

221. Dünnschichtchromatographie als Hilfsmittel in der Radiochemie

5. Mitteilung

Abtrennung von Hg aus einem Gemisch von Kationen

von H. Seiler

Institut für Anorganische Chemie, Universität Basel

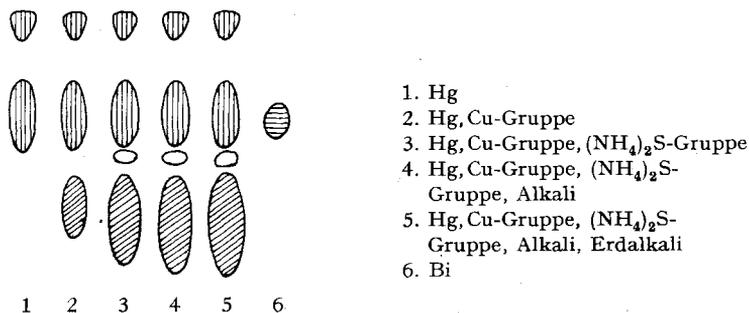
(30. IX. 70)

Summary. The separation of Hg from a mixture of many cations by thin-layer chromatography, and its subsequent determination by activation analysis is described.

Vielfach ist es von Interesse, aus einem Gemisch vieler Ionen nur eines abzutrennen und zu bestimmen, wobei über den Rest der Ionen keine Auskunft gefordert wird. Andererseits muss in vielen Fällen für Nachweis und Bestimmung das gesuchte Ion (in diesem Falle $\text{Hg}^{\text{I+II}}$) abgetrennt werden, da Begleit-Ionen den Nachweis bzw. die Bestimmung verhindern oder beeinträchtigen können [1]. So suchten wir eine schnelle und einfache Methode, um Hg aus einem Gemisch vieler Kationen verschiedener analytischer Gruppen selektiv abzutrennen. Hierzu eignet sich besonders die Dünnschichtchromatographie, da die Trennung über einen weiten Konzentrationsbereich quantitativ verläuft und keine Überführungen, Fällungen, Filtrationen und andere, Verluste verursachende Operationen benötigt.

Bei unseren Versuchen wurde Hg mittels Neutronenaktivierungsanalyse bestimmt. Durch die im zu analysierenden Gemisch vorliegenden Ionen wurde aber das γ -Spektrum derart kompliziert, dass eine Auswertung des Hg-Spektrums unmöglich wurde.

Daher trennten wir das Gemisch dünn-schichtchromatographisch auf Kieselgel mit einem Fließmittel aus 80 ml *n*-Butanol und 20 ml 4 N HNO_3 auf. Hierbei wandern sowohl Hg^{I} als auch Hg^{II} in die obere Hälfte der Fließmittelverteilung (2 Flecke), während die anderen Ionen in der unteren Hälfte verbleiben. Lediglich Bi wandert wie Hg (s. Fig.). Durch Besprühen mit Diphenylcarbazid können auch noch Spuren von Hg sichtbar gemacht werden.



Abtrennung von Hg aus einem Gemisch vieler Kationen

Um etwa ursprünglich in der Schicht vorhandene störende Ionen zu entfernen, lässt man die Schicht mit einem Fließmittel aus 50 ml Methanol und 20 ml 4N HNO₃ vollständig durchlaufen. Hierdurch werden störende Ionen wie Alkali- und Halogenid-Ionen zum obersten Ende der Schicht verdrängt. Nach Trocknen der gereinigten Schicht bei 120° wird die Lösung des zu trennenden Gemischs aufgetragen; nach der Trocknung mit einem Fön wird das Chromatogramm im angegebenen Fließmittel entwickelt.

Für die Bestimmung liess man ein Standardgemisch mit bekanntem Hg-Gehalt mitlaufen. Die Flecke der zu analysierenden Substanz, des Vergleichsstandards und eine entsprechende Menge Kieselgel ohne Substanz – auf der Höhe des Rf-Wertes von Hg – wurden herausgekratzt, in Polyäthylenröhrchen von 5 mm \varnothing und 50 mm Länge abgefüllt und im Kernreaktor 3 Std. bei einem Fluss von $3 \cdot 10^{10} n \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ bestrahlt. Hierbei werden von den am Kieselgel adsorbierten Metallen lediglich aus dem Hg γ -Strahler gebildet, da eventuell das Hg begleitendes Bi bei der Bestrahlung mit Neutronen kein einen γ -Zerfall aufweisendes Radioisotop ergibt (s. Tabelle).

