere Steilheiten auftreten. So wurden für diesen Sensor in $CdCl_2$ -Lösungen Steilheiten um 59 mV festgestellt (*Fig. 2*). Offensichtlich ist in diesem Fall die in der Membran permeierende Species einfach positiv geladen. Es handelt sich vermutlich um einen $CdCl^+$ -Komplex. Für einen ähnlichen Fall vergleiche [14].

Die Kernresonanzspektren in *Figur 3* und *Figur 4* zeigen, dass sowohl $CdCl_2$ als auch $PtCl_2$ mit dem Liganden 3 in Wechselwirkung treten. Die kernresonanz-

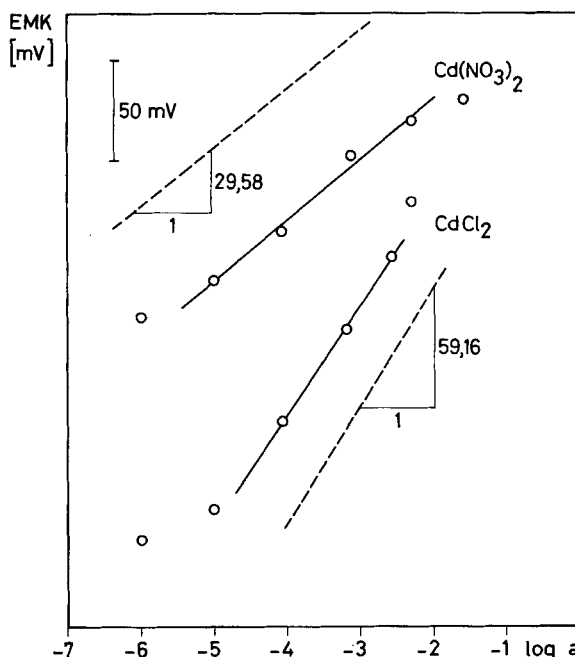


Fig. 2. Elektrodenfunktionen einer Membranelektroden-Messkette (vgl. Experimentelles) mit Ligand 3 als ionenselektiver Komponente (für die Membranzusammensetzung siehe Text)

spektroskopischen Untersuchungen weisen darauf hin, dass die Thioamid- wie auch die Ätherfunktionen an der Koordination des Zentralatoms beteiligt sind (vgl. auch [16]). Es war denn auch möglich, einen Komplex vom Typ (Ligand Cd_2Cl_4)_n zu isolieren. Die Röntgenstrukturanalyse bestätigte die Koordination von Cd^{2+} mit beiden Sauerstoff- und Schwefelligandaten von 3 (vgl. dazu Fig. 5 [17]).

Wie dies für wirksame Ionenüberträger zu fordern ist [8] [15] [18], erfolgt der Ligandaustausch für Cd^{2+} rasch (vgl. Fig. 3). In Gegenwart von PtCl_2 wird jedoch unter den gleichen Bedingungen ein in der NMR.-Zeitskala langsamer Austausch beobachtet (Fig. 4). Membranen mit 3 sprechen demnach auch nicht auf Pt^{2+} bzw. PtCl^+ an. Die in der Membranphase gebildeten Pt-Komplexe wirken als Anionenaustauscher, so dass nunmehr eine für Anionen charakteristische, negative Steilheit der Elektrodenfunktion auftritt. Ähnliches gilt für Cu^{2+} und Ag^+ .

In einer ideal kationenpermselektiven Membran müsste bei einem Elektrodialyse-Experiment der elektrische Strom ausschliesslich durch die permeierenden Kationen bzw. Komplexe dieser Kationen übernommen werden [9]. Durch Anlegen von Spannungen von 4 bzw. 7 V an die oben beschriebenen Membranen im Kontakt mit $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ - und NaNO_3 -Lösungen, werden tatsächlich Überföhrungszahlen für Cd^{2+} von $1,00 \pm 0,03$ bzw. $1,01 \pm 0,09$ gemessen. Analoge Transportexperimente mit Chlorid- statt Nitrat-Lösungen ergeben Überföhrungszahlen von $1,95 \pm 0,06$ (5 V) und $2,01 \pm 0,05$ (20 V). Dies steht in Übereinstimmung mit den gemessenen Elektrodenfunktionen, die auf einwertige permeierende Species (CdCl^+ -Komplex) hingewiesen haben.

