

258. Dünnschichtchromatographie als Hilfsmittel in der Radiochemie

2. Mitteilung [1]

Untersuchung von Produkten der Neutronenbestrahlung einiger anorganischer Salze

von H. und M. Seiler

(14. X. 67)

Die Wertigkeitsstufen der bei Bestrahlung einer Verbindung mit Neutronen entstehenden Radionuclide müssen mit den ursprünglichen nicht übereinstimmen. Vielfach wird die höchst mögliche Wertigkeit beobachtet. Mit den Wertigkeitsänderungen sind naturgemäss Veränderungen in der Zusammensetzung der Substanzen verbunden. Die im folgenden beschriebenen Untersuchungen mit Natrium-pyrophosphat, Natriumchlorid, Natriumchlorit, Natriumchlorat und Natriumperchlorat dienen zum Studium derartiger Reaktionen.

Die genannten Substanzen wurden als Festkörper und in Lösung mit thermischen Neutronen bestrahlt, die hierbei entstehenden Rückstoss-Produkte nachgewiesen, getrennt und bestimmt. Sodann wurde der Einfluss von zugesetzten Cu^{2+} -, Zn^{2+} - und Mg^{2+} -Ionen auf die Art der Rückstoss-Produkte untersucht. Zur Trennung und zum Nachweis diente die Dünnschichtchromatographie, die es gestattet, kleinste Substanzmengen in einem einzigen Arbeitsgang zu trennen, und dies ohne Gefahr von Verlust durch Mitreissen oder Mitfällen und ohne zusätzliche chemische Operationen wie vorgängige Oxydation oder Reduktion. Alle zu vergleichenden Substanzen werden zudem im gleichen System behandelt, so dass Veränderungen in der prozentualen Zusammensetzung der Reaktionsprodukte während der Aufarbeitung nicht berücksichtigt werden müssen. Die quantitativen Bestimmungen werden radiometrisch durch Messung der β -Strahlung mit einem GEIGER-MÜLLER-Zähler durchgeführt.

1. *Pyrophosphat*. Verschiedene Autoren [2] haben die chemischen Effekte des Einfangs von Neutronen an diversen Phosphaten untersucht und dabei die unterschiedlichsten Produkte nachgewiesen. Salze der Phosphorsäuren eignen sich besonders für derartige Untersuchungen, da Phosphor bei der Bestrahlung mit thermischen Neutronen praktisch nur eine einzige Kernreaktion eingeht, nämlich die Reaktion $^{31}\text{P} (n, \gamma) ^{32}\text{P}$; die mit energiereichen Neutronen mögliche Reaktion $^{31}\text{P} (n, p) ^{31}\text{Si}$ konnte bei unseren Untersuchungen nicht festgestellt werden. Sauerstoff weist einen sehr kleinen Wirkungsquerschnitt für Reaktionen mit thermischen Neutronen auf, so dass nicht mit weiteren Rückstoss-Produkten aus den Phosphorverbindungen gerechnet werden muss. Daneben werden die Radionuclide der begleitenden Kationen erhalten.

Bestrahlt und untersucht wurde $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ fest und in 0,25M Lösungen ohne Zusatz sowie mit Zusätzen von Kupfer-, Zink- und Magnesium-Ionen im Molverhältnis 2:1 und 100:1. Die chromatographische Trennung der Bestrahlungsprodukte gelang mit Hilfe eines bekannten Fließmittels [5] (Methanol : konz. NH_3 : 10-proz. Trichloressigsäure : Wasser = 50:15:5:30).

Im Gegensatz zu früheren Autoren [3] konnten wir unter unseren Versuchsbedingungen keine höheren Polyphosphate als Reaktionsprodukte feststellen. Der aktivierte Phosphor wurde im unveränderten Pyrophosphat, sowie in gebildetem Orthophosphat und Phosphit gefunden. Die Mengenverhältnisse der entstandenen aktivierten Verbindungen waren von der Art des zugesetzten Kations deutlich abhängig (Tabelle 1). In allen Fällen entstand hauptsächlich Orthophosphat, der Anteil an Pyrophosphat blieb immer nahezu gleich. Bei Zusatz von Cu^{2+} -Ionen war der Phosphit-Anteil deutlich erhöht. In Gegenwart von Zn^{2+} - und Mg^{2+} -Ionen entstand mehr Orthophosphat als in reiner $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ -Lösung oder bei Zusatz von Cu^{2+} -Ionen.

