

## Kurze Mitteilungen

Bis am 20. des Monats bei der Redaktion eingehende Kurze Mitteilungen werden in der Regel am 15. des folgenden Monats veröffentlicht. Es werden auch Manuskripte aus dem Ausland angenommen

# Antibiotika-Membranelektroden zur selektiven Erfassung von Kaliumionenaktivitäten\*

### Summary

A potassium selective membrane electrode using the antibiotic nonactin as membrane component showing a selectivity of potassium over sodium of approximately 100 is described.

Gewisse Antibiotika zeigen eine ausgeprägte Ionenspezifität, die auf einer Komplexbildung dieser Verbindungen mit Kationen beruht<sup>1, 2, 3</sup>. Die Makrotetrolide Nonactin und Monactin<sup>4</sup> sowie das Cyclododecadepsi-peptid Valinomycin<sup>5</sup> komplexieren bevorzugt mit Kaliumionen<sup>1, 2</sup>. So liegen die Komplexbildungskonstanten in Methanol für Kaliumionen um einen Faktor 38, 230 bzw. > 650 über den entsprechenden Konstanten der Natriumionen für Nonactin, Monactin bzw. Valinomycin. Aufgrund dieser Tatsachen und früheren elektromotorischen Untersuchungen eignen sich derartige Verbindungen für Membranelektroden zur Erfassung von Kalium- in Gegenwart von Natriumionen<sup>1</sup>. Ergebnisse von EMK-Messungen an der Meßkette

Ag; AgCl, LiCl 0,1M (pH = 8) || Antibiotikum in Nujol-Oktanol-2 || Meßgut | 0,1 M NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> | KCl ges., Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>; Hg (1)

sind für Nonactin in Abb. 1 wiedergegeben. Die Membran bestand aus einer Suspension von 25% Nonactin in Nujol (2 Teile)/Oktanol-2 (1 Teil), die auf ein Millipore-Filter\*\* aufgebracht wurde. Aus der Abbildung ist ersichtlich, daß im Kaliumionenaktivitätsbereich 10<sup>-4</sup>M bis 10<sup>-3</sup>M eine theoretische Elektrodenfunktion vorliegt

\* Eingegangen am 20. Januar 1969.

\*\* Typ MF der Firma Millipore Filter Corp., Bedford (Mass., USA).

<sup>1</sup> Z. ŠTEFANAC und W. SIMON, *Chimia* 20 (1966) 436; *Microchem. J.* 12 (1967) 125.

<sup>2</sup> LAVINIA A. R. PIODA, H. A. WACHTER, R. E. DOHNER und W. SIMON, *Helv. Chim. Acta* 50 (1967) 1373. H.-K. WIPF, LAVINIA A. R. PIODA, Z. ŠTEFANAC und W. SIMON, *Helv. Chim. Acta* 51 (1968) 377.

<sup>3</sup> LAVINIA A. R. PIODA, H.-K. WIPF und W. SIMON, *Chimia* 22 (1968) 189.

<sup>4</sup> R. CORBAZ, L. EPTLINGER, E. GÄUMANN, W. KELLER-SCHIERLEIN, F. KRADOLFER, L. KNEIPP, V. PRELOG und H. ZÄHNER, *Helv. Chim. Acta* 38 (1955) 1445. J. BECK, H. GERLACH, V. PRELOG und W. VOSER, *Helv. Chim. Acta* 45 (1962) 621. J. DOMINGUEZ, J. D. DUNNITZ, H. GERLACH und V. PRELOG, *Helv. Chim. Acta* 45 (1962) 129. H. GERLACH und V. PRELOG, *Liebigs Ann. Chem.* 669 (1963) 121. W. KELLER-SCHIERLEIN und H. GERLACH, *Fortschritte der Chemie organischer Naturstoffe* 26 (1968) 161.

<sup>5</sup> H. BROCKMANN, M. SPRINGORUM, G. TRÄXLER und I. HÖFER, *Naturwiss.* 50 (1963) 689. M. M. SHEMAKIN, N. A. ALDANOVA, E. I. VINOGRADOVA und M. YU. FEIGINA, *Tetrahedron Letters* 28 (1963) 1921.

