

*Anhydride.* On chauffe 2 h. à reflux 0,3 g d'acide nitro-5-acétamino-4-phtalique avec 3 cm<sup>3</sup> de chlorure d'acétyle, puis distille le réactif en excès. Rendement 90%. On purifie soit par cristallisation dans le benzène anhydre, soit par sublimation sous 12 mm (bain d'huile 170°).

4,825 mg subst. ont donné 0,495 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (21°, 723 mm)

C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub> (250,16) Calculé N 11,20% Trouvé N 11,33%

Aiguilles jaune pâle, F. 166—167°, solubles dans le benzène, l'acétone et l'éther acétique, peu solubles dans l'éther; par ébullition pendant quelques minutes avec un peu d'eau, on régénère l'acide correspondant.

5. *Acide nitro-5-anilino-4-phtalique* (VII) (acide nitro-6-diphénylamine-dicarboxylique-3,4). On chauffe 1 h. au bain-marie un mélange intime de 0,4 g d'acide dinitro-4,5-phtalique, 0,5 g de carbonate de potassium anhydre et 4 cm<sup>3</sup> d'aniline; on dilue avec de l'éther, essore, puis broie avec de l'acide chlorhydrique dilué, en excès; on extrait l'acide VII par l'éther et évapore le solvant à sec. Rendement 94%. On cristallise dans le méthanol ou l'éthanol.

5,016 mg subst. ont donné 0,396 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (20°, 733 mm)

C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub> (302,24) Calculé N 9,27% Trouvé N 8,87%

Prismes allongés orangés, F. 186—188° avec déc., solubles à chaud dans le méthanol et l'éthanol, très solubles dans l'éther, l'acétone, l'éther acétique et le dioxane.

#### RÉSUMÉ.

L'oxydation de l'acide dinitro-4,5-méthyl-2-benzoïque et celle du dinitro-4,5-xylène-1,2 conduisent à l'acide dinitro-4,5-phtalique; ce composé possède un groupe nitro mobile, qui se laisse remplacer facilement par d'autres substituants sous l'action de réactifs nucléophiles.

Lausanne, Laboratoire de Chimie organique de  
l'Université.

## 186. Der Mechanismus der Atomisomerentrennung im elektrischen Feld beim <sup>114</sup>In

von E. Jacobi.

(3. V. 52.)

### Einleitung.

Ein radioaktiver Prozess hinterlässt das Atom meist in einem Zustand, der sich abgesehen von der kernphysikalischen Veränderung noch durch grosse kinetische Energie und auch durch Fehlen einer oder mehrerer Hüllenelektronen auszeichnet (hot atoms). Diese Veränderungen genügen zur chemischen Abtrennung (*Szillard-Chalmers*-Prozess), wobei es sich um eine Isotopentrennung handelt; denn die „heissen“ Atome entstehen durch Bestrahlung (meist n,  $\gamma$ -Prozess), d. h. sie unterscheiden sich vom Ausgangsatom um das eingefangene Teilchen. Das „heisse“ Atom wird beim Einfangprozess aus seinem

chemischen Verband herausgeschleudert, da hierbei grosse Rückstossenergien auftreten.

Ganz anders hingegen liegen die Verhältnisse bei der Trennung zweier Kernisomere. Die Energie des Rückstosses reicht hier nicht aus, um die chemische Bindung zu brechen. Trotzdem gelingt eine Trennung in einigen Fällen, und zwar dort, wo grosse Konversionskoeffizienten für eine ausreichende Störung der Hülle sorgen.

Während nun mit Hilfe des bekannten *Szillard-Chalmers*-Effektes eine grosse Zahl von Isotopentrennungen durchgeführt worden sind, umfasst die Liste der bisher bekannten Isomerentrennungen nur  $\text{Br}^1$ ),  $\text{Se}^2$ ),  $\text{Te}^3$ ) und neuerdings als einziges Metall das Indium<sup>4</sup>). Wird diese Technik zu einer sicheren Methode ausgebaut, so kann man wichtige Aufschlüsse über die genetischen Zusammenhänge bei komplizierten Zerfallschemen erhalten.

Der Mechanismus einer solchen Isomerentrennung ist noch sehr wenig bekannt. Z. B. war bisher völlig unverständlich, wieso das Indium nach dem isomeren Zerfall im elektrischen Feld an der Anode gesammelt wird, anstatt als mehrfach positives Ion an die Kathode zu gehen<sup>4</sup>). Denn nach einem konvertierten Übergang, der zudem noch *Auger*-Emission einiger Hüllenelektronen zur Folge hat, sollte das Indium als positives Ion vorliegen.

