

53. Dünnschichtchromatographie als Hilfsmittel in der Radiochemie

6. Mitteilung

1. Trennung von Sn, ^{125}Sb und ^{125m}Te . - 2. Trennung von As, Sb und Sn

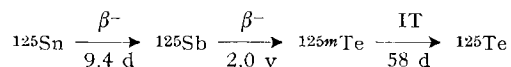
von H. Seiler

Institut für Anorganische Chemie, Universität Basel

(13. I. 71)

Summary. 1. Thin-layer chromatography is applied to the separation of the nuclids of the decay-chain: $^{125}\text{Sn} \rightarrow ^{125}\text{Sb} \rightarrow ^{125m}\text{Te}$. Different factors influencing the separation are investigated. The method can be used for the carrier-free separation of ^{125m}Te . 2. As, Sb and Sn have been separated by thin-layer chromatography.

1. *Trennung von Sn, ^{125}Sb und ^{125m}Te .* Bei der Bestrahlung von Sn mit thermischen Neutronen wird unter anderem ^{125}Sn erhalten, welches das Mutternuclid einer Zerfallskette ist.



Die Zerfallsrate einer derartigen radioaktiven Quelle wird durch diejenige des Nuclids mit der kleinsten Zerfallskonstante (λ) bestimmt sein. Eine käufliche ^{125}Sb -Quelle wird also neben ^{125}Sb noch ^{125m}Te , ^{125}Te und inaktives Sn des ursprünglichen Target-Materials enthalten.

Wir versuchten, diese Elemente mit Hilfe der Dünnschichtchromatographie zu trennen [1]. Vorversuche zeigten, dass Sn, Sb und Te in einem sauren Fließmittelsystem auf Kieselgel durch Ionenaustauscherchromatographie nicht getrennt werden können, da diese Elemente nur in stark saurem Milieu als Kationen vorliegen. Jedoch bilden sie in Gegenwart von Polysulfid in basischem Milieu Thioanionen unterschiedlicher Stabilität aus.

Während der Entwicklung des Chromatogramms in einem polysulfidhaltigen, basischen Fließmittel nimmt die Konzentration sowohl der Sulfid-Ionen als auch der Base in Richtung der Fließmittelfront ab. Entsprechend der Stabilitäten der entstandenen Thiokomplex-Ionen werden die Wanderungstrecken dieser Ionen von der jeweiligen Sulfid-Konzentration abhängen, da bei zu niedriger Sulfid-Konzentration die entsprechenden schwerlöslichen Sulfide gebildet werden. Es wurde eine grosse Anzahl von Fließmittelmischungen ähnlicher Zusammensetzung untersucht. Die besten Resultate ergab ein Gemisch aus Äthanol, H_2O , konz. NH_3 , Polysulfid und Aceton. Bei Verwendung dieses Fließmittels bleibt Sn am Startfleck oder nur wenig darüber, Sb wandert bis in die Mitte, während Te im oberen Viertel des Chromatogramms gefunden wird (Fig. 1).

Es zeigte sich, dass bei höherer Temperatur (40°) der Trenneffekt besser wird. Dies ist auf eine raschere Einstellung der Gleichgewichte zurückzuführen, wodurch

besser ausgebildete Flecke, d. h. verminderte Schwanzbildung erreicht wird. Um eine gute Trennung zu erreichen, muss der Auftragefleck gut getrocknet werden, wobei besonders darauf zu achten ist, dass er nicht mehr sauer ist.

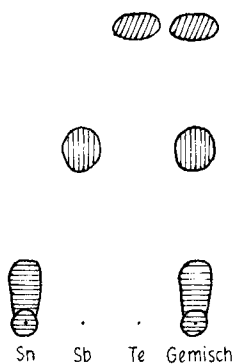


Fig. 1. Trennung von Sn, Sb, Te

Bei der Untersuchung des Einflusses des Zusatzes inaktiver Ionen auf die Trennqualität zeigte es sich, dass bei Zusatz aller drei Ionen (Sb^{3+} , Sn^{2+} und TeO_4^{2-}) die Trennung für alle drei Nuclide vollständiger war als im Falle der trägerfreien Nuclide oder bei Zusatz nur eines der Ionen (Fig. 2). Sn und Te konnten auf Grund der Fär-

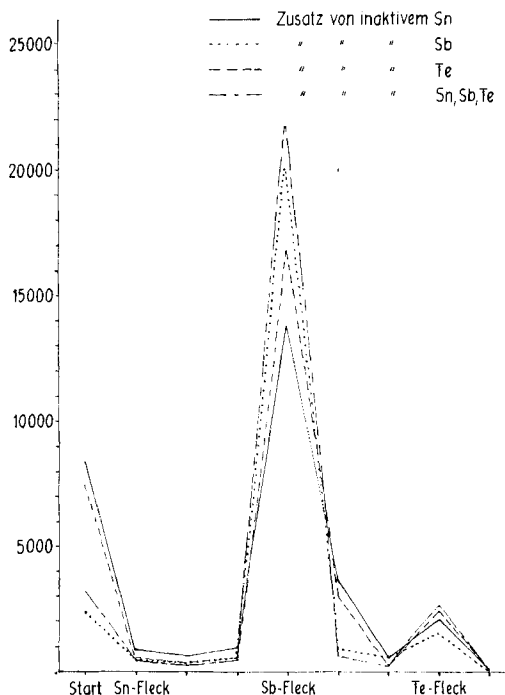


Fig. 2. Einfluss der Zusätze inaktiver Ionen auf Trennqualität

bung ihrer Sulfide gut lokalisiert werden, während Sn durch Sprühen mit Diphenylcarbazidlösung sichtbar gemacht werden musste.

