

35. Dünnschichtchromatographie als Hilfsmittel in der Radiochemie

3. Mitteilung [1]

Trennung von ^{99}Mo und ^{99}Tc

von H. Seiler

Institut für Anorganische Chemie, Universität Basel

(12. X. 68)

Summary. The separation of ^{99}Tc from neutron irradiated ammonium molybdate by thin-layer chromatography is described.

Bei Kernumwandlungen durch Bestrahlen mit Neutronen oder durch radioaktiven Zerfall werden häufig kleinste Mengen von Verbindungen von Elementen gefunden, welche mit den ursprünglich vorhandenen nicht identisch sind. Wie wir schon in vorhergehenden Mitteilungen [1] zeigen konnten, eignet sich die Dünnschichtchromatographie gut zur Auftrennung solcher Gemische, wobei die entstandenen Verbindungen der neuen Nuklide trägerfrei erhalten werden können.

Natürliches Molybdän besteht aus dem Gemisch folgender Isotopen: ^{92}Mo (15,84%), ^{94}Mo (9,04%), ^{95}Mo (15,72%), ^{96}Mo (16,53%), ^{97}Mo (9,46%), ^{98}Mo (23,78%) und ^{100}Mo (9,13%).

Während ^{94}Mo , ^{96}Mo und ^{97}Mo beim Einfang thermischer Neutronen die jeweils folgenden stabilen Isotopen liefern, werden aus ^{92}Mo , ^{98}Mo und ^{100}Mo die darauf folgenden Radionuklide erhalten. Aus ^{92}Mo entsteht $^{93\text{m}}\text{Mo}$ und hieraus durch γ -Zerfall ^{93}Mo , jedoch ist der Wirkungsquerschnitt für diese Reaktion klein ($\sigma < 0,006\text{ b}$). $^{93\text{m}}\text{Mo}$ ist ein γ -Strahler mit einer Halbwertszeit von 6,8 h, das daraus resultierende ^{93}Mo zerfällt in einem EC-Zerfall mit einer Halbwertszeit von 10^4 a. Das aus ^{100}Mo ($\sigma = 0,2\text{ b}$) entstehende ^{101}Mo geht durch β - und γ -Zerfall mit einer Halbwertszeit von 14,6 min in ^{101}Tc über, einem β -, γ -Strahler mit einer Halbwertszeit von 14,0 min. Aus ^{98}Mo entsteht durch n, γ -Reaktion ($\sigma = 0,51\text{ b}$) ^{99}Mo , ein β -, γ -Strahler mit einer Halbwertszeit von 67,0 h, welcher beim Zerfall $^{99\text{m}}\text{Tc}$ ($t_{1/2} = 6,04\text{ h}$), einen γ -Strahler liefert, aus welchem ^{99}Tc , ein β -Strahler mit einer Halbwertszeit von $212 \cdot 10^3$ a, entsteht.

Bestrahlt man Molybdän in Form von Ammoniummolybdat, so sind ausser den genannten Radio-Isotopen des Molybdäns keine anderen länger lebenden Radionuklide zu erwarten, da auf Grund der kleinen Wirkungsquerschnitte H, N und O keine messbaren Mengen Radionuklide liefern. Wird nach der Bestrahlung eine Wartezeit von einigen Stunden eingehalten, so sind ausser ^{99}Mo und ^{99}Tc keine Radionuklide nachweisbar, da sowohl ^{101}Mo wie auch das daraus entstehende ^{101}Tc bereits abgeklungen sind, während ^{93}Mo infolge seines kleinen Wirkungsquerschnittes und seiner sehr grossen Halbwertszeit nicht beobachtet werden kann.

Die danach einzig nachweisbaren Radionuklide ^{99}Mo und ^{99}Tc können nun mit Hilfe der Dünnschichtchromatographie ausgezeichnet voneinander getrennt werden, wobei bereits kleine Aktivitäten an ^{99}Mo für einen hinreichend genauen Nachweis der

entstandenen Nuklide genügen. Hierzu wird das im Reaktor bestrahlte Ammoniummolybdat in möglichst wenig 6 M HNO_3 gelöst. Einige μl dieser Lösung werden auf eine mit Cellulose beschichtete Dünnschichtplatte aufgetragen und mit *n*-Butanol ges. mit 1 N HCl entwickelt. Nach dem Trocknen der Platte wird die vom Fließmittel durchlaufene Strecke vom Startfleck aufwärts mit einem GM-Zählrohr abgetastet. Während am Startfleck eine hohe Impulsrate erhalten wird (β -Strahlung des ^{99}Mo), geht die Zählrate dann sehr rasch auf den Untergrund-Wert zurück; im oberen Drittel der Fließmittelverteilung zeigt sich wieder eine kleine Erhöhung der Zählrate. Diese letztere Zone ist ziemlich schmal. (Fig. 1)