Tabelle 1. *Prozentuale Verteilung des ^{32}P auf die verschiedenen Phosphorverbindungen*

Bestrahltes Ausgangsmaterial	pH	$\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$	PO_4^{3-}	PO_3^{3-}
$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$, fest		61,04	37,04	1,92
$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$, 0,25 M	10,07	14,05	74,85	11,1
$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$, 0,25 M + CuSO_4 2:1	8,03	11,32	58,63	30,05
$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$, 0,25 M + CuSO_4 100:1	10,03	16,9	64,0	19,1
fest bestr. $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$, 0,25 M + CuSO_4 100:1	10,03	60,7	38,0	1,3
$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$, 0,25 M + ZnSO_4 2:1	8,2	12,58	83,45	3,97
$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$, 0,25 M + ZnSO_4 100:1	10,0	12,36	78,92	8,72
fest bestr. $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$, 0,25 M + ZnSO_4 100:1	10,0	62,15	36,15	1,7
$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$, 0,25 M + MgSO_4 100:1	10,0	11,9	80,0	8,1
fest bestr. $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$, 0,25 M + MgSO_4 100:1	10,0	60,5	37,5	2,0

In einer zweiten Versuchsreihe wurde in festem Zustand bestrahltes $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ (die Anteile der entstandenen aktiven Substanzen sind aus Tabelle 1 ersichtlich) in Lösung gebracht und mit den oben genannten Kationen im Molverhältnis 100:1 gemischt. Selbst nach Wartezeiten von mehr als einer Woche – ohne weitere Bestrahlung – konnte weder eine zusätzliche Spaltung des Pyrophosphats noch eine Erhöhung des Phosphitgehalts beobachtet werden.

In einer dritten Versuchsreihe wurden Lösungen von in festem Zustand bestrahltem Natriumpyrophosphat ohne und mit Zusatz von Cu^{2+} -, Zn^{2+} - und Mg^{2+} -Ionen mit Hilfe einer ^{60}Co -Quelle mit einer γ -Dosis von 10^5 r bestrahlt. Es konnte weder eine zusätzliche Spaltung von Pyrophosphat noch eine Änderung in den Mengenverhältnissen der anderen Produkte, etwa durch Radiolyse oder Wechselwirkung mit den in den bestrahlten Lösungen entstandenen Radikalen, nachgewiesen werden.

Aus diesen Versuchen lässt sich schliessen, dass die Spaltung des Natriumpyrophosphats bei der Neutronenbestrahlung allein durch den SZILLARD-CHALMERS-Effekt bewirkt wird. Art und Mengenverhältnisse der Bruchstücke werden jedoch von gleichzeitig in der bestrahlten Lösung anwesenden Kationen beeinflusst. Die Erhöhung des Anteils an PO_3^{3-} in Gegenwart von Cu^{2+} sowie an PO_4^{3-} in Gegenwart von Zn^{2+} und Mg^{2+} während der Bestrahlung muss auf eine katalytische Wirkung zurückzuführen sein, da keine stöchiometrische Abhängigkeit von der Konzentration der Metall-Ionen zu beobachten ist.

Die vermehrte Bildung von PO_3^{3-} in Gegenwart von Cu-Ionen kann auf der Fähigkeit des Kupfers beruhen, sowohl im 1-wertigen als auch im 2-wertigen Zustand stabile Komplexe auszubilden, während weder Zn- noch Mg-Ionen in wässrigen Lösungen anders als 2wertig vorliegen können.