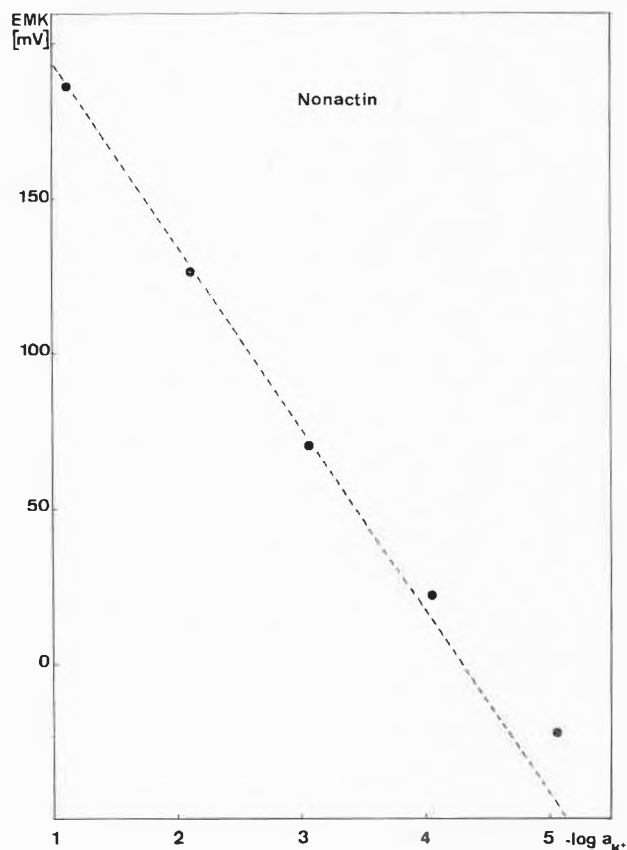
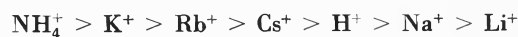


Abb. 1. EMK von Meßkette (1) als Funktion der Kaliumionenaktivität des Meßgutes (Durchschnitte der Meßergebnisse von zwei Meßketten)

(eingezeichnete Gerade). Die Abweichungen von der theoretischen Elektrodenfunktion betragen bei 10<sup>-4</sup>M etwa 8 mV.

Durch Messungen an 0,1 M Salzsäure bzw. an jeweils 0,1 M Lösungen der Chloride der Kationen X in Wasser bei pH = 8 konnten gegenüber Kaliumionen die in der Tabelle wiedergegebenen Selektivitätskonstanten  $K_{XX}^{Pot}$  ermittelt werden<sup>6</sup>. Die Selektivitätsreihenfolge der Meßkette (1) ist dementsprechend:



<sup>6</sup> G. EISENMAN, *Glass Electrodes for Hydrogen and other Cations. Principles and Practice*, Marcel Dekker, Inc., New York 1967.

Tabelle 1. Selektivitätskonstanten  $K_{XX}^{\text{Pot}}$  (25°C)

Selektivitätskonstante	Kation X						
	Li <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Rb <sup>+</sup>	Cs <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	H <sup>+</sup>
$K_{XX}^{\text{Pot}}$	1780	150	1	2,4	32	0,4	55

und steht in Übereinstimmung mit einer der bei kationenspezifischen Glaselektroden beobachteten Selektivitätssequenzen für Alkalkationen<sup>6</sup>.

Die hier beschriebenen Membranelektroden zeigen Selektivitäten von Kalium- gegenüber Natriumionen, die um mindestens etwa eine Größenordnung über jenen von handelsüblichen ionenselektiven Glaselektroden liegen<sup>6,7</sup>. Die ermittelten Selektivitäten sind mit den entsprechenden Komplexbildungskonstanten vereinbar<sup>2</sup>. Bedingt durch den gegenüber Glaselektroden um etwa zwei Größenordnungen geringeren Anspruch auf Protonen erübrigt sich in den meisten Fällen eine Pufferung des Meßgutes.

Im Bereich der Konzentrationen  $10^{-1}$  bis  $10^{-3}$  M an Kaliumionen stellen sich die Potentiale in weniger als einer Minute um  $\pm 0,5$  mV auf einen stationären Wert ein, der sich um weniger als 1 mV/h ändert. Nachteilig wirken sich die hohen Membranwiderstände aus, die bei Membrandurchmessern von 5 mm um 3000 M $\Omega$  und mehr liegen.

In Übereinstimmung mit der gegenüber Natriumstark bevorzugten Komplexbildung mit Kaliumionen

<sup>7</sup> Z. ŠTEFANAC und W. SIMON, *Helv. Chim. Acta* 51 (1968) 74.