Um diesen speziellen Fall zu klären und solche Isomerentrennungen im allgemeinen zu studieren, wurden die Oxychinolin-, Dithizon- und Aldiminkomplexe des Indiums aufgebaut und untersucht. Das  $^{114}\text{In}$  ist für diese Untersuchungen wegen seiner leicht messbaren Halbwertszeit (48 d und 72 s) besonders geeignet. Das Zerfallschema von  $^{114}\text{In}$  wird nach *F. Boehm & P. Preiswerk*<sup>5</sup>) folgendermassen dargestellt; s. Fig. 1, S. 1482.

Die Aktivität wurde z. T. durch den Prozess  $^{113}\text{In} (n, \gamma) ^{114}\text{In}$  in der Pile (in Harwell) gewonnen, wobei das In als metallisches Indium vorliegt, z. T. durch Bestrahlen von Cadmium im Zürcher Cyclotron durch den Prozess:  $^{114}\text{Cd} (p, n) ^{114}\text{In}$  und nachträgliches Abtrennen des aktiven Indiums vom Cadmium hergestellt.

Zur Trennung der Isomere wurden zwei Methoden untersucht:

1. Ausschütteln des aktiven Komplexes im organischen Lösungsmittel mit einer wässrigen Lösung.

<sup>1</sup>) *D. C. Devault & W. F. Libby*, Phys. Rev. **55**, 322 (1939); Am. Soc. **63**, 3216 (1941). — *E. P. Cooper*, Phys. Rev. **61**, 1 (1942). — *P. C. Capron, G. Stokink & M. van Meersche*, Nature **157**, 806 (1946). — *W. H. Hamill & J. A. Young*, J. chem. Physics **17**, 215 (1949). — *S. Wexler & T. H. Davies*, J. chem. Physics **18**, 376 (1950).

<sup>2</sup>) *A. Langsdorf & E. Segre*, Phys. Rev. **57**, 105 (1940).

<sup>3</sup>) *G. T. Seaborg, G. Friedländer & J. W. Kennedy*, Am. Soc. **62**, 1309 (1940). — *W. H. Hamill & R. R. Williams*, J. chem. Physics **16**, 1171, 513 (1948).

<sup>4</sup>) *G. J. Goldsmith & E. Bleuler*, J. phys. and colloid Chem. **54**, 717 (1950).

<sup>5</sup>) *F. Boehm & P. Preiswerk*, Helv. phys. acta **22**, 331 (1949).

2. Anreicherung im elektrischen Feld. Diese Methode schien deshalb besonders interessant, weil man direkte Aussagen über das Vorzeichen der Ladung der Ionen machen kann.

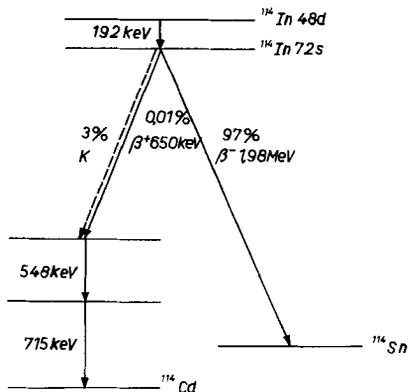


Fig. 1.  
Zerfallschema von  $^{114}\text{In}$ .

### Experimentelles.

**Darstellung des Indiumoxychinolats:** Das bestrahlte Cadmium, mitsamt dem daraus entstandenen radioaktiven Indium, wird in  $\text{HNO}_3$  1:1 gelöst und nach Zugabe von Indiumnitrat, entsprechend 5 mg In, filtriert. Das Indium wird mit überschüssigem Ammoniak in der Siedehitze gefällt und so vom Cadmium getrennt. Das Hydroxyd wird in heisser verdünnter  $\text{HCl}$  gelöst, durch Neutralisieren auf PH 5 gebracht, mit Ammoniumacetat versetzt und in der Hitze mit  $4,4 \text{ cm}^3$  5-proz. Oxinlösung in 4-n. Essigsäure gefällt (Ausbeute 95%). Für die anschließenden Untersuchungen im elektrischen Feld darf kein Oxinüberschuss vorhanden sein, da sonst die Spannung infolge Dissoziation zusammenbricht. Das gelbe Indiumoxychinolat ist in allen organischen Lösungsmitteln leicht löslich.