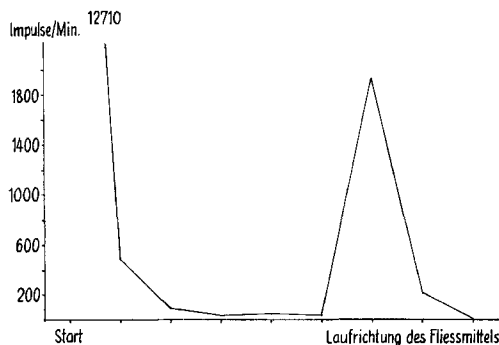


Fig. 1. Verteilung der aktiven Substanzen im Chromatogramm

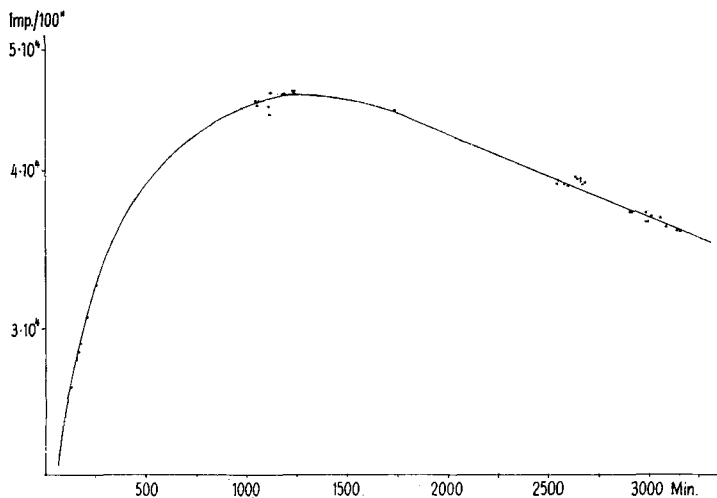
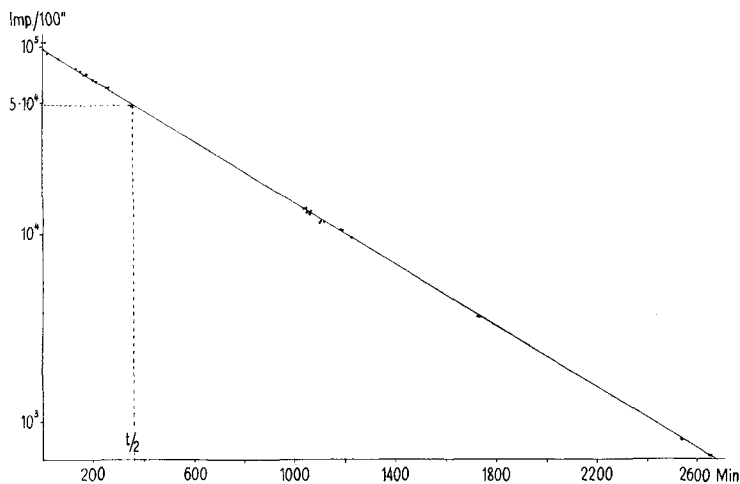
Wird die Schicht an den Orten erhöhter Zählraten herausgelöst und in einem γ -Spektrometer gemessen, so erhält man von der am Startfleck abgelösten Substanz ein dem ^{99}Mo entsprechendes γ -Spektrum mit verhältnismässig kleinen Zählraten. Das γ -Spektrum des oberen Flecks hingegen weist eine hohe Zählrate auf und entspricht dem des ^{99m}Tc .

Verfolgt man die Zerfallsraten der beiden Flecke durch Messung der γ -Strahlung von 0,14 MeV über einen grösseren Zeitraum, so kann im unteren Fleck anfänglich ein Anwachsen der Zerfallsrate beobachtet werden (ca. 23 h) und anschliessend ein Abfall mit einer Halbwertszeit von 67 h. Der ansteigende Teil der Kurve entspricht der Neubildung des ^{99m}Tc aus ^{99}Mo und der absteigende Teil dem Zerfall von ^{99}Mo . Die experimentellen Daten stimmen gut mit den berechneten Werten überein (Fig. 2).

Der obere Fleck hingegen zeigt bei diesen Messungen die Zerfallskurve von ^{99m}Tc ($t_{1/2} = 6,04$ h) (Fig. 3). Molybdat wurde nicht nur durch Messung der Strahlung, sondern auch chemisch durch die Reaktion mit α, α' -Dipyridyl und Sn^{2+} nachgewiesen, wobei eine intensive rotviolette Färbung den Ort des Molybdat anzeigt. Chemisch war am Ort des Tc-Flecks kein Molybdat nachweisbar. Radiometrische Messungen und chemischer Nachweis zeigen, dass Tc – vermutlich als Pertechnat – und Molybdat quantitativ voneinander getrennt wurden.

Weiterhin wurden vergleichende Versuche mit steigenden Auftragemengen an bestrahltem Gemisch durchgeführt und das Verhältnis der γ -Zählraten am Ort des Molybdat bzw. Pertechnats festgestellt.

