

von Na^+ -Konzentrationen lassen sich Standardabweichungen von $<1\%$ erzielen^[51]. Derartige Reproduzierbarkeiten sind mit einigen Flüssigmembranelektroden (Abb. 7) ohne weiteres zu erreichen. Nun ermöglicht der Valinomycin-Sensor in unverdünnten Blutsera Messungen, die in ihrer Reproduzierbarkeit jenen der Flammenphotometrie mindestens ebenbürtig sind^[228, 229].

Die bei heterogenen Festkörpermembranelektroden wenigstens gelegentlich auftretende Permeation der Membran durch Komponenten der Elektrodenfüllung oder der Meßlösung^[46] dürfte eine Ursache für langfristige Potentialveränderungen sein. Aufgrund von Permeationsexperimenten mit ^3H und ^{131}I ist im stromlosen Zustand an homogenen Festkörpermembranelektroden (AgJ-ETH) eine Durchlässigkeit der Membran gefunden worden, welche die Größenordnung derjenigen einer Teflonmembran analoger Dimension hat. Die Durchlässigkeit der Membran scheidet somit als Ursache für langfristige Potentialänderungen der untersuchten Elektroden aus. Gelegentlich treten bei Silberhalogenidelektroden große Potentialschwankungen auf, die durch Lichtintensitätsänderungen hervorgerufen werden^[218, 219].

5. Heutiger Stand, Ausblick

Obleich schon mindestens 37 Ionen und Komponenten (vgl. Tabelle 1) mit Membranelektrodensystemen selektiv erfaßt werden können, sind zur Zeit erst wenige analytisch wertvolle Sensoren im Handel erhältlich. Diese eignen sich zum Teil einerseits zur direkten potentiometrischen Bestimmung der Aktivität eines Ions im Gemisch mit anderen Ionen und andererseits

zur indirekten Bestimmung mittels potentiometrischer Titration.

Durch die sehr beschränkte Ionenbeweglichkeit in der Membranphase sind den Glas- sowie Festkörpermembranelektroden hinsichtlich Selektivität relativ enge Grenzen gesetzt (vgl. Abschnitt 2). Derartige Begrenzungen sind bei Flüssigmembransensoren nicht vorhanden. Dieser Vorteil ist jedoch vorläufig durch relativ kurze Lebensdauer des Sensors und gelegentlich störende Kontamination der Probe mit Membrankomponente zu erkaufen. Gegenwärtig scheinen vor allem Flüssigmembransensoren für NO_3^- , Ca^{2+} , K^+ sowie $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ (Wasserhärte) breite analytische Verwendung zu finden. Besonders hohe Selektivität ist von Flüssigmembransensoren mit gewissen biologisch aktiven Verbindungen (Antibiotika) als Membrankomponenten zu erwarten. Leider sind unsere Kenntnisse im Hinblick auf die Korrelation der Struktur mit der Ionenspezifität organischer Verbindungen noch sehr bescheiden^[56, 225].

Extreme Spezifität ist zu erreichen, wenn die zu messenden Komponenten einer Probe durch Enzyme abgebaut werden, die sich in einer Matrix zwischen Probe und Sensor befinden, wobei der Sensor auf eines der Abbauprodukte anspricht^[83, 231–233].

Zweifellos sind bisher erst einige Möglichkeiten zur Herstellung ionenselektiver Sensoren aufgezeigt worden. Es besteht so die berechtigte Hoffnung, daß diese Arbeitsrichtung die Analytische Chemie im weitesten Sinne drastisch beeinflussen wird.

Die vorliegende Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (Projekt Nr. 5188.2) unterstützt.