Wie Tabelle 1 zeigt, hat im Bereich von 8–10 das pH keinen oder nur einen geringen Einfluss. So weist 0,25M $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ nach Zusatz von Zn-Ionen im Molverhältnis 2:1 das pH 8,2, bei einem solchen von 100:1 das pH 10,0 auf. Beide Lösungen enthielten aber nach der Bestrahlung nahezu gleich viel aktives Pyrophosphat. (Die entstandenen aktiven Kationen blieben auf dem Chromatogramm am Startfleck zurück und verursachten keine Störung der Messergebnisse.)

2. *Chlorverbindungen.* Bestrahlungsversuche mit Neutronen wurden an NaCl, NaClO_2 , NaClO_3 und NaClO_4 durchgeführt, die als Festkörper und in 2,5M Lösungen bestrahlt wurden. Lösungen von NaCl und NaClO_4 wurden auch in Gegenwart von Cu^{2+} -Ionen im Molverhältnis 1:1 und 100:1 bestrahlt.

Bei der Neutronenbestrahlung von Chlor sind 3 Kernreaktionen zu erwarten, ^{37}Cl (n, γ) ^{38}Cl , ^{35}Cl (n, p) ^{35}S und ^{35}Cl (n, α) ^{32}P . Vorversuche ergaben, dass SO_4^{2-} , PO_4^{3-} wie auch die aktiven Kationen im Chromatogramm am Startfleck verblieben. Radiometrische Messungen am Startfleck zeigten, dass hauptsächlich die n, γ -Reaktion stattfindet, welche ^{38}Cl mit einer Halbwertszeit von 37,5 Min. liefert.

Mit Ausnahme des in Lösung bestrahlten Chlorits wurde das aktivierte Chlor (s. Tabelle 2) überall hauptsächlich als Chlorid gefunden. Bei Bestrahlung von festem und von gelöstem NaCl wurden daneben nur geringe Mengen an aktivem Chlorit gefunden, hingegen weder Chlorat noch Perchlorat. Beim 80-proz. NaClO_2 (Handelsform) lag nach der Bestrahlung als Festkörper das aktivierte Chlor zum grösseren Teil als Chlorid neben einem noch beträchtlichen Anteil an Chlorit und Spuren von Chlorat vor, beim Versuch in Lösung jedoch wie erwähnt zum grösseren Teil als Chlorit.

Tabelle 2. *Prozentuale Verteilung des ^{38}Cl auf die verschiedenen Chlor-Verbindungen*

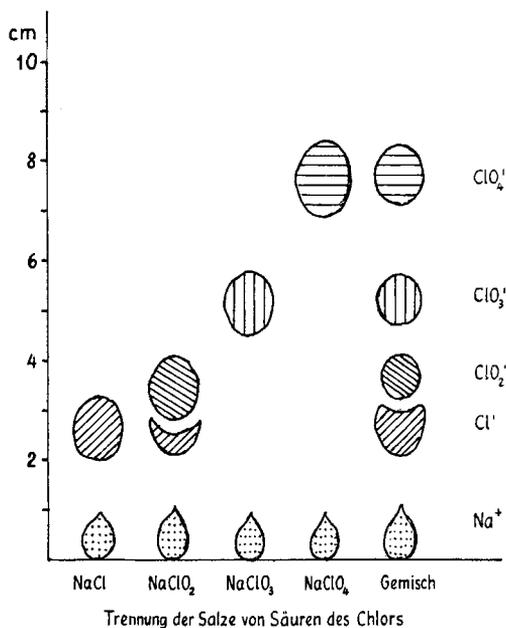
Bestrahtes Ausgangsmaterial	ClO_4^-	ClO_3^-	ClO_2^-	Cl^-
NaCl fest	0	0	10,5	89,5
NaCl 2,5N	0	0	9,3	90,7
NaClO_2 fest	0	1	27,8	71,2
NaClO_2 2,5N	0	0	61,5	38,5
NaClO_3 fest	Spuren	4,2	7,0	88,7
NaClO_3 2,5N	Spuren	Spuren	24,1	75,5
NaClO_4 fest	Spuren	8,5	5,6	85,5
NaClO_4 2,5N	Spuren	Spuren	9,9	89,5
NaCl 2,5N + Cu 1:1	0	Spuren	2,8	97,1
NaCl 2,5N + Cu 100:1	Spuren	Spuren	11,7	87,6
NaClO_4 2,5N + Cu 1:1	Spuren	Spuren	4,5	94,8
NaClO_4 2,5N + Cu 100:1	Spuren	Spuren	13,2	86,2