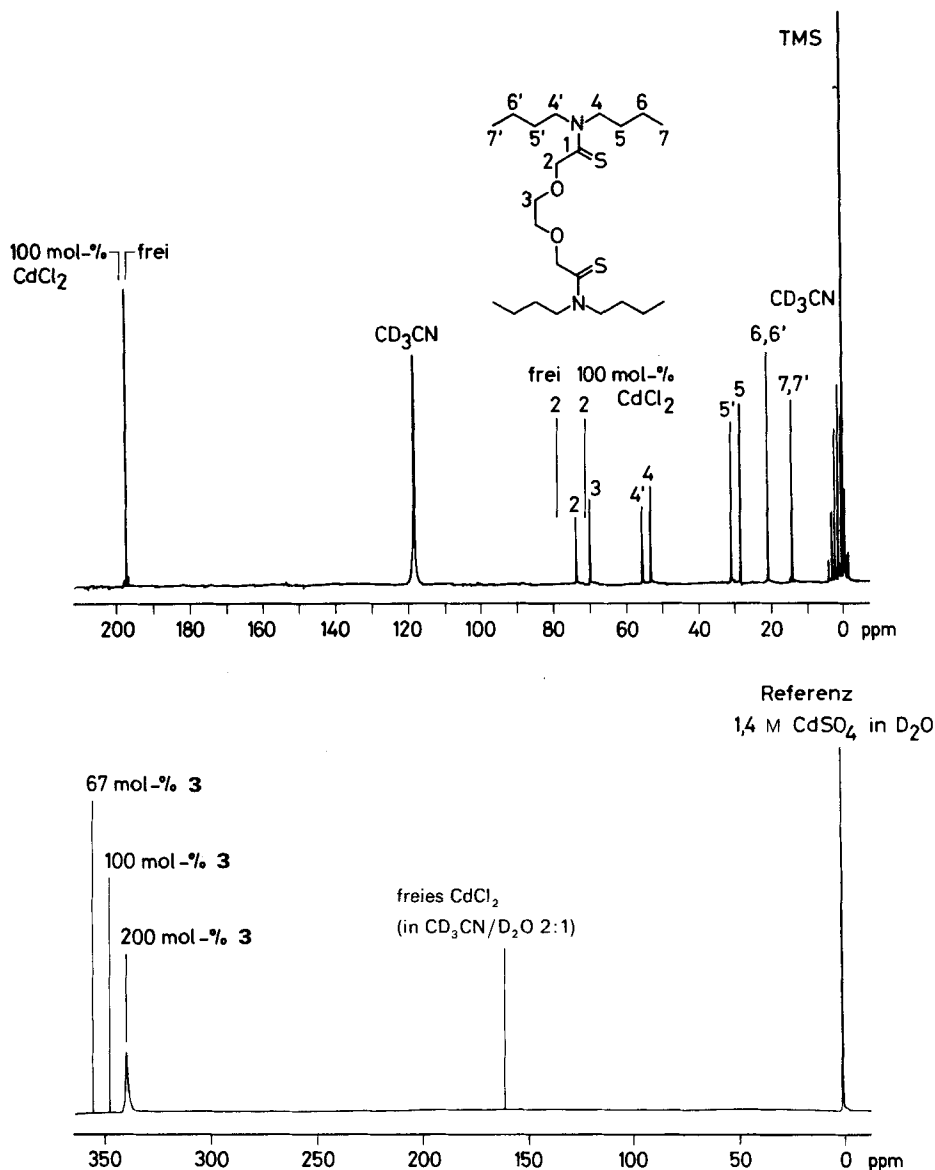


Fig. 3. Kernresonanzspektren einer Probe bestehend aus 93,2 mg ($0,023 \text{ mol l}^{-1}$) CdCl_2 und 440,0 mg ($0,407 \text{ mol l}^{-1}$) 3 in CD_3CN . Unten: ^{113}Cd -NMR.-Spektrum (19,96 MHz); oben ^{13}C -NMR. (22,63 MHz)