## Schwefeldifluorid\*

### Summary

The last missing link in the series of binary sulfur fluorides SF<sub>2</sub>, which is produced in minor quantities by the reaction of silver fluoride and sulfur but not from the decomposition of either FSSF or SSF<sub>2</sub>, could be prepared in high yield by the reaction of SCl<sub>2</sub> with mercuric fluoride at low vapour pressures. Sulfur difluoride is a very unstable compound which decomposes rapidly into sulfur, sulfur tetrafluoride and disulfur difluoride.

Schwefeldifluorid ist eine Verbindung, hinter der zu Recht in der kritischen Literatur bis jetzt ein Fragezeichen steht. Es ist vermutet worden, daß SF<sub>2</sub> in geringer Menge neben S<sub>2</sub>F<sub>2</sub> bei der Umsetzung von Schwefel mit Silberfluorid<sup>1-5</sup> und durch spontanen Zerfall aus Dischwefeldifluorid<sup>3,4,6,7</sup> entstehen kann. Daß die Umsetzung von AgF mit S neben den bekannten Stoffen

von Valinomycin lassen sich mit dieser Verbindung hochselektive Elektroden herstellen. So ergibt Valinomycin in Phenyläther als Lösungsmittel auf Millipore-Filter\*\* Flüssigkeitsmembrane mit linearem Anspruch auf Kaliumionen im Bereich  $10^{-1}$  bis  $10^{-5}$  M und Selektivitäten von Kalium- über Natriumionen von etwa 5000 bei Elektrodenwiderständen um 1 M $\Omega$ . Eine ausführlichere Arbeit über diese den ionenselektiven Glaselektroden deutlich überlegene Membranelektrode ist in Vorbereitung.

### Experimentelles

Die Potentialmessungen erfolgten mit Hilfe eines integrierenden Digitalvoltmeters (Modell DY-2401C der Hewlett-Packard Co., Palo Alto, California, USA). Als Impedanzwandler am Eingang des Digitalvoltmeters diente ein Gleichstrom-Meßverstärker Typ 71S der Firma Knick, Berlin 37 (Deutschland). Die Meßanordnung entsprach im wesentlichen früheren Angaben<sup>1</sup>. Das Meßgut bestand jeweils aus Lösungen der Chloride der untersuchten Kationen in Wasser gepuffert auf pH = 8 mit Triäthanolamin (0,08 M)/Essigsäure (0,03 M). Die Ionenaktivitäten wurden aus den Konzentrationen unter Annahme der Gültigkeit der Debye-Hückelschen Gleichung abgeschätzt.

Die vorliegende Arbeit ist durch den Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (Projekt 4312) unterstützt worden. Herrn Dr. H. BICKEL, CIBA AG, Basel, danken wir für die Überlassung des Nonactins.

LAVINIA A. R. PIODA und W. SIMON

Laboratorium für Organische Chemie  
der Eidgenössischen Technischen Hochschule, Zürich

SSF<sub>2</sub>, FSSF und SF<sub>4</sub> noch weitere, allerdings bei Normaltemperatur unbeständige binäre Schwefel-Fluor-Verbindungen ergibt, konnten wir aus den NMR-Spektren des von -196 auf -140°C erwärmten Kondensates der gasförmigen Produkte dieser Reaktion entnehmen (vgl. Tabelle 1). Auf SF<sub>2</sub> deutet ein in der Nähe der <sup>19</sup>F-Signale von OSF<sub>2</sub> (-74,5 ppm, ext. Ref. CFCl<sub>3</sub>) und SSF<sub>2</sub> (-79,5 ppm) auftretendes Signal (-71 ppm) einer nur kurzzeitig und bei Temperaturen unterhalb -100°C beständigen Verbindung. Besonders interessant ist, daß vier mehrfach aufgespaltene Signale auf das Vorliegen einer Schwefel-Fluor-Verbindung mit vier voneinander verschiedenen Fluoratomen hinweisen. Möglicherweise handelt es sich hier um eine «Molekülverbindung» aus

\* Eingegangen am 20. Januar 1969. Vorläufige Mitteilung, Kurzfassung eines Vortrages im Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen am 31. Oktober 1968.

<sup>1</sup> O. RUFF, *Angew. Chem.* 46 (1933) 739.

<sup>2</sup> W. LUCHSINGER, Dissertation Technische Hochschule Breslau, 1935.

<sup>3</sup> M. TRAUTZ und K. EHRMANN, *J. Prakt. Chem.* 142 (1935) 79.