Nach Entwicklung und anschliessender Trocknung bei 120° wurde das Chromatogramm in Laufrichtung mit einem GM-Zählrohr unter Verwendung einer Blei-Blende abgetastet, wobei Aktivität am Startfleck und an den Orten von Sb und Te festgestellt wurde. Dazwischen wurde praktisch keine Aktivität gefunden. Zur Untersuchung der radiochemischen Reinheit wurden die aktiven Flecke sorgfältig ausgekratzt und ihre γ -Spektren unter Verwendung eines Bohrlochkristalls (NaJ/Tl) aufgenommen. Es zeigte sich, dass im Startfleck noch etwas ^{125}Sb vorhanden war, während keine dem möglichen ^{113}Sn ($^{113\text{m}}\text{In}$) entsprechende γ -Emission feststellbar war. Im mittleren Fleck war sofort nach der Trennung hauptsächlich die dem ^{125}Sb entsprechende γ -Emission von 0,43 MeV neben wenig derjenigen des $^{125\text{m}}\text{Te}$ (0,1097 MeV) zu beobachten. Der obere Fleck wies nur die dem $^{125\text{m}}\text{Te}$ entsprechende Emission auf.

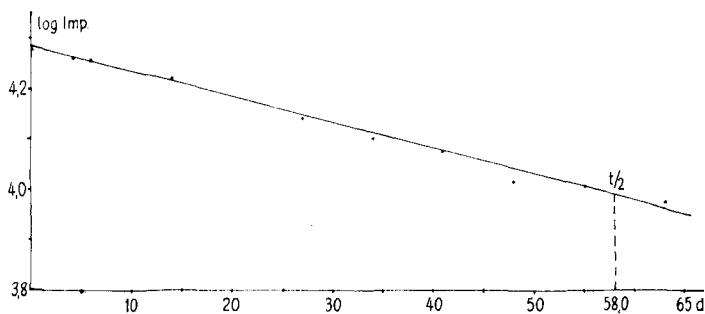


Fig. 3. Abnahme der Impulsraten im Fleck des $^{125\text{m}}\text{Te}$

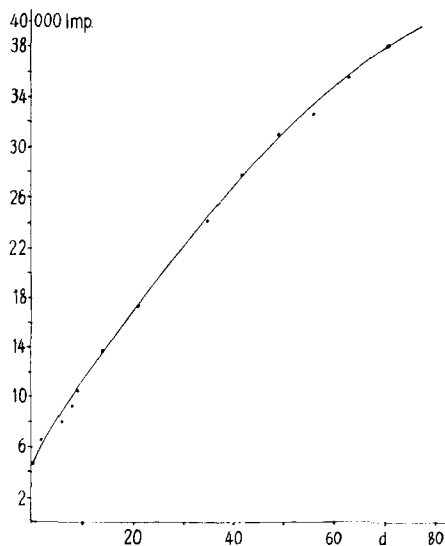


Fig. 4. Nachbildung von $^{125\text{m}}\text{Te}$ im Fleck ^{125}Sb

Die Messung der Halbwertszeit des oberen Flecks ergab den für ^{125m}Te zu erwartenden Wert von 58 d. Hiermit darf angenommen werden, dass der obere Fleck ausschliesslich ^{125m}Te enthielt (Fig. 3). Im mittleren Fleck wird sofort ^{125m}Te nachgebildet, was sich durch Messung der γ -Emission von 0,1097 MeV gut beobachten liess (Fig. 4).

2. *Trennung von As, Sb und Sn.* In früheren Mitteilungen [2] beschrieben wir die dünnschichtchromatographischen Trennungen der Kationen der verschiedenen analytischen Gruppen. Mit den dort angeführten Fließmittelsystemen konnten As, Sb und Sn nicht getrennt werden, da es sich in allen Fällen um *Ionenaustausch*-Chromatographie der entsprechenden Kationen handelte. As, Sb und Sn liegen jedoch nur in stark saurem Milieu als Kationen vor. Diese Elemente bilden in basischem Milieu in Anwesenheit von Polysulfid Thioanionen unterschiedlicher Stabilität, wie dies im Falle der Trennung von Sn, Sb und Te beschrieben wurde. Wir versuchten daher, die Ionen dieser Elemente auf gleiche Weise zu trennen.

