

## 10. Anorganische Dünnschicht-Chromatographie

10. Mitteilung [1]

### Dünnschicht-Chromatographie als Hilfsmittel in der Radiochemie

von H. und M. Seiler

(3. XI. 64)

Wie wir in früheren Mitteilungen dieser Reihe zeigen konnten, ist die Dünnschicht-Chromatographie ein ausgezeichnetes Hilfsmittel zur Trennung von Kationen- wie auch von Anionen-Gemischen. Da bei der Dünnschicht-Chromatographie Mikromengen ( $\mu\text{g}$  oder Bruchteile davon) verwendet werden, war es naheliegend, diese Methode zur Trennung von Gemischen radioaktiver Isotopen zu verwenden. In der vorliegenden Mitteilung werden zwei Beispiele beschrieben, welche auch für den Radiochemiker von Interesse sein dürften.

1. *Abtrennung des  $^{234}\text{Th}$  aus  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .* Bekanntlich rührt die  $\beta$ -Strahlung des käuflichen  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$  vom Zerfallsprodukt  $^{234}\text{Th}$  her, während das  $^{238}\text{U}$  selbst keine  $\beta$ -Strahlung aufweist. Die an und für sich einfache Abtrennung des  $^{234}\text{Th}$  mit Hilfe von Ionenaustauschern oder von Flüssigextraktionen benötigt jedoch relativ grosse Mengen an Uranylнитrat. Auf einem Dünnschicht-Chromatogramm dagegen lässt sich diese Abtrennung des  $^{234}\text{Th}$  mit sehr kleinen Mengen an Uranylнитrat einfach und rasch durchführen.

*Ausführung:* Man trägt  $5 \mu\text{l}$  einer gesättigten Lösung von Uranylнитrat in  $6\text{N HNO}_3$  in Portionen zu je  $1 \mu\text{l}$  auf eine Dünnschicht-Platte von  $5 \times 20 \text{ cm}$ , beschichtet mit MN-Kieselgel S-HR<sup>1)</sup>, auf; nach jeder Auftragung wird getrocknet. Nachdem man mit einem gewöhnlichen Endfenster Zählrohr (in unserem Falle ein G-M-Zählrohr mit  $1,19 \text{ mg/cm}^2$  Fensterdicke) die Impulszahl des Auftrageflecks gemessen hat, wird das Chromatogramm mit Essigester/Wasser-gesättigtem Äther/Tri-*n*-butylphosphat (50:50:2) während ca. 25 Min. entwickelt, wobei das Fließmittel ungefähr  $10 \text{ cm}$  aufsteigt. Nun trocknet man das Chromatogramm und sprüht mit einer 1-proz. Lösung von  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , wobei das Uranyl-Ion einen braunroten Fleck im oberen Drittel der Fließmittelverteilung ergibt.

Der braunrote Fleck weist praktisch keine  $\beta$ -Strahlung auf. Am Startfleck findet man jedoch die ursprüngliche Zählrate des Auftrageflecks wieder; sie kann sogar einen etwas höheren Wert aufweisen. Dies rührt wohl daher, dass das Uranyl-Ion in Form seines Tri-*n*-butylphosphat-nitrat-Komplexes in den unpolaren Teil der Fließmittelverteilung wandert, während das Thorium-Ion keine entsprechende Komplexbildung eingeht. Die leichte Erhöhung der Zählrate am Startfleck nach der Entwicklung ist so zu erklären, dass in Gegenwart der Uranyl-Ionen eine stärkere Eigenabsorption der Strahlung stattfindet.

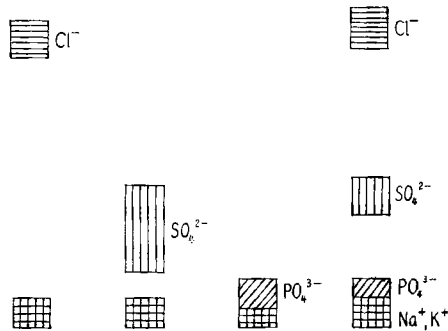
2. *Trennung der Reaktionsprodukte aus der Bestrahlung von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  mit Neutronen.* Bei der Bestrahlung von  $^{35}\text{Cl}$  laufen verschiedene Reaktionen im Verhältnis ihrer Wirkungsquerschnitte ( $\sigma$ ) ab:

- a)  $n, \gamma$ -Reaktion führt zu  $^{36}\text{Cl}$ :  $^{35}_{17}\text{Cl} + n \rightarrow ^{36}_{17}\text{Cl} + \gamma$ ,  
 resp.  $^{37}_{17}\text{Cl} + n \rightarrow ^{38}_{17}\text{Cl} + \gamma$   
 b)  $n, p$ -Reaktion führt zu  $^{35}\text{S}$ :  $^{35}_{17}\text{Cl} + n \rightarrow ^{35}_{16}\text{S} + p$   
 c)  $n, \alpha$ -Reaktion führt zu  $^{32}\text{P}$ :  $^{35}_{17}\text{Cl} + n \rightarrow ^{32}_{15}\text{P} + \alpha$ .

<sup>1)</sup> MN-Kieselgel S-HR der Firma MACHÉREY, NAGEL & Co., Düren, Deutschland.

Dass N und H ebenfalls Reaktionen mit Neutronen eingehen ist sehr unwahrscheinlich (kleines  $\sigma$ ), so dass mit radioaktiven Folgeprodukten aus diesen beiden Elementen nicht zu rechnen ist. Man könnte nun die drei entstandenen Radionuclide auf klassischem Wege, d. h. durch Fällungsreaktionen als  $\text{AgCl}$ ,  $\text{BaSO}_4$  und  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4$  voneinander trennen, was jedoch Zusatz von Träger-Sulfat und -Phosphat erfordert, da die entstandenen Mengen an isotopem Sulfat bzw. Phosphat ausserordentlich gering sind. Eine wirklich saubere gravimetrische Trennung ist sehr zeitraubend. Weiterhin ist gerade im Falle des  $^{35}\text{S}$  (sehr weicher  $\beta$ -Strahler) die Messung sehr erschwert, weil beim Fällen mit  $\text{Ba}^{2+}$  die Absorption dieser weichen  $\beta$ -Strahlen durch das relativ schwere Barium gross ist.

Die Trennung grosser Mengen Chlorid von kleinen Mengen Sulfat und Phosphat gelang uns auf einem Dünnschicht-Chromatogramm. Phosphat bleibt dabei am Startfleck, während sich Sulfat in der Mitte und Chlorid im oberen Teil der Fliessmittelverteilung befinden (Fig.).



Trennung der Reaktionsprodukte nach Neutronenbestrahlung von  $\text{NH}_4\text{Cl}$

Da bei der Neutronenbestrahlung nur sehr kleine Mengen an  $^{32}\text{P}$  und  $^{35}\text{S}$  entstehen, lässt man auf dem Chromatogramm<sup>1)</sup> mit Vorteil  $2\ \mu\text{l}$  einer  $0,1\text{M}$  Lösung von  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  und  $\text{NaCl}$  mitlaufen. Durch Absprühen mit einer  $0,1\text{-proz.}$  Lösung von Bromkresolgrün in  $\text{H}_2\text{O}$ , mit verd.  $\text{NH}_3$  gerade zum Umschlag gebracht, lässt sich sodann die Lage der Flecke von  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  und  $\text{Cl}^-$  feststellen. Da nach der Kernreaktion S und P nicht unbedingt in ihrer höchsten Oxydationsstufe vorliegen, stellt man eine gesättigte Lösung des bestrahlten  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (1 Std. bei einem Flux von  $3 \cdot 10^{10}\ \text{n/cm}^2\ \text{s}$ ) in  $2\text{N}$   $\text{HNO}_3$  her und trägt steigende Mengen dieser Lösung an mehreren Punkten des Chromatogramms auf. Nach Entwicklung in einem Gemisch von Methanol/*n*-Propanol/ $\text{H}_2\text{O}$ /konz.  $\text{NH}_3$ /10-proz. Trichloressigsäure (50:30:15:8:1,5) und Besprühen mit dem Indikatorreagens zur Lokalisierung der Flecke wird die radiometrische Auswertung vorgenommen. Diese sollte mit einem GM-Zählrohr mit möglichst geringer Fensterdicke (Fensterdicke unseres Zählrohres:  $1,19\ \text{mg/cm}^2$ ) vorgenommen werden, da die Strahlung des  $^{35}\text{S}$  sehr energiearm ist. Am besten legt man eine Bleiplatte von  $2\ \text{mm}$  Stärke mit einer Blendenöffnung von  $20 \times 30\ \text{mm}$  auf den jeweils zu messenden Fleck, was die Strahlung benachbarter Flecke abschirmt.