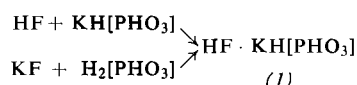
Eingegangen am 2. September 1969 [A 759]

ZUSCHRIFTEN

Hydrogenfluorid-Kaliumhydrogenphosphit (1/1), eine ungewöhnliche Gitterverbindung^[**]

Von Hans Falius, Dietrich Mootz und Horst Altenburg^[*]

Bei Untersuchungen über die fluorophosphorige Säure wurde das nur im festen Zustand beständige Addukt $\text{HF} \cdot \text{KH}[\text{PHO}_3]$ (1) gefunden. Seine Darstellung gelingt leicht nach:



Man erhält (1) in großen, farblosen monoklinen Kristallen; $d_4^{20} = 2.139 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, $\text{Fp} = 96^\circ\text{C}$. Elementarzelle: $a = 6.692$, $b = 11.040$, $c = 7.841 \text{ \AA}$; $\beta = 127.88^\circ$; Raumgruppe $\text{P}2_1/\text{c}$ mit $Z = 4$.

Die Kristalle sind unter Ausschluß von Feuchtigkeit bei Raumtemperatur stabil, greifen aber in Glasgefäßen deren Oberfläche örtlich an. In wäßriger Lösung, die stark sauer reagiert, zeigt die Verbindung lediglich die Reaktionen der ihr zugrundeliegenden Ionen; aus dieser Lösung läßt sie sich nicht zurückerhalten. In den NMR-Spektren (wäßrige und

methanolische Lösung) erscheinen nur ein Fluor-Signal sowie die für die phosphorige Säure signifikanten Resonanzen. Das Addukt ist also nicht — wie zuerst vermutet — das Hydrat des Kaliumfluorophosphits, $\text{K}[\text{PHO}_2\text{F}] \cdot \text{H}_2\text{O}$. Sein IR-Spektrum entspricht weitgehend dem von $\text{KH}[\text{PHO}_3]$. Das von Heinz und Röhner^[1] beschriebene „Hydrat der fluorophosphorigen Säure“ scheint aufgrund der mitgeteilten Eigenschaften ebenso ein Addukt, und zwar $\text{HF} \cdot \text{H}_2[\text{PHO}_3]$, zu sein; denn die fluorophosphorige Säure ist beständig, und νPF (in der Säure bei 884 cm^{-1}) konnte für dieses „Säurehydrat“ nicht beobachtet werden.

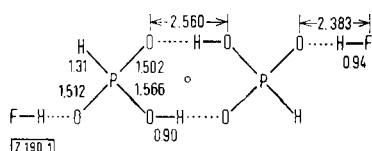
Die Verbindung (1) wird im Gegensatz zur fluorophosphorigen Säure^[2] durch Jod in Hydrogencarbonat-Lösung sofort vollständig zu Phosphat oxidiert. Bei alkalimetrischer Titration verbraucht sie 2 val Lauge in zwei Stufen. Erhitzen von (1) im Vakuum, wobei eine Gewichtsabnahme bei etwa 115°C einsetzt, führt unter Abspaltung von H_2O und HF zu einem Gemisch von wenig $\text{K}[\text{PHO}_2\text{F}]$ und viel $\text{K}_2[\text{P}_2\text{H}_2\text{O}_5]$.

Darstellung: 1. $\text{H}_2[\text{PHO}_3]$ und KF werden im äquimolaren Verhältnis intensiv verrieben. Die Mischung wird erst klebrig, dann flüssig. Man extrahiert die sirupöse Flüssigkeit mit heißem Methanol, filtriert und läßt abkühlen. Ausbeute 30%. — 2. $\text{KH}[\text{PHO}_3]$ wird mit 40-proz. HF (Molverhältnis 1 : 1.5) im Vakuumexsiccator über P_4O_{10} und KOH einge-

dampft. Nach einigen Tagen extrahiert man den Kristallbrei (manchmal auch nur Sirup) wiederum mit Methanol. Das Verfahren 1 ist vorteilhafter. Die Elementaranalyse (K, P, F) bestätigt die Zusammensetzung von (1); Mol-Gew.: alkalimetrisch 139 (ber. 140).