In Anlehnung an Arbeiten von Cussler *et al.* [19], wonach stromlose Ionen-transporte mit elektrisch geladenen Ionophoren in einem pH-Gradienten erzeugt werden, lassen sich auch mit elektrisch neutralen Ionophoren hochselektiv Kationen in Kopplung mit einem Gegendtransport von Wasserstoff-Ionen erzeugen, wenn gleichzeitig ein Protonenüberträger in die Membran eingebaut wird [20]. In Gegen-

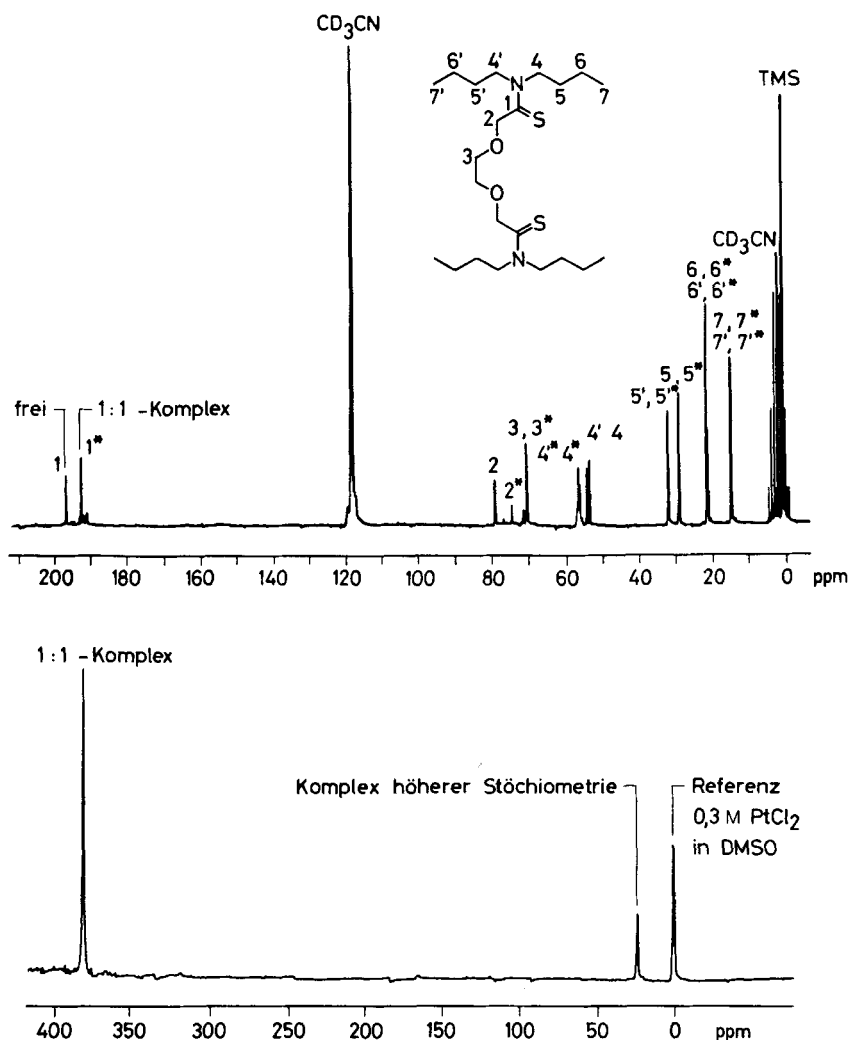
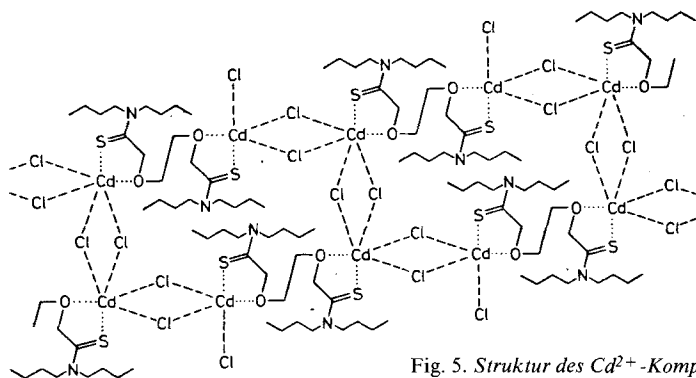