Die Abtrennung des aus dem am Startfleck zurückgebliebenen ^{99}Mo nachgebildeten ^{99}Tc kann nach Einhalten einer Wartezeit (z. B. 23 h) im selben Chromatogramm

Fig. 2. Messung des γ -Zerfalls im unteren FleckFig. 3. Messung des γ -Zerfalls im oberen Fleck

wiederholt werden. Hierzu wird die chromatographische Entwicklung, wie vorher beschrieben, nochmals durchgeführt. Es lässt sich also ein sog. «Melkprozess» durchführen.

Das chromatographisch abgetrennte ^{99}Tc kann nach dem Ausschaben des Adsorbens am Ort erhöhter Zählraten im oberen Drittel des Chromatogramms durch verschiedene Lösungsmittel aus dem Adsorbens herausgelöst werden, z. B. durch Erwärmen des Schichtmaterials mit Alkohol oder mit 2N HNO_3 und anschliessendes Abzentrifugieren des Cellulosepulvers. Die im Adsorbens verbleibende Aktivität war bei der Elution mit 2N HNO_3 etwas kleiner als bei Verwendung von Alkohol.

Diese chromatographische Trennung eignet sich besonders für die analytische Untersuchung von $^{99\text{m}}\text{Tc}$ -Präparaten auf Spuren von noch anwesendem ^{99}Mo . So

konnte in käuflichem Pertechnat nach der chromatographischen Entwicklung am Startfleck bzw. wenig darüber eindeutig ^{99}Mo auf Grund der β -Strahlung und des γ -Spektrums nachgewiesen werden.

Experimentelles. – 0,5 g Ammoniummolybdat wurden im Nullenergie-Reaktor des Physikalischen Instituts der Universität Basel 2 Std. bei einer Leistung von 2 kW thermisch bestrahlt. Nach ca. 15 Std. Wartezeit (Abklingen der Strahlung von ^{101}Mo und ^{101}Tc) wurde die bestrahlte Substanz in einer minimalen Menge 6 M HNO_3 gelöst. Von dieser konzentrierten Lösung wurden Portionen von ca. 2 μl aufgetragen, wobei zwischen den Auftragungen mit einem Föhn getrocknet wurde, bis eine Zählrate von ca. 25 000 Imp./Min. mit einem dünnfenstrigen GM-Zählrohr (Fensterdicke 1,15 mg/cm^2) erhalten wurde.

Chromatographische Trennung: 0,5 mm dicke Schicht von Cellulose MN 300; Fließmittel: *n*-Butanol ges. mit 1N HCl; Laufzeit: ca. 1,5 Std.

Nach der Entwicklung wurden die Platten ca. 20 Min. bei 120° getrocknet. Dann wurde das Chromatogramm mit einem GM-Zählrohr mit einer Bleiblende von 2 mm Dicke und einer Öffnung von 20 \times 12 mm abgetastet. Die Zonen grösster Impulsraten wurden abgelöst und ihre γ -Emissionen in einem 1-Kanal- γ -Spektrometer unter Verwendung eines Bohrlochkristalls gemessen.

Chemischer Nachweis des Molybdäns: Das Chromatogramm wurde nacheinander mit 0,1-proz. äthanolischem (96-proz.) α, α' -Dipyridyl und mit 1-proz. SnCl_2 in 10-proz. HCl besprüht (Molybdän gibt rotviolette Flecke).

Wir danken dem SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS ZUR FÖRDERUNG DER WISSENSCHAFTLICHEN FORSCHUNG für die Unterstützung dieser Arbeit.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] H. & M. SEILER, *Helv.* 48, 117 (1965); *Helv.* 50, 2477 (1967).

36. Über 1,4-Di-äthoxycarbonyl-cyclohexandion-(2,3) und daraus erhaltene Phenazinderivate

H. R. Schweizer¹⁾

EASTMAN RESEARCH AG, Zürich

(15. VII. 64)²⁾

Zusammenfassung. Das bisher unbekannte 1,4-Di-äthoxycarbonyl-cyclohexandion-(2,3) wurde durch Kondensation von Diäthyladipat mit Diäthylloxalat in 10% Ausbeute erhalten. Von den beiden Ketogruppen des Dions reagiert im allgemeinen nur die eine. Mit *o*-Phenylendiamin bildet sich 1,4-Di-äthoxycarbonyl-2,3,5,10-tetrahydrophenazin, das sich über die 5,10-Dihydroverbindung zum 1,4-Di-äthoxycarbonyl-phenazin dehydrieren lässt. Die Verseifung des letzteren führt zur bisher unbekanntenen Phenazin-1,4-dicarbonsäure. Die Umsetzungen lassen sich auf substituierte *o*-Phenylendiamine ausdehnen.

2,3-Cyclohexandion-1,4-dicarbonsäureester waren bisher unbekannt, obschon der isomere Succinylornsteinsäureester wie auch der 1,4-Cyclohexandion-2,3-dicarbonsäureester schon lange beschrieben sind.

¹⁾ Jetzige Anschrift: c/o J. R. GEIGY AG, Departement Forschung Farbstoffe, 4000 Basel 21. – Allfällige Zuschriften sind an den Autor erbeten.

²⁾ Red.: Auf Wunsch des Verfassers erst jetzt veröffentlicht.