Verhalten der Isotope von Hg und Bi bei der Aktivierung

Nat. Isotop	Häufigkeit %	σ	Radioisotop	$t_{1/2}$	γ -Energie in MeV	γ -Anteil %
¹⁹⁶ Hg	0,146	420	^{197m} Hg	24 h	0,130	96
					0,133	
					0,164	
					0,279	
¹⁹⁶ Hg	0,146	880	¹⁹⁷ Hg	65 h	0,407	100
					0,077	
					0,192	
					0,269	
¹⁹⁸ Hg	10,02	0,018	^{199m} Hg	42 min	0,368	100
					0,185	
¹⁹⁹ Hg	16,84	2000	–			
²⁰⁰ Hg	23,13	50	–			
²⁰¹ Hg	13,22	50	–			
²⁰² Hg	29,80	3,8	²⁰³ Hg	47 d	0,279	100
²⁰⁴ Hg	6,85	0,4	²⁰⁸ Hg	5,2 min	0,205	klein
²⁰⁹ Bi	100	0,02	^{210m} Bi	$2,6 \cdot 10^6$ a	kein γ	
²⁸ Si	92,21	0,08	–			
²⁹ Si	4,70	0,28	–			
³⁰ Si	3,09	0,11	³¹ Si	2,62 h	1,26	0,07

Für die Bestimmung wird von den Hg- γ -Emissionen mit Vorteil diejenige des ^{197m}Hg von 130 keV gemessen. Das bei der Bestrahlung von Kieselgel gebildete ³¹Si stört nicht, da es eine γ -Energie von 1,26 MeV mit einem γ -Anteil von 0,07% aufweist, welche sehr gut diskriminiert werden kann.

30 Min. nach Bestrahlungsende wurden die aktivierten Proben mit Hilfe eines Einkanal- γ -Spektrometers unter Verwendung eines 2-inch-Bohrlochkristalls (NaJ(Tl)) gemessen, wodurch eine gute und reproduzierbare Zählgeometrie erhalten wurde. Aus den Zählraten der bestrahlten Proben wird der Gehalt an Hg ermittelt; die Probe ohne Substanz dient zur Ermittlung der Untergrund-Zählrate.

Es konnte noch 1 μg Hg neben 150 μg eines Gemisches vieler Kationen mit einer Genauigkeit von $\pm 4\%$ bestimmt werden. Erfassungsgrenze und Fehlerbreite waren weitgehend durch den Neutronenfluss des zur Verfügung stehenden Kernreaktors des Physikalischen Instituts der Universität Basel gegeben.

Experimentelles. – Schicht: Kieselgel MN S–HR. – Auftragslösungen: a) Gemisch der Ionen von Pb, Bi, Cu, Cd, Co, Ni, Zn, Mn, Fe, Cr, Al, Ba, Sr, Ca, Mg, K, Na, Li, mit und ohne Hg, je 0,1M in 3M HNO_3 ; b) 0,1M $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ in 3M HNO_3 . Es wurde jeweils 1 μl aufgetragen. – Fließmittel: 80 ml *n*-Butanol und 20 ml 4N HNO_3 . – Nachweisreagens: 2-proz. Diphenylcarbazid in Methanol/Äthanol 1:1; Hg: violett, Bi: rosarot.

Wir danken dem *Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung* für die Unterstützung dieser Arbeit.

LITERATURVERZEICHNIS

[1] J. Bäumler & S. Rippstein, Mitt. Lebensmitt. Hyg. 54, 57 (1963).

222. Allylic Oxidation of some 5,6-Unsaturated Steroids with Lead Tetraacetate

Communication XXII on Reactions with Lead Tetraacetate¹⁾

by M. Stefanović, A. Jokić, Z. Maksimović, Lj. Lorenc and M. Lj. Mihailović²⁾

Department of Chemistry, Faculty of Sciences, University of Belgrade, and
Institute for Chemistry, Technology and Metallurgy, Belgrade, Yugoslavia

(31. VIII. 70)

Summary. Oxidation of cholesteryl acetate and diosgenyl acetate with lead tetraacetate in benzene or glacial acetic acid solution results in allylic acetoxylation in the C-7 position. These reactions are nonstereospecific, and in both solvents mixtures of the corresponding 7 β - and 7 α -epimeric acetoxy derivatives are formed. On the basis of the results, the mechanism of this oxidation reaction is discussed.

The importance of introducing the hydroxy function in the C-7 position of cholesterol (and other Δ^5 -steroids), particularly in the less stable axial 7 α -position suitable for *trans*-diaxial elimination and obtention of the precursor of vitamin D₃, has been widely discussed and different aspects of this problem have been envisaged [2]. On the other hand it is known that cyclic olefins may undergo allylic oxidation when treated with metal acetates [3] [4]. Having this in mind, we have now investigated the action of lead tetraacetate on some Δ^5 -steroids³⁾, namely on cholesteryl acetate (I) and diosgenyl acetate (IV), in view of exploring the possibility of a one-step introduction of the acetoxy function in the allylic 7 β - and/or 7 α -position.

¹⁾ Communication XXI: s. reference [1].

²⁾ Address for correspondence: Department of Chemistry, Faculty of Sciences, Studentski trg 16, P.O. Box 550, Belgrade, Yugoslavia.

³⁾ The lead tetraacetate (+ iodine) allylic acetoxylation of a Δ^5 -steroid system has been reported previously only as a trace reaction [5].