Fig. 4. Kernresonanzspektren einer Probe bestehend aus 67,6 mg ($0,102 \text{ mol l}^{-1}$) PtCl_2 und 220,0 mg ($0,203 \text{ mol l}^{-1}$) **3** in CD_3CN . Unten: ^{195}Pt -NMR.-Spektrum (19,35 MHz); oben: ^{13}C -NMR.-Spektrum (22,63 MHz); die Signale des komplexierten Liganden sind mit einem Stern bezeichnet.

wart von **3** sowie von (*m*-Chloro-*p*-octadecyloxy-phenyl)hydrazono-mesoxalonitril (Protonenüberträger OCPH [21]) lässt sich in einem pH-Gradienten tatsächlich Cd^{2+} mit Transportraten von $2,0 \cdot 10^{-11} \text{ mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ durch solche Membranen pumpen. Die vorliegenden Resultate belegen das Verhalten von **3** als Ionophor für Cd^{2+} in den untersuchten Membranen.

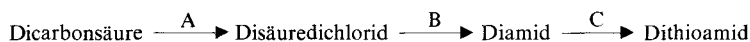
Fig. 5. Struktur des Cd^{2+} -Komplexes mit dem Ionophor 3 [17]

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

Experimenteller Teil

Allgemeines. – Membranen für die potentiometrischen Messungen. Sie enthielten Buttersäure-(10-hydroxydecyl)ester (hergestellt nach [22]) als Membranlösungsmittel (Membranzusammensetzung: siehe Text). Die Membranherstellung entspricht den Angaben in [11]. *Potentiometrische Messungen und Bestimmung der Selektivitätsfaktoren.* Sie wurden an den Messketten $\text{Hg}; \text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{KCl (ges.)}/3\text{M KCl/Messgut}/\text{Membran}/10^{-2}\text{M CdCl}_2; \text{Cd}$ (für Metallchloridlösungen) und $\text{Hg}; \text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{KCl (ges.)}/1\text{M NH}_4\text{NO}_3/\text{Messgut}/\text{Membran}/10^{-2}\text{M Cd(NO}_3)_2; \text{Cd}$ (für Metallnitratlösungen) bei 25° ausgeführt. Die Selektivitätsfaktoren wurden mittels der Methode der getrennten Lösungen [10] bestimmt. Dabei wurden jeweils 10^{-2}M Metallchloridlösungen verwendet. Bei den Potentialmessungen wurde die Änderung des Flüssigkeitspotentials zwischen Brückenelektrolyt und Messgut nach *Henderson* [23] [24] berücksichtigt. Die Berechnung der Aktivitätskoeffizienten erfolgte nach *Debye-Hückel* [25–27]. Für CdCl_2 ist diese Methode nicht anwendbar, da in der Lösung starke Assoziate vorliegen. Hier wurden veröffentlichte, experimentell ermittelte Werte [28] gegebenenfalls nach Extrapolation mit Hilfe eines Polynoms dritten Grades verwendet [12]. *NMR.-Untersuchungen.* Sämtliche Spektren wurden mit einem *Fourier-Transformations-Kernresonanzspektrometer* HFX-90/B-SC-FFT-12 der Firma *Bruker-Spectrospin* aufgenommen. Die ^{13}C -NMR-, ^{113}Cd -NMR- und ^{195}Pt -NMR.-Messungen wurden bei 22,63, 19,96 und 19,35 MHz durchgeführt. Der Durchmesser der Probenröhrchen betrug 10 mm. Als Referenz dienten für ^{13}C -NMR.