Die Produkte der Neutronenbestrahlung von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  waren sehr gut nachzuweisen, jedoch wurde  $^{36}\text{Cl}$  nicht gefunden, was sich aus der Halbwertszeit von  $3,2 \cdot 10^5$  Jahren dieses Nuclids sehr gut verstehen lässt, da die Bestrahlungszeit nur 1 Std. betrug. Hingegen konnte Chlorid als  $^{38}\text{Cl}$  mit einer Halbwertszeit von 37,5 Min. sehr gut nachgewiesen werden.  $^{35}\text{S}$ , welcher sich als Sulfat in der Mitte der Fliessmittelverteilung befand, liess sich mit Hilfe der Zerfallskurve mit einer Halbwertszeit von 87 Tagen sehr gut bestimmen. Auf gleiche Weise wurde  $^{32}\text{P}$  als Phosphat am Start-

fleck nachgewiesen. Es zeigte sich, dass sich weiche  $\beta$ -Strahlung sehr gut auf Dünnschicht-Chromatogrammen messen lässt, da die Absorption der Schichten sehr klein ist.

## SUMMARY

Thin-layer chromatography is applied to the separation of  $^{234}\text{Th}$  from natural  $^{238}\text{U}$  and to the separation of the neutron activation products of  $\text{NH}_4\text{Cl}$ :  $^{38}\text{Cl}$ ,  $^{35}\text{S}$  and  $^{32}\text{P}$ .

Institut für anorganische Chemie der Universität Basel

## LITERATURVERZEICHNIS

[1] 9. Mitt.: H. SEILER & H. ERLENMEYER, *Helv.* **47**, 264 (1964).

## 11. Zur Kenntnis der BOHN-SCHMIDT'schen Reaktion

### 1. Mitteilung

### Isolierung und Strukturaufklärung neuartiger Verbindungen aus der Oleumschmelze von $\alpha$ -Hydroxyanthrachinonen

von J. Winkler<sup>1)</sup> und W. Jenny

(20. XI. 64)

Vor rund 75 Jahren entdeckte R. BOHN die Bildung wertvoller Farbstoffe bei der Einwirkung von hochprozentigem Oleum auf Anthrachinonderivate [1]. Fast gleichzeitig und unabhängig von BOHN stiess auch R. E. SCHMIDT auf die gleiche Reaktion [2]. Er erhielt durch Einwirkung von Oleum mit 70–80% freiem Schwefeltrioxid auf Alizarin einen neuen, Alizarinbordeaux genannten Farbstoff. L. GATTERMANN, welcher auf Anregung von SCHMIDT diesen Farbstoff untersuchte [3], machte die überraschende Feststellung, dass es sich bei Alizarinbordeaux um ein schwefelfreies Hydroxylierungsprodukt, das 1, 2, 5, 8-Tetrahydroxyanthrachinon (Chinalizarin) handelt. Diese Hydroxylierung mit hochprozentigem Oleum ist ganz allgemein auf Anthrachinonderivate mit mindestens einer Hydroxylgruppe in  $\alpha$ -Stellung anwendbar [4]. Dass SCHMIDT fast gleichzeitig eine Reihe anderer Methoden zur Einführung von Hydroxylgruppen in Anthrachinone fand [5], führte zu Missverständnissen bezüglich einer sauberen Definition der «BOHN-SCHMIDT'schen Reaktion». Im folgenden sei unter dieser Reaktion die Einwirkung von hochprozentigem Oleum<sup>2)</sup> auf Hydroxyanthrachinone mit mindestens einer  $\alpha$ -ständigen Hydroxylgruppe, bei milden Temperaturen (25–50°) verstanden [6].

Obwohl diese Methode der direkten Hydroxylierung zu den grundlegenden, auch grosstechnischen Reaktionen der Anthrachinonchemie zählt, finden sich in der wis-

<sup>1)</sup> Teil der Dissertation J. WINKLER, Universität Bern.

<sup>2)</sup> BOHN und SCHMIDT verwendeten bei ihren typischen Reaktionen Oleum mit 70–80% freiem  $\text{SO}_3$ .