<sup>4</sup> L. M. DUBNIKOV und N. J. SORIN, *Zurnal Obsej Chim.* 17 (1947) 185.

<sup>5</sup> D. K. PADMA und S. R. SATYANARAYANA, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 28 (1966) 2432.

<sup>6</sup> O. GLEMSE, W. D. HEUSSNER und A. HAAS, *Naturwiss.* 50 (1963) 402.

<sup>7</sup> W. D. HEUSSNER, Dissertation Universität Göttingen, 1964.

Tabelle 1.  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum des flüssigen Produktes der Umsetzung von Silberfluorid mit Schwefel bei  $-140^\circ\text{C}$ Chemische Verschiebungen in ppm (ext. Ref.  $\text{CFCl}_3$ )

bekannte binäre Schwefel-Fluor-Verbindungen		unbekannte		
$\text{SF}_4$	- 90	} Triplets	A - 71	( $\text{SF}_2?$ )
	- 34		B <sub>1</sub> - 52	} Oktetts
$\text{SSF}_2$	- 79,5		B <sub>2</sub> - 5	
$\text{FSSF}$	+ 120		B <sub>3</sub> + 26,5	
		B <sub>4</sub> + 215		
		C + 202		
		D + 203		

$\text{SF}_2$  und einer der beiden isomeren Formen von  $\text{S}_2\text{F}_2$ . (Daß  $\text{FSSF}$  und  $\text{SSF}_2$  keine Molekülverbindung miteinander bilden, geht daraus hervor, daß sich  $\text{FSSF}$  bei  $-80^\circ\text{C}$  im Verlaufe von 30 Tagen in NMR-Proberöhrchen aus Glas stetig bis zu 98% in  $\text{SSF}_2$  umwandelt<sup>8</sup>.) Weitere einfache Signale mit im Vergleich zu  $\text{CFCl}_3$  positiver chemischer Verschiebung deuten darauf, daß auch Difluorpolysulfane,  $\text{S}_x\text{F}_2$ , Produkte der  $\text{AgF-S}$ -Reaktion sein können.

Bei mehr als sechsjähriger Beschäftigung mit den beiden Isomeren des Dischwefeldifluorids konnten wir niemals beobachten, daß eine dieser Verbindungen spontan in  $\text{SF}_2$  und Schwefel zerfällt. Es ergab sich jedoch, daß man Schwefeldifluorid – allerdings nur als unbeständiges Primärprodukt – auch durch Umsetzung von Schwefeldichlorid-Dampf bei niedrigen Drucken mit Verbindungen erhalten kann, welche «anionaktives» Fluor enthalten, wie z. B. aktives Kaliumfluorid aus Kaliumfluorosulfid<sup>9</sup> oder Quecksilber(II)-fluorid. Der eindeutige Nachweis der Verbindung gelingt insbesondere massenspektroskopisch (vgl. Abb. 1). Das NMR-Signal bei  $-71$  ppm ist auch im Gemisch der Umsetzungsprodukte von  $\text{SCL}_2$  mit  $\text{KF}$ ,  $\text{HgF}_2$  und  $\text{SSF}_2$  oder  $\text{SF}_4$  zu beobachten.

Schwefeldifluorid ist eine äußerst zersetzliche, gasförmig nur in hochverdünntem Zustande ( $p < 0,1$  mm Hg) kurzzeitig beständige, äußerst flüchtige Verbindung, welche Glas und die Wände von Reaktionsgefäßen aus Metallen viel rascher angreift als die beiden  $\text{S}_2\text{F}_2$ -Isomeren. Wiederholt konnte beobachtet werden, daß der Zerfall von  $\text{SF}_2$  primär ganz vorwiegend Schwefel und Schwefeltetrafluorid liefert:  $2 \text{SF}_2 \rightarrow \text{S} + \text{SF}_4$ . Durch Umsetzung mit dem gebildeten Schwefel entsteht als weiteres Zersetzungsprodukt Thiothionylfluorid<sup>10</sup>:  $\text{S} + \text{SF}_2 \rightarrow \text{SSF}_2$ . Daß die thermodynamische Stabilität in der Reihenfolge  $\text{SF}_4 > \text{SSF}_2 > \text{FSSF} > \text{SF}_2$  stark abnimmt, ist nicht überraschend; für die Oxide des Schwefels gilt bekanntlich die entsprechende Instabilitätsfolge:  $\text{SO}_2 > \text{SSO} > \text{SO}$ <sup>11</sup>. Die bemerkens-

<sup>8</sup> Durch diesen Versuch wird eine früher geäußerte Vermutung widerlegt. Vgl. F. SEEL und R. BUDENZ, *Chem. Ber.* 98 (1965) 251.