-Messungen TMS (interner Standard), für ^{113}Cd -NMR.-Messungen 1,4M CdSO_4 in D_2O (externer Standard), und für ^{195}Pt -NMR.-Messungen 0,3M PtCl_2 in DMSO (externer Standard). *Transportmessungen.* Die Zelle für die Elektrodialyse-Experimente bestand aus zwei Kammern, welche durch eine Membran (Durchmesser 10 mm, Dicke ~ 0.2 mm) getrennt waren. Mittels zweier Pt-Elektroden wurde eine Spannung angelegt und der geflossene Strom wurde mit einem Mikroampèremeter (Typ 150B, *Keithley Instruments*, Cleveland, Ohio) gemessen, dessen Verstärkungsfaktor so gewählt wurde, dass das Gerät für einen Strom von $10\text{ }\mu\text{A}$ ein Signal von 100 mV abgab. Dieses Signal wurde mit einem Schreiber (*W + W Recorder* 1100) aufgezeichnet und das Strom-Zeit-Integral durch Wägen der Signalfäche bestimmt. Die Konzentrationsänderungen in der Kathodenkammer wurden mit Hilfe eines mit einer Graphitrohr-Küvette (Typ HGA 72, *Perkin-Elmer*) ausgestatteten Atomabsorptionsspektrometers (Typ 300, *Perkin-Elmer*, Überlingen) bestimmt. Die angegebenen Fehler in den Überföhrungszahlen entsprechen einer 95%-Vertrauensgrenze, wobei diese hauptsächlich aus der Ungenauigkeit in der Konzentrationsbestimmung stammen. Bei den Transportmessungen im pH-Gradienten wurde die gleiche Messzelle wie bei den Elektrodialyse-Experimenten verwendet. Die Membranen waren jedoch nur ~ 0.015 mm dick und enthielten 0,5 Gew.-% OCPH. Die beiden Lösungen im Kontakt mit der Membran hatten folgende Zusammensetzung: $10^{-2}\text{M CdCl}_2, 10^{-6}\text{M NaOH}$ (pH 7,7) und $10^{-2}\text{M NaCl}, 10^{-2}\text{M HCl}$ (pH 2,0). Die Cadmiumbestimmung erfolgte mittels Atomabsorption. *Charakterisierung der Liganden.* Die Aufnahmetechnik und die Symbolik entspricht [22].

Herstellung der Liganden 1-5. - *Allgemeine Vorschrift.* Die Liganden wurden nach folgendem Schema hergestellt:



Herstellung des Disäuredichlorids. Zu einer Lösung von 10 Tropfen *N,N*-Dimethylformamid und 1 Mol-Äquiv. Dicarbonsäure in trockenem Benzol wurden 4 Mol-Äquiv. Thionylchlorid langsam gegeben und 24 Std. bei RT. gerührt. Nach dem Abdampfen des Benzols i.V. erhielt man das Disäurechlorid.

Überführung des Disäurechlorids in das Diamid. In trockenem Benzol gelöstes Disäurechlorid (1 Mol-Äquiv.) wurde langsam zu einer Lösung des entsprechenden Amins (6 Mol-Äquiv.) in trockenem Benzol getropft. Das Gemisch wurde 24 Std. bei RT. gerührt. Danach wurde die Lösung filtriert, mehrmals mit 2*N* HCl, 0,1*N* NaHCO₃ und Wasser gewaschen, i.V. eingedampft und der Rückstand wie üblich gereinigt.

