

gegen schwach (oder nicht) nucleophile Anionen, z. B. Hexachloroantimonat, Methansulfonat, *p*-Toluolsulfonat oder Tetrafluorborat konnte man stabile quartäre *N*-Cyan-ammoniumsalze erstmalig isolieren und analysieren und deren chemisches Verhalten studieren.

Neuerdings konnten wir auch das aus Chlorameisensäuremethylester und *N*-Methyl-*trans*-decahydrochinolin entstandene Additionsprodukt bei tiefer Temperatur abfangen und als Fluorborat stabilisieren.

Um die Stereochemie der erhaltenen *N*-stereoisomeren Produkte zu ermitteln, haben wir diese als Fluorborate getrennt und studieren a) bei 250 MHz ihren Kern-Overhauser-Effekt, b) ihre ¹³C-NMR-Spektren und c) die Struktur des Hauptproduktes durch Röntgenstrukturanalyse.

[GDCh-Ortsverband Darmstadt, am 26. Mai 1971, und GDCh-Ortsverband Nordbayern, am 7. Juni 1971 in Erlangen] [VB 310]

Probleme der Bestimmung kleinster Elementmengen

Von Günther Tölg^[*]

An ausgewählten Beispielen wird gezeigt, wie sich Analysenverfahren für die Bestimmung von Elementmengen im ng- und pg-Bereich optimieren lassen: durch spezielle Aufschluß- und Trenntechniken mit reduzierten Blindwerten und verminderten Verlusten durch Adsorption oder Verflüchtigung sowie durch neue Bestimmungsprinzipien.

Organische Matrices können in einem durch Mikrowellen (2450 MHz) angeregten Sauerstoffplasma aufgeschlossen werden^[1]; flüchtige Elemente (wie J, As, Se, Cd u. a.) werden dabei an einem Kühlfinger im Aufschlußsystem zurückgehalten; Hg-Mengen < 1 ng kondensieren in einer mit flüssigem Stickstoff gekühlten Vorlage noch zu > 90%. In so aufgeschlossenen Gewebe- und Organ-Proben (ca.

[*] Prof. Dr. G. Tölg
Max-Planck-Institut für Metallforschung
7070 Schwäbisch Gmünd, Katharinenstraße 17

1 g) konnten z. B. Be-Gehalte < 10⁻⁷% noch bestimmt werden (gaschromatographisch über Be-Trifluorpentandionat)^[2].

ng-Mengen Stickstoff lassen sich in vielen Matrices durch eine modifizierte Kjeldahl-Methode erfassen: Das Ammoniak wird unmittelbar in der Vorlage einer Kreislaufdestillationsapparatur coulometrisch mit biamperometrischer Endpunktanzeige titriert^[3].

Zahlreiche Kationen können in Mengen < 1 ng dünn-schichtchromatographisch – z. B. in Form ihrer Dithizonate – auf einer ca. 2 µ dicken, durch anodische Oxidation erzeugten Aluminiumoxidschicht getrennt werden^[4]. Der Aluminium-Dünnschicht bewahrt sich auch bei der Trennung organischer Substanzen (z. B. Metaboliten von Insektiziden, Farbstoffen u. a.) im Bereich von 10⁻⁹ bis 10⁻¹⁰ g.

Zur indirekten gaschromatographischen Bestimmung von Ni, Zn und anderen Metallen in Mengen von 10⁻⁸ bis 10⁻¹⁰ g werden ihre Chelatkomplexe mit polychlorierten Xanthogenaten gebildet, diese dünn-schichtchromatographisch getrennt und mit Hexan vom Adsorbens extrahiert^[5]. Auf der Säule zerfallen die Xanthogenate dann thermisch; die stöchiometrisch anfallenden Mengen polychlorierten Alkohols werden mit einem Elektroneneinfangdetektor bestimmt.

Ähnlich lassen sich Se-Mengen < 1 ng direkt gaschromatographisch erfassen^[6]: SeO₂ bildet mit polychlorierten Diolen [z. B. 1,4,5,6,7,7-Hexachlorbicyclo[2.2.1]hept-5-en-2,3-bis(methanol) (Endodiol)] flüchtige Selenigsäureester (Selenodan), die mit einem Elektroneneinfangdetektor noch in Mengen > 10⁻¹² g nachgewiesen werden können.

[GDCh-Ortsverband Freiburg-Südbaden, am 24. Mai 1971 in Freiburg] [VB 308]

[1] G. Kaiser, P. Tschöpel u. G. Tölg, Z. Anal. Chem. 253, 177 (1971).

[2] G. Kaiser, P. Tschöpel u. G. Tölg, noch unveröffentlicht.

[3] W. Werner, R. Kleinteich u. G. Tölg, noch unveröffentlicht.

[4] W. Lautenschläger, S. Pahlke u. G. Tölg, noch unveröffentlicht.

[5] I. Schuphan, K. Balischmiter u. G. Tölg, Z. Anal. Chem. 255, 116 (1971).

[6] I. Schuphan, Dissertation, Universität Mainz 1970.

RUNDSCHAU

Meßmethoden für Photolumineszenz-Quantenausbeuten stellen J. N. Demas und G. A. Crosby kritisch wertend zusammen. Die einschlägige Literatur ist bis Anfang 1969 erfaßt, wobei allerdings Lumineszenz-Quantenausbeuten fester Stoffe ausgeklammert wurden. Einem Abschnitt über Absolutmethoden folgen Hinweise auf publizierte Standard-Quantenausbeuten sowie ausführlichere Angaben über die Eichung von Lichtquellen, Monochromatoren und Strahlungsempfängern, ferner Angaben über Korrekturen, die bei den meisten Meßmethoden berücksichtigt werden müssen. Den Schluß bilden Empfehlungen zur Publikation von Meßergebnissen. [The Measurement of Photoluminescence Quantum Yields. A Review. J. Phys. Chem. 75, 991–1024 (1971); 147 Zitate, 3 Abb.]

[Rd 385 –H]

Methoden der Sequenzanalyse von Ribonucleinsäuren werden in einer Übersicht von M. A. Billeter besprochen. Eine solche Sequenzanalyse beruht auf der Möglichkeit der enzymatischen Spaltung der Nucleotidkette an definierten Stellen durch spezifische Ribonucleasen (T₁-Ribonuclease, Pankreas-Ribonuclease) und der Trennung der gebildeten Oligonucleotide durch DEAE-Chromatographie bei abnehmendem pH-Wert sowie durch die „fingerprint“-Technik von Sanger. Die isolierten Oligonucleotide werden alkalisch oder enzymatisch abgebaut. Ein neuer Weg der Sequenzanalyse großer Ribonucleinsäure-Moleküle wird am Beispiel der Bakteriophagen-Qβ-RNA aufgezeigt. [Über die Sequenzanalyse an Ribonucleinsäure. Chimia 25, 181–187 (1971); 22 Zitate, 13 Abb.]

[Rd 391 –M]