Die analoge Ammoniumverbindung läßt sich auf gleichen Wegen nicht darstellen; statt der Natriumverbindung erhielten wir so lediglich das bekannte Addukt $\text{NaH}[\text{PHO}_3] \cdot \text{H}_2[\text{PHO}_3]$.

Zur röntgenographischen Aufklärung der Struktur von (1) wurden die dreidimensionalen Intensitätsdaten auf einem automatischen Einkristall-Diffraktometer^[3] mit $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung im $\Theta : 2\Theta$ -Betrieb gemessen. Es mußten mehrere überlappende Datensätze von laufend erneuerten Kristallen gesammelt werden, da (1), wie erwähnt, feuchtigkeitsempfindlich ist und mit Glas reagiert. Nach der Datenreduktion resultierten 857 beobachtete unabhängige Strukturamplituden, mit denen die Struktur in der üblichen Weise bestimmt und verfeinert wurde ($R = 5.6\%$).



Die Abbildung zeigt schematisch zwei um ein Symmetriezentrum in der Mitte angeordnete äquivalente Formeleinheiten (ohne die Kalium-Ionen). Aus den Wasserstofflagen und den Längen der P—O-Bindungen (zwei Bindungen P—O mit 1.502 und 1.512 Å und eine Bindung P—OH mit 1.566 Å; Standardabweichungen ca. 0.004 Å) geht eindeutig die Formel $\text{HF} \cdot \text{KH}[\text{PHO}_3]$ hervor (Ausschluß von $\text{KF} \cdot \text{H}_2[\text{PHO}_3]$). Äquivalente Wasserstoffbrücken $\text{O}—\text{H} \cdots \text{O}$ verbinden benachbarte $\text{H}[\text{PHO}_3]$ -Ionen zu zentrosymmetrischen Dimeren.

Das interessanteste Merkmal der Struktur ist die unseres Wissens noch nie beschriebene kurze Wasserstoffbrücke $\text{F}—\text{H} \cdots \text{O}$ ($\text{F} \cdots \text{O}$ -Abstand = 2.383 Å).

Eingegangen am 29. Oktober 1969, ergänzt am 10. März 1970 [Z 190]

[*] Priv.-Doz. Dr. H. Falus
Institut für Anorganische Chemie
der Technischen Universität
33 Braunschweig, Postfach (TU): 7050
Prof. Dr. D. Mootz und Dr. H. Altenburg
Abteilung für Röntgenstrukturanalyse
Gesellschaft für Molekularbiologische Forschung mbH
3301 Stöckheim über Braunschweig, Mascheroder Weg 1

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und durch Forschungsmittel des Landes Niedersachsen unterstützt.

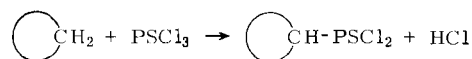
- [1] D. Heinz u. M. Röhner, Z. Chem. 9, 113 (1969).
[2] B. Blaser u. K. H. Worms, Z. anorg. allg. Chem. 360, 117 (1968).
[3] AED nach W. Hoppe der Fa. Siemens.

Cycloalkanthiophosphonsäuredichloride durch photochemische Bildung der C—P-Bindung

Von Ulrich Schmidt und Alfred Ecker^[*]

Eine C—P-Verknüpfung durch Lichteinwirkung auf Kohlenwasserstoffe und Phosphorverbindungen ist bisher nur bei der Umsetzung von Phosphorsäure-diester-chlorid, Phosphorsäure-ester-chlorid und Phosphinsäurechlorid mit Cyclohexan gelungen^[1]. Da die die $\text{O}=\text{P}—\text{Cl}$ -Gruppierung enthaltenden Verbindungen unterhalb 220 nm absorbieren, müssen dazu Deuteriumlampen verwendet werden, was schon im mmol-Maßstab wochenlange Reaktionszeiten bedingt.