Beim Chlorat wurden neben, viel aktivem Chlorid, Chlorit und wenig unverändertes Chlorat gefunden, letzteres bei Bestrahlung des Festkörpers reichlicher als beim Versuch in Lösung.

Nach der Bestrahlung von festem oder von gelöstem Natriumperchlorat traten als Nebenprodukte wenig Chlorat und Chlorit und Spuren von Perchlorat auf. Bei der Bestrahlung des Festkörpers war der Chlorit-Anteil niedriger als in Lösung, der Chlorat-Anteil hingegen grösser.

Ein Zusatz von Cu^{2+} -Ionen im Molverhältnis 1:1 bewirkte bei NaCl und NaClO_4 eine vermehrte Bildung von Chlorid; im Molverhältnis 100:1 war der Einfluss gering.

Das bei der Trennung der Produkte des Pyrophosphats benutzte Fließmittel versagte im Falle der Chlorverbindungen. Mit Hilfe eines von uns ausgearbeiteten Fließmittels (Isopropanol:Tetrahydrofuran:konz. $\text{NH}_3 = 50:30:20$) konnten aber Cl^- , ClO_2^- , ClO_3^- und ClO_4^- einwandfrei voneinander getrennt werden. Lediglich ClO^- konnte nicht nachgewiesen werden; auch bei Kontrollversuchen mit frischer NaClO -Lösung wurden nur Cl^- und ClO_3^- gefunden. Dies deutet darauf hin, dass im angewandten Fließmittel ClO^- disproportioniert wird. Auch der Ersatz des Ammoniaks im Fließmittel durch Pyridin und verschiedene Alkylamine verhinderte die Disproportionierung nicht.



Experimentelles. – Die Bestrahlungen mit thermischen Neutronen wurden im physikalischen Institut der Universität Basel mit einem Fluss von ca. $3 \cdot 10^{10} \text{ n} \cdot \text{s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ durchgeführt.

Die bestrahlten Substanzen wurden mittels aufsteigender Dünnschichtchromatographie auf Schichten aus Kieselgel MN-S-HR getrennt. Zur sicheren Lokalisierung der einzelnen Verbindungen entsprechenden Flecke wurden zusätzlich inaktive Lösungen der Alkali-Salze der erwarteten Verbindungen (je $1 \mu\text{l}$ 0,1M Lösungen der Phosphate bzw. 0,5M Lösungen der Salze der Chlor-Säuren) aufgetragen.

A. Chromatographische Trennungen

1. *Phosphorverbindungen.* – *Fließmittel:* Methanol: konz. NH_3 :10-proz. Trichloressigsäure: Wasser = 50:15:5:30 [5]. Laufzeit 50–60 Min. Zur Sichtbarmachung wird nacheinander mit folgenden Lösungen besprüht [4]: a) 4 g Na-Molybdat, 5 g NH_4NO_3 in 100 ml H_2O +10 ml konz. HNO_3 ; b) 30 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$, 1 g Na_2SO_3 , 7 H_2O und 0,2 g Metol in 100 ml H_2O . Es resultieren blaue Flecke.