Umsetzen des Diamids zum Dithioamid. Die Lösung von 1 g Diamid (1 Mol-Äquiv.) in 2 ml Pyridin wurde portionenweise mit $\frac{1}{2}$ Mol-Äquiv. Phosphorpentasulfid unter Rühren versetzt, 24 Std. auf 90° erhitzt, danach mit 100 ml Petroläther verdünnt und mehrmals mit 2*N* HCl und Wasser gewaschen.

N,N,N',N'-Tetrabutyl-3,6-dioxaoctandiamid (1). 3,6-Dioxaoctandioyl-dichlorid wurde aus 3,6-Dioxaoctandisäure und SOCl₂ nach Verfahren A hergestellt und mit Dibutylamin nach Verfahren B zu *N,N,N',N'*-Tetrabutyl-3,6-dioxaoctandiamid (1) umgesetzt (93%). - IR. (Film): 1650. - ¹H-NMR. (CDCl₃): 0,9 (*t*, 12 H, 4 CH₃); 1,1-1,8 (br., 16 H, 4 (CH₂)₂CH₃); 3,3 (br., 8 H, 4 NCH₂); 3,75 (*s*, 4 H, OCH₂CH₂O). - MS.: 400 (29, *M*⁺), 244 (15), 214 (100), 186 (48), 156 (62), 128 (50), 100 (20), 86 (23), 57 (76), 41 (25), 29 (29).

C₂₂H₄₄N₂O₄ (400,60) Ber. C 65,96 H 11,07 N 6,99% Gef. C 65,94 H 10,98 N 6,88%

N,N,N',N'-Tetrabutyl-3,6-dithiaoctandiamid (2). Aus 3,6-Dithiaoctandioyl-dichlorid und Dibutylamin nach Verfahren B (81%). - IR. (CHCl₃): 1630. - ¹H-NMR. (CDCl₃): 0,9 (*t*, 12 H, 4 CH₃); 1,1-1,8 (br., 16 H, 4 (CH₂)₂CH₃); 2,9 (*s*, 4 H, SCH₂CH₂S); 3,25 (*t*, 8 H, 4 NCH₂); 3,3 (*s*, 4 H, 2 SCH₂CO). - MS.: 432 (2,5, *M*⁺), 262 (4), 230 (100), 203 (18), 170 (33), 156 (21), 128 (33), 114 (5), 100 (14), 86 (21), 73 (11), 57 (51), 41 (27), 29 (22).

C₂₂H₄₄N₂O₂S₂ (432,72) Ber. C 61,07 H 10,25 N 6,47% Gef. C 60,62 H 10,20 N 6,10%

N,N,N',N'-Tetrabutyl-3,6-dioxaoctandithioamid (3). Durch Umsetzung von 1 mit Phosphorpentasulfid nach Verfahren C (91%). - ¹H-NMR. (CDCl₃): 0,95 (*t*, 12 H, 4 CH₃); 1,1-2,0 (br., 16 H, 4 (CH₂)₂CH₃); 3,65 und 3,85 (2 *t*, 8 H, 4 NCH₂); 3,7 (*s*, 4 H, OCH₂CH₂O); 4,5 (*s*, 4 H, 2 OCH₂CS). - MS.: 432 (6, *M*⁺), 261 (4), 246 (4), 230 (26), 216 (4), 201 (10), 186 (21), 172 (17), 128 (25), 86 (35), 72 (84), 57 (100), 41 (52), 29 (48).