Die aufzutragenden Substanzen können zuerst als Sulfide gefällt und anschliessend in Polysulfidlösung gelöst werden, oder aber ihre Lösung wird direkt mit Polysulfidlösung versetzt. Die Art der Auftragelösung ist ohne Einfluss auf die Qualität der Trennung. Auch ist die Trocknung der Auftragungen ohne Bedeutung, da die Substanzen immer als Polysulfid-Lösungen aufgetragen werden. Die Erhöhung der Temperatur bei der Entwicklung der Chromatogramme verbesserte den Trenneffekt nicht.

Die relativen Steighöhen der verschiedenen Ionen entsprachen den Stabilitäten der jeweiligen Thioanionen. Sn^{IV} verblieb am Startfleck, während Sb^{III} in der Mitte und As^{III} im oberen Drittel der Fließmittelverteilung gefunden wurde (Fig. 5). Als günstigstes Fließmittel erwies sich eine Mischung von 35 ml Methanol, 10 ml konz. NH_3 , 5 ml H_2O und 1 ml Polysulfidlösung. As und Sb sind durch die Eigenfarbe ihrer Sulfide auf dem entwickelten und getrockneten Chromatogramm gut erkennbar; Sn wurde mit Hilfe von Diphenylcarbazid sichtbar gemacht (rote Färbung).

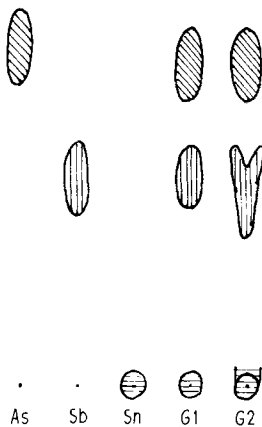


Fig. 5. Trennung von As, Sb, Sn

G1 — Sulfide von As, Sb, Sn gelöst in Polysulfid (je ca. 0,5-proz.)

G2 — As_2O_3 , Ksb-tartrat, SnCl_2 gelöst in Polysulfid (je 0,05m)

Experimentelles. – 1. *Trennung von Sn, ^{125}Sb , $^{125\text{m}}\text{Te}$.* – *Auftragelösungen:* a) $^{125}\text{SbCl}_3$, Sn-haltig in HCl, Aktivität 0,1 mCi/ml; b) 1-proz. Lösung von SnCl_2 in 6M HCl; c) 1-proz. Lösung von $\text{KSbC}_4\text{H}_4\text{O}_7$ in H_2O ; d) Na_2TeO_4 ges. in H_2O . Es wurden je $2\ \mu\text{l}$ aufgetragen.

Fliessmittel: 25 ml Äthanol, 10 ml H_2O , 10 ml konz. NH_3 (28-proz.), 1 ml Acetonylacetone, 5 ml Polysulfidlösung (10% Schwefel in 18-proz. $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ gelöst); Laufzeit: ca. 45 Min.; Temperatur: 40° .

Nachweis: Sb (orange) und Te (braun) durch Eigenfarbe der Sulfide, Sn durch Besprühen mit 1-proz. Lösung von Diphenylcarbaid in 96-proz. Äthanol (rot).

2. *Trennung von As, Sb, Sn.* – *Auftragelösungen:* Sulfide von As, Sb und Sn gelöst in der unter 1 beschriebenen Polysulfidlösung (je 0,5-proz.) oder As_2O_3 , $\text{KSbC}_4\text{H}_4\text{O}_7$ und SnCl_2 gelöst in Polysulfid (je 0,05M). Es wurden je $2\ \mu\text{l}$ aufgetragen.

Fliessmittel: 35 ml Methanol, 10 ml konz. NH_3 , 5 ml H_2O , 1 ml Polysulfidlösung (wie oben). Laufzeit: 45 Min.

Nachweis: As (gelb) und Sb (orange) durch Eigenfarbe der Sulfide, Sn mittels Diphenylcarbaid (wie oben; rot).

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

LITERATURVERZEICHNIS

[1] H. Seiler, Helv. 52, 319 (1969); H. & M. Seiler, Helv. 53, 601 (1970).

[2] H. & M. Seiler, Helv. 43, 1939 (1960); H. Seiler & W. Rothweiler, Helv. 44, 941 (1961).

54. Etude par spectrométrie de masse du cyclopentanediol-*trans*-1,2

par G. A. Singy et A. Buchs

Laboratoire de spectrométrie de masse de l'Université de Genève

(9 I 71)

Summary. The electron impact induced fragmentation of *trans* cyclopentane-1,2-diol has been investigated using derivatives specifically labelled with deuterium and high-resolution mass spectral data. The elimination of the elements of water from the molecular ion involves at least three mechanisms whose relative importance has been evaluated. A fragmentation scheme based upon metastable peaks and labelling is presented.

Dans le cadre d'une étude par spectrométrie de masse de dérivés polyoxygénés du cyclopentane nous nous sommes d'abord intéressés plus spécialement à l'élucidation des mécanismes intervenant dans la fragmentation du cyclopentanediol-1,2. Les spectres de masse des stéréoisomères *cis* et *trans* étant pratiquement identiques, aussi bien à basse énergie (12 eV) qu'à 70 eV, nous avons étudié en détail uniquement le cas du diol *trans* I, en utilisant les dérivés deutériés II à VI.

