

Eine papierchromatographische Trennung der isomeren Dijodbenzole und ihr aktivierungsanalytischer Nachweis

Nach der Uranspaltung in Gegenwart organischer Verbindungen wird ein Teil des Spaltjods in homöopolarer Bindung vorgefunden. So liegen beispielsweise bei der Uranspaltung in Gegenwart von Benzol mehr als 50 % des in die organische Phase übergetretenen Radiojod in Form von Jodbenzol vor¹. Darüber hinaus war früher schon gezeigt worden, dass bei einer speziellen Auswahl der Fängerverbindung sogar eine Positionsmarkierung mit den Spaltfragmenten möglich ist^{2,3}.

Um nun besonders im Falle der Jod-Markierung mittels Kernspaltung die Möglichkeiten einer Positionsmarkierung näher untersuchen zu können, musste eine Trennung von Jodbenzol und den isomeren *o*-, *p*-, und *m*-Dijodbenzolen durchgeführt werden.

Gaschromatographisch ist diese Trennung mit einer Golay-Kapillarsäule bei 150° ohne besondere Schwierigkeiten möglich. Die Reaktionsprodukte der Spaltmarkierung auf diese Weise zu analysieren schien uns jedoch nicht ratsam. HERR und Mitarbeiter haben nämlich unter den Bedingungen der Gaschromatographie einen raschen Isotopenaustausch gefunden⁴. Da im Gemisch der organischen Reaktionsprodukte der Spaltmarkierung elementares und wahrscheinlich auch ionogenes Radiojod in trägerfreier Form enthalten ist, war hier ebenfalls mit einem Isotopenaustausch zu rechnen. Die Folge wäre ein Fehler bei der Ausbeutebestimmung der markierten Verbindungen gewesen.

Aus diesem Grunde wurde von uns eine bei Normalbedingungen verlaufende, einfache, papierchromatographische Trennung der drei Isomeren und Jodbenzol ausgearbeitet. Da die Verbindungen ausgesprochen lipophiler Natur sind arbeiteten wir nach den bekannten Regeln mit Umkehrung der Phasen und verwendeten dazu vollacetyliertes Papier. Als Laufmittel erwies sich auch hier die schon von WIELAND UND KRACHT⁵ zur Trennung isomerer, mehrkerniger Aromaten angewandte Mischung von Methanol, Aceton in Wasser (4:4:1) als sehr gut geeignet.

Der Mikronachweis der Verbindungen gelang dagegen nicht mit bekannten chemischen Methoden. Auch das sonst sehr empfindliche Verfahren mit Cer(IV)-Sulfat und arseniger Säure⁶, mit dem in Vergleichsversuchen andere Jodverbindungen wie Dijodthyrosin oder NH_4J noch in Mengen von 10^{-8}g sichtbar gemacht werden konnten, versagte bei den Dijodbenzolen, vermutlich wegen einer zu geringen Dissoziation der Moleküle. Wir wendeten deshalb zum Nachweis die Neutronenaktivierungsanalyse an. Aber auch hierbei gab es anfangs Schwierigkeiten. Chromatographiepapier enthält nämlich, auch wenn es vorher mit reinen Lösungsmitteln gewaschen worden ist, immer noch einen so hohen Chlor- und Natriumgehalt, dass neben der Aktivität dieser Elemente die Jodaktivität nicht direkt gemessen werden kann⁷. Auch in den Halbwertszeiten sind ^{38}Cl und ^{128}J so wenig unterschiedlich, dass hiermit keine Unterscheidung möglich ist, (^{38}Cl :37 Min.; ^{128}J :25 Min.). Wir analysierten deshalb die neutronenaktivierten Chromatogramme mit einem Einkanal-Impulshöhenanalysator der selektiv auf die 0.45 MeV- γ -Strahlung des ^{128}J eingestellt war.

(Die γ -Energien von ^{38}Cl betragen 2.15 und 1.6 MeV, von ^{24}Na 1.38 und 2.75 MeV.)

Fig. 1 zeigt einen unter diesen Bedingungen erhaltenen Messstreifen. Die so ermittelten R_F -Werte betragen für:

<i>m</i> -Dijodbenzol:	0.39;
<i>p</i> -Dijodbenzol:	0.32;
<i>o</i> -Dijodbenzol:	0.20;
Monojodbenzol	0.26.

Experimentelle Ausführung

Je 20 μg der isomeren Dijodbenzole werden in Form einer 1%igen methanolischen Lösung auf vollacetyliertes Chromatographiepapier (Fa. Schleicher und Schüll, Acetylgehalt 40–45%) aufgetragen und mit einem Gemisch von Methanol–Aceton–