C₂₂H₄₄N₂O₂S₂ (432,72) Ber. C 61,08 H 10,25 N 6,48% Gef. C 60,92 H 10,20 N 6,44%

N,N,N',N'-Tetrabutyl-octandiamid. Octandioyl-dichlorid wurde aus Korksäure und SOCl₂ nach Methode A hergestellt und mit Dibutylamin nach Verfahren B zu *N,N,N',N'*-Tetrabutyl-octandiamid umgesetzt (89%). - IR. (Film): 1640. - ¹H-NMR. (CDCl₃): 0,95 (*t*, 12 H, 4 CH₃); 1,2-1,9 (br., 24 H, 4 (CH₂)₂CH₃ und 2 COCH₂(CH₂)₂); 2,3 (*t*, 4 H, 2 COCH₂); 3,2 und 3,3 (2 *t*, 8 H, 4 NCH₂). - MS.: 396 (12, *M*⁺), 268 (100), 226 (56), 184 (25), 156 (26), 128 (78), 86 (25), 57 (25), 41 (12), 29 (9).

C₂₄H₄₈N₂O₂ (396,66) Ber. C 72,67 H 12,20 N 7,06% Gef. C 73,24 H 12,17 N 7,17%

N,N,N',N'-Tetrabutyl-octandithioamid (4). Durch Umsetzung von *N,N,N',N'*-Tetrabutyl-octandiamid mit Phosphorpentasulfid (Methode C) und Chromatographie an einer Säule über Kieselgel mit Chloroform als Laufmittel (37%). - ¹H-NMR. (CDCl₃): 0,95 (*t*, 12 H, 4 CH₃); 1,2-2,1 (br., 24 H, 4 (CH₂)₂CH₃ und 2 CSCH₂(CH₂)₂); 2,8 (*t*, 4 H, 2 CSCH₂); 3,5 und 4,0 (2 *t*, 8 H, 4 NCH₂). - MS.: 428 (85, *M*⁺), 395 (52), 371 (100), 339 (12), 300 (36), 268 (15), 242 (78), 214 (12), 200 (15), 186 (10), 168 (16), 154 (14), 128 (14), 112 (14), 98 (17), 86 (6), 71 (8), 57 (51), 41 (41), 29 (34).

C₂₄H₄₈N₂S₂ (428,78) Ber. C 67,22 H 11,28 N 6,53% Gef. C 67,26 H 11,10 N 6,37%

N,N,N',N'-Tetrabutyl-3-thiapentandiamid (5). 3-Thiapentandioyl-dichlorid wurde aus Thiodiglykolsäure nach Methode A hergestellt und mit Dibutylamin zu N,N,N',N'-Tetrabutyl-3-thiapentandiamid umgesetzt (Methode B). Reinigung durch Chromatographie mit Essigester/Chloroform 2:1 an einer Dickschichtplatte (39%). – IR. (CCl₄): 1645. – ¹H-NMR. (CDCl₃): 0,95 (t, 12 H, 4 CH₃); 1,1–1,8 (br., 16 H, 4(CH₂)₂); 3,3 (t, 8 H, 4NCH₂); 3,5 (s, 4 H, 2SCH₂CO). – MS.: 372 (24, M⁺), 243 (13), 216 (12), 202 (9), 170 (46), 156 (47), 128 (100), 114 (13), 100 (13), 86 (44), 72 (11), 57 (71), 41 (27), 29 (27).

C₂₀H₄₀N₂O₂S (372,61) Ber. C 64,47 H 10,82 N 7,52% Gef. C 63,99 H 10,82 N 7,23%

Cd²⁺-Komplex von 3. Es wurden in je 3 ml Methanol 100 mg (0,22 mmol) 3 und 48,3 mg (0,22 mmol) CdCl₂ (CdCl₂ · 2 H₂O, purum, Fluka AG, Buchs, Schweiz) gelöst und bei RT. zusammengegeben. Der Komplex kristallisierte bei RT., Smp. 161–163°.