Wie wir fanden, sind zur photochemischen Substitution $\text{S}=\text{P}—\text{Cl}$ -Derivate besser geeignet; sie absorbieren nämlich bei ca. 260 nm, also im Bereich maximaler Strahlungsintensität der Hg-Niederdrucklampe. Werden damit Mischungen aus cyclischen Kohlenwasserstoffen und Thiophosphorylchlorid belichtet, so entstehen Cycloalkanthiophosphonsäuredichloride. Toluol reagiert an der Methylgruppe.



Aus Cyclohexen und PSCl_3 bilden sich unter Addition Cyclohexanthiophosphonsäuredichlorid und drei isomere Chlorcyclohexanthiophosphonsäuredichloride, die durch Gaschromatographie/Massenspektrometrie nachgewiesen wurden; die Isolierung der Chlorcyclohexanthiophosphonsäuredichloride durch präparative Gaschromatographie war wegen schneller Zerstörung der Säulenfüllung nicht möglich. Bicyclohexenyl fanden wir nicht.

In einem in 2 cm Abstand von einem Kranz aus sieben Hg-Niederdrucklampen (NN 15/44 VK; Quarzlampengesellschaft Hanau; je 6 W Emission 250 nm) umgebenen zylindrischen Quarzgefäß (35 cm hoch, 4.5 cm \varnothing) wurden jeweils ca. 300 ml einer Mischung aus PSCl_3 und Kohlenwasserstoff (Molverhältnis 1 : 5) unter N_2 bestrahlt. Durch kontinuierliches Bürsten der Innenwand des Gefäßes ließen sich Ablagerungen vermeiden. Die Produkte wurden fraktionierend destilliert:

R—P(S)Cl ₂ [a], R =	Bestr.- Dauer (Std.)	Ausbeute (%)	Kp (°C/Torr)	Fp (°C)	n _D
Cyclopentyl	48	22	54/0.2		1.5590 (24 °C)
Cyclohexyl	96 48	44 21 (47 [b])	70/0.6		1.5622 (20 °C)
Cyclooctyl	46	25	105/0.3	42–43	

[a] Die Struktur der Thiophosphonsäuredichloride ergibt sich aus den Massenspektren [z. B. $(\text{CH}_2)_5\text{CHPSCl}_2$: Molekülion bei $m/e \approx 216$ (18%), $(\text{CH}_2)_5\text{C}^+ 82$ (100)].

[b] Bezogen auf umgesetztes PSCl_3 .

Eingegangen am 13. März 1970 [Z 194]

[*] Prof. Dr. U. Schmidt und A. Ecker
Organisch-Chemisches Institut der Universität
A-1090 Wien, Währinger Straße 38 (Österreich)

[1] Eugen Müller u. H. P. Padeken, Chem. Ber. 100, 521 (1967).

CNDO-Berechnung zum induktiven Effekt der Methylgruppe

Von Herbert Kollmar und Harry O. Smith^[*]

Nach MO-Berechnungen für Kohlenwasserstoffe und Carboniumionen sollen CH_3 -Substituenten die positive Ladung in α -Stellung erhöhen^[1,2]. ^{13}C -NMR-Messungen scheinen dies zu bestätigen^[3]. Das Ergebnis widerspricht der üblichen Annahme eines elektronendrückenden induktiven Effekts der Methylgruppe.

Berechnungen aufgrund der semiempirischen Valenzelektro-nentheorie CNDO (complete neglect of differential overlap^[4]) haben nach dem von uns modifizierten Verfahren^[5] schon verschiedentlich Eigenschaften von Kohlenwasserstoffen und Carboniumionen richtig wiedergegeben^[6]. Wir können damit ebenfalls die energetische Stabilisierung einer positiven Ladung durch α -Methylsubstituenten aufzeigen und insbesondere, daß innerhalb der MO-Theorie es gerade der positivierende Effekt der Methylgruppe auf die α -Stellung ist, der diese Stabilisierung verursacht.

In Tabelle 1 sind die relativen Gesamtbildungsenergien einiger Carboniumionen aufgeführt; die Energiewerte wurden