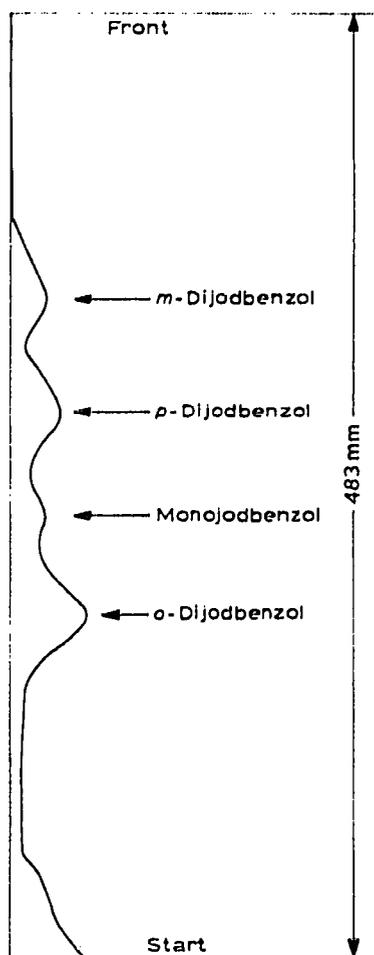


Fig. 1. Papierchromatographische Trennung der isomeren Dijodbenzole, absteigend, auf vollacetyliertem Papier. Lösungsmittelgemisch Methanol–Aceton–Wasser (4:4:1). Aufgegebene Substanzmengen je 20 μg . Laufzeit 2 Std. 15 Min.

Wasser (4:4:1) als Fließmittel absteigend entwickelt. Nach 2.25 Std. ist die Lösungsmittelfront ca. 50 cm gewandert und die Trennung kann beendet werden. Nach Markieren der Lösungsmittelfront und einem kurzen, unvollständigen Trocknen mit Warmluft wird das feuchte Papier in der Laufrichtung in Streifen geschnitten, die man

sofort in Polyäthylenhüllen einschweisst. Auf diese Weise lässt sich ein allmähliches Verflüchtigen der organischen Mikromengen verhindern und das Chromatogramm ist ausserdem gegen Verunreinigungen geschützt, die durch die Neutronenaktivierung mit einer zu hohen Radioaktivität den Jodnachweis stören könnten. Die eingeschweissten Streifen werden dann zusammengerollt und 10 Min. lang mit Neutronen aktiviert. Der thermische Neutronenfluss betrug bei uns $5 \cdot 10^{12} \text{n/cm}^2 \text{sec}$. Unmittelbar nach der Aktivierung — die Halbwertszeit des ^{128}J beträgt nur 25 Min. — wird das Chromatogramm ausgemessen. Vorher klebt man noch eine Standardaktivität ausserhalb der Laufstrecke der Verbindungen auf den Chromatographiestreifen, um einen Bezugspunkt für die Lokalisierung der gesuchten Aktivitätsmaxima der Jodflecken zu haben. Am einfachsten verwendet man dazu einen dünnen, jodgetränkten Filterpapierstreifen, der zusammen mit dem Chromatogramm aktiviert worden ist.

Der so vorbereitete Streifen wird dann in eine neue Polyäthylen-Schutzhülle eingelegt und an das Papier des Aktivitätsschreibers angeheftet. Mit der Vorschubgeschwindigkeit der Schreibers (bei uns war es 1 cm/Min.) bewegt sich dann der Chromatographiestreifen vor einer Bleiblende mit schlitzförmiger Öffnung vorbei, hinter der sich ein Szintillationsdetektor zum Nachweis der γ -Strahlung befindet. Der Detektor ist an einen Einkanal-Impulshöhenanalysator (Fa. Telefunken) angeschlossen, der auf die 0.45 MeV- γ -Linie des ^{128}J eingestellt ist. Dadurch erfolgt eine weitgehend selektive Aktivitätsmessung des Radiojod. Der Zählratenmesser des Impulshöhenanalysators ist mit dem Schreiber verbunden, der den Vorschub des Chromatographiestreifens steuert. Auf diese Weise wird die Verteilung der Jodaktivität auf dem Chromatogramm im Massstab 1:1 auf dem Schreiberpapier wiedergegeben und die Lage der Jodverbindungen kann durch einen Streckenvergleich sofort angegeben werden.

Die Untersuchungen wurden mit Mitteln der Europäischen Atom-Gemeinschaft durchgeführt. Herrn Prof. Dr. BORN danken wir für seine stets grosszügige Unterstützung.

*Institut für Radiochemie der Technischen Hochschule,
München (Deutschland)*

F. BAUMGÄRTNER
A. SCHÖN

- ¹ D. ORMUND UND F. S. ROWLAND, *J. Am. Chem. Soc.*, 83 (1961) 1006;
H. O. DENSCHLAG, N. HENZEL UND G. HERMANN, *Discussions Nucl. Chem. Oxford*, 18–20 Sept., 1962.
- ² F. BAUMGÄRTNER UND P. REICHOLD, *Z. Naturforschung*, 16a (1961) 374.
- ³ F. BAUMGÄRTNER UND P. REICHOLD, *Z. Naturforschung*, 16a (1961) 945.
- ⁴ F. SCHMIDT-BLECK, G. STÖCKLIN UND W. HERR, *Angew. Chem.*, 72 (1960) 778.
- ⁵ TH. WIELAND UND W. KRACHT, *Angew. Chem.*, 69 (1957) 172.
- ⁶ J. M. KOLTHOFF UND E. B. SANDELL, *J. Am. Chem. Soc.*, 56 (1934) 1426.
- ⁷ H. J. BORN UND H. STÄRK, *Atomkernenergie*, 4 (1959) 286;
H. STÄRK UND D. KNORR, *Atomkernenergie*, 6 (1961) 408.

Eingegangen den 31. Mai 1963