<sup>9</sup> F. SEEL und D. GÖLITZ, *Z. anorg. allg. Chem.* 327 (1964) 28.

<sup>10</sup> Vgl. hierzu auch F. SEEL, *Chimia* 22 (1968) 79.

<sup>11</sup> Vgl. z. B. P. W. SCHENK und R. STEUDEL, *Angew. Chem.* 77 (1965) 437.

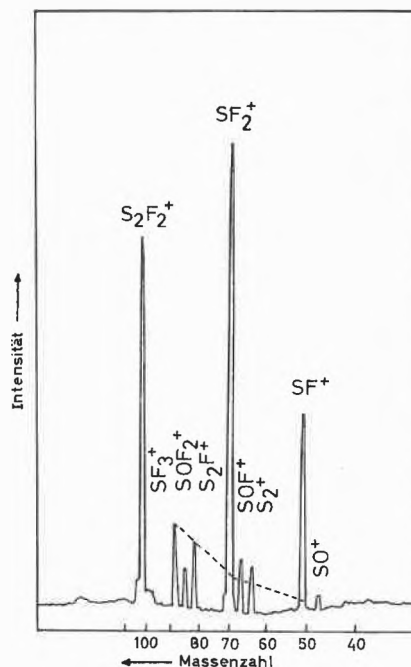
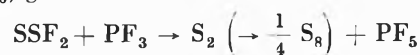
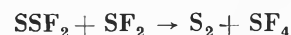


Abb. 1. 70-eV-Massenspektrum eines Gemisches aus Schwefeldifluorid, Dischwefeldifluorid und Schwefeltetrafluorid. Die gestrichelte Linie deutet das Verhältnis der Intensitäten der Fragmente  $\text{SF}_2^+$ ,  $\text{SF}_3^+$  und  $\text{SF}_4^+$  im Falle des Massenspektrums des reinen Schwefeltetrafluorids an. Reines  $\text{SSF}_2$  ergibt ein Signalthöhenverhältnis  $\text{S}_2\text{F}_2^+ : \text{SF}_2^+ = 100 : 3$

werte kinetische Unbeständigkeit des Schwefeldifluorids ist unseres Erachtens dadurch zu erklären, daß bei seiner Darstellung ein Stoff schwer auszuschließen ist, der seine Zersetzung katalysiert. Einen Hinweis auf den Zersetzungsmechanismus des Schwefeldifluorids liefert die Umsetzung von Phosphortrifluorid (welches  $\text{SF}_2$  nahesteht) mit Thiothionylfluorid in flüssiger Phase zu Phosphorpenentafluorid, das  $\text{SSF}_2$  weiterhin katalytisch zu Schwefel und  $\text{SF}_4$  zersetzt und schließlich als  $\text{SF}_4 \cdot \text{PF}_5$  ( $\text{SF}_3^+\text{PF}_6^-$ ) gebunden wird:



Sicher reagiert  $\text{SF}_2$  mit  $\text{S}_2\text{F}_2$ , welches bei allen Bildungsreaktionen von  $\text{SF}_2$  kaum auszuschließen ist, entsprechend



(Die Möglichkeit der Rückbildung von  $\text{S}_2\text{F}_2$  aus  $\text{S}_2$  und  $\text{SF}_2$  erklärt schließlich die katalytische Wirksamkeit von  $\text{S}_2\text{F}_2$ .) Tatsächlich ergab eine mehrfache massenspektroskopische Analyse eines Gemisches aus  $\text{SF}_2$ ,  $\text{S}_2\text{F}_2$  und  $\text{SF}_4$ , daß bei der Umwandlung von  $\text{SF}_2$  in  $\text{SF}_4$  gleichzeitig vorhandenes  $\text{S}_2\text{F}_2$  verbraucht wird. (Die Schwefel-Fluor-Verbindung  $\text{SF}_2$  hat also den Feind in den eigenen Reihen, d. h. innerhalb der Stoffklasse der Schwefelfluoride selbst!)

F. SEEL, E. HEINRICH, W. GOMBLER und R. BUDENZ  
Institut für anorganische Chemie  
der Universität des Saarlandes, Saarbrücken