(C₂₂H₄₄N₂O₂S₂ · Cd₂ · Cl₄)_n Ber. C 33,06 H 5,55 N 3,50 Cl 17,74%
(n = 1: 767,34) Gef. „, 33,18 „, 5,66 „, 3,43 „, 17,58%

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] C. J. Pedersen, J. Amer. chem. Soc. 89, 2495, 7017 (1967).
- [2] B. Dietrich, J.-M. Lehn & J. P. Sauvage, Tetrahedron Letters 1969, 2885, 2889.
- [3] G. Schwarzenbach, Chimia 27, 1 (1973).
- [4] H. K. Frensdorff, J. Amer. chem. Soc. 93, 600 (1971).
- [5] J.-M. Lehn, Struct. Bonding 16, 1 (1973).
- [6] R. M. Izatt, D. J. Eatough & J. J. Christensen, Struct. Bonding 16, 161 (1973).
- [7] E. Weber & F. Vögtle, Liebigs Ann. Chem. 1976, 891.
- [8] W. E. Morf, D. Ammann, R. Bissig, E. Pretsch & W. Simon, in 'Progress in Macrocyclic Chemistry' (R. M. Izatt & J. J. Christensen (Eds.)), Vol. 1, Wiley-Interscience, New York 1979, S. 1.
- [9] W. E. Morf, P. Wuhrmann & W. Simon, Analyt. Chemistry 48, 1031 (1976).
- [10] G. G. Guilbault, R. A. Durst, M. S. Frant, H. Freiser, E. H. Hansen, T. S. Light, E. Pungor, G. Rechnitz, N. M. Rice, T. J. Rohm, W. Simon & J. D. R. Thomas, Pure appl. Chemistry 48, 127 (1976).
- [11] R. Bissig, E. Pretsch, W. E. Morf & W. Simon, Helv. 61, 1520 (1978).
- [12] J. K. Schneider, Diss. ETH Zürich Nr. 6239, 1978.
- [13] W. E. Morf & W. Simon, in 'Ion-Selective Electrodes in Analytical Chemistry' (H. Freiser (Ed.)), Plenum, New York 1978, S. 211.
- [14] J. Šenkyr, D. Ammann, P. C. Meier, W. E. Morf, E. Pretsch & W. Simon, Analyt. Chemistry 51, 786 (1979).
- [15] 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.
- [16] P. Hofstetter, J. K. Schneider, E. Pretsch & W. Simon, in Vorbereitung.
- [17] H. Sauter & M. Dobler, in Vorbereitung.
- [18] H. Diebler, M. Eigen, G. Ilgenfritz, G. Maass & R. Winkler, Pure appl. Chemistry 20, 93 (1969).
- [19] E. L. Cussler, D. F. Evans & M. A. Matesich, Science 172, 377 (1971).
- [20] W. E. Morf, S. Arvanitis & W. Simon, Chimia 33, 452 (1979).
- [21] O. H. LeBlanc, jr., J. F. Brown, jr., J. F. Klebe, L. W. Niedrach, G. M. J. Slusarczuk & W. H. Stoddard, jr., J. appl. Physiology 40, 644 (1976).
- [22] D. Erne, W. E. Morf, S. Arvanitis, Z. Cimerman, D. Ammann & W. Simon, Helv. 62, 994 (1979).
- [23] P. Henderson, Z. phys. Chem. 63, 325 (1908).
- [24] R. Gaboriaud, J. Chim. phys. 72, 347 (1975).
- [25] R. G. Bates & M. Alfenaar, in 'Ion-Selective Electrodes' (R. A. Durst (Ed.)), Nat. Bur. of Standards Spec. Publ. 314, Washington 1969.
- [26] M. S. Mohan & R. G. Bates, Clin. Chemistry 21, 864 (1975).
- [27] P. C. Meier, D. Ammann, W. E. Morf & W. Simon, in 'Medical and Biological Applications of Electrochemical Devices' (J. Koryta (Ed.)), J. Wiley & Sons, Ltd., Chichester 1979, im Druck.
- [28] D. Dobos, in 'Electrochemical Data', Elsevier, Amsterdam 1975.