2. *Chlorverbindungen.* – *Fließmittel:* Isopropanol:Tetrahydrofuran: konz. $\text{NH}_3 = 50:30:20$. Laufzeit 70–80 Min. Zur Sichtbarmachung wird das entwickelte Chromatogramm nach Trocknen bei Raumtemperatur mit einer 0,1-proz. Lösung von Methylrot in 50-proz. Äthanol besprüht. Die Alkali-Ionen der Auftragelösungen werden durch Ionenaustausch am Start zurückgehalten – gelbe Flecke –, während die Anionen mit dem im Fließmittel vorhandenen Ammoniak Ammonium-

Salze bilden. Durch noch in der Schicht vorhandenes Ammoniak erscheint das ganze Chromatogramm gelb. Nun wird 10–15 Min. bei 110° getrocknet, wobei sich ungebundenes NH_3 verflüchtigt und am Ort der Chlorverbindungen rote Flecke auftreten, bewirkt durch die Hydrolyse der NH_4 -Salze. ClO_2^- -Ionen wurden ausserdem durch anschliessendes Besprühen mit einer 2-proz. wässrigen KJ-Lösung nachgewiesen. Jodid wird durch ClO_2^- zu J_2 oxydiert, das mit der in der Schicht als Bindemittel enthaltenen Stärke eine intensive Blaufärbung gibt.

Relative Steighöhen der Ionen: $\text{Cl}^- < \text{ClO}_2^- < \text{ClO}_3^- < \text{ClO}_4^-$ (s. Figur).

B. *Radiometrische Messungen.* Da ^{32}P nur β -Strahler ist, konnte die radiometrische Messung mit einem GEIGER-MÜLLER-Zählrohr mit 1,12 mg/cm² Fensterbelegung direkt durch Messung der Strahlung der einzelnen Flecke auf dem Chromatogramm durchgeführt werden. Um Störungen durch benachbarte Flecke auszuschliessen, wurden diese mit einer Bleiplatte von 5 mm Dicke abgeschirmt.

Im Falle der Chlorverbindungen war diese Messanordnung nicht benutzbar, da ^{38}Cl sowohl β - als γ -Strahler ist. Es wurden deshalb die Flecke aus dem Chromatogramm sorgfältig ausgeschabt und in Mess-Schälchen bei konstanter Geometrie ihre β -Strahlung gemessen.

SUMMARY

The chemical fate of sodium pyrophosphate and sodium salts of chloro-acids in neutron irradiation, and the influence of the presence of metal-ions was investigated by using thinlayer chromatography for separations of reaction products, and radiometric measurements.

Institut für Anorganische Chemie
Universität Basel

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] H. & M. SEILER, *Helv.* **48**, 117 (1965).
- [2] W. F. LIBBY, *J. Amer. chem. Soc.* **62**, 1930 (1940); A. H. W. ATEN *et al.*, *Science* **115**, 267 (1952); J. G. A. FISKELL *et al.*, *Canad. J. Chemistry* **30**, 9 (1952); P. A. SELLERS, T. R. SATO & H. H. STRAIN, *J. inorg. nuclear Chemistry* **5**, 31 (1957).
- [3] R. F. C. CLARIDGE & A. G. MADELOCK, «Chemical Effects of Nuclear Transformations», Bd. 1, Proceedings of the Symposium Prag 1960, S. 475; L. LINDNER & G. HARBOTTE, *ibid.* S. 485; T. R. SATO & H. H. STRAIN, *ibid.* S. 501.
- [4] T. RÖSSEL, *Z. analyt. Chem.* **197**, 333 (1963).
- [5] H. SEILER, *Helv.* **44**, 1753 (1961).

259. Zur Synthese von D-Glucopyrano-(*cis*-2',1'-c)-1,2,3,4-tetrahydro-isochinolin

von O. Wacker und H. Fritz

(19. X. 67)

Das Verfahren von POMERANZ-FRITSCH [1] (Varianten s. [2] [3]) zur Darstellung von Isochinolin durch Dehydratisierung von Benzal- oder Benzyliminoacetalen [2] in Gegenwart von Säuren ist eine präparative Standardreaktion geworden. Kürzlich haben BOBBIT *et al.* [4] bei der Untersuchung der Reaktion von Benzylaminoacetalen mit verdünnter Säure einen neuen Weg zur Darstellung von 1,2,3,4-Tetrahydro-isochinolin gefunden.