**Darstellung des Indiumdithizonats:** Das wie oben gefällte  $\text{In}(\text{OH})_3$ , oder 50 mg des in der Pile bestrahlten Indiums werden in  $\text{HCl}$  gelöst. Die Säure wird abgedampft und das  $\text{InCl}_3$  in  $20 \text{ cm}^3$  Alkohol aufgenommen. Eine äquivalente Menge Dithizon wird ebenfalls in  $20 \text{ cm}^3$  Alkohol gelöst und die gemeinsame Alkohollösung 2 Std. auf dem Wasserbad am Rückfluss erhitzt. Die Lösung wird nun in das 5–10fache Volumen Wasser gegossen und mit Ammoniumchlorid ausgesalzen (Ausbeute 33%). Das Indiumdithizonat wird durch Ausschütteln mit Wasser gereinigt. Rote Kristalle mit goldenem Glanz, leicht löslich in allen organischen Lösungsmitteln mit tieferer Farbe.

**Darstellung des Indium-salicylaldehyd-o-phenylendiamins:** Man gibt die siedende Lösung von 5,5 g o-Phenylendiamin in  $150 \text{ cm}^3$  Alkohol und 12 g Salicylaldehyd zusammen und erhitzt 2 Std. am Wasserbad. Beim Erkalten fällt die Schiff'sche Base quantitativ aus. Aus Alkohol umkristallisiert, Smp.  $163^\circ$ <sup>1)</sup>. Leicht löslich in Benzol, Alkohol und Aceton.

50 mg Indiumchlorid oder -acetat werden in Aceton gelöst und mit der äquivalenten Menge der Schiff'schen Base 2 Std. auf dem Wasserbad am Rückfluss erhitzt. Der Aldimin-Indiumkomplex scheidet sich am Boden des Gefäßes in gelben Kristallen ab (Ausbeute 50%). Smp. oberhalb  $300^\circ$ ; sehr schlecht löslich in Benzol, Äther, Toluol, Alkohol, Chloroform, Chlorbenzol, leicht löslich in Pyridin, Anilin und Nitrobenzol.

<sup>1)</sup> P. Pfeiffer u. Mitarbeiter, J. pr. 149, 237 (1937).

Ausschütteln der In-Komplexe in Benzol mit wässrigen Indiumsalzlösungen: Die Versuche wurden in der Weise durchgeführt, dass der Indiumkomplex, entsprechend 5 mg In, in 5 cm<sup>3</sup> Benzol gelöst wurde und mit 5 cm<sup>3</sup> wässriger Indiumchloridlösung, entsprechend 5 mg In, 2 Min. geschüttelt wurde. (Der Aldiminkomplex wurde wegen seiner geringen Benzollöslichkeit in einem Gemisch von Benzol und Nitrobenzol gelöst.) Nach dem Schütteln wird die wässrige Schicht abgelassen. 0,5 g Ammoniumacetat zugesetzt und bei 80° mit 0,5 cm<sup>3</sup> einer 5-proz. Oxinlösung in 4-n. Essigsäure gefällt. Der Niederschlag lässt sich in 20 Sek. filtrieren, so dass die chemische Operation vom Ende des Schüttelns bis Anfang der Messung keine 2 Min. in Anspruch nimmt.

Bei keinem dieser Komplexe liess sich durch Ausschütteln eine Anreicherung des 72s-Isomers erzielen.

Anreicherung im elektrischen Feld: Die Indiumkomplexe wurden in verschiedenen organischen Lösungsmitteln gelöst und 3 Min. lang Spannungen bis zu 15000 V/cm ausgesetzt. Der Elektrodenabstand betrug 1,5 mm, das Elektrodenmaterial bestand aus Mo, Ag, Pt und Ni, wobei in Übereinstimmung mit *E. Bleuler & G. Goldsmith*<sup>1)</sup> mit Nickel die besten Resultate erzielt wurden. Die Elektroden wurden nach dem Versuch mit Aceton gespült, und bereits nach 5 Sek. konnte der Abfall des 72s-Isomers gemessen werden. Verschiedene Lösungsmittel wurden mit Toluol gemischt, um ein Zusammenbrechen der Spannung zu verhindern. Die Resultate dieser Messungen sind in Tab. 1 zusammengestellt:

Tabelle 1.

Lösungsmittel	Spannung in Volt	Strom in mA	Anreicherung						
			Oxin-In		Dithizon-In		Aldimin-In		
			Kath.	Anode	Kath.	Anode	Kath.	Anode	
CHCl <sub>3</sub> . . . . .	1000—2000	0,4—6	—	s. gut	—	—	—	—	schwach
CHCl <sub>3</sub> -Toluol (1:1)	1000—2000	0,1—6	—	gut	—	—	—	—	schwach
CHCl <sub>3</sub> -Toluol- Anilin (3:3:1) . . .	1400—1850	2—4	—	—	—	—	—	—	—
Chlorbenzol . . . . .	1000—2000	0,3—7	—	s. gut	—	—	—	—	schwach
Chlorbenzol- Toluol (1:1) . . . . .	1850—1900	1—2	—	gut	—	—	—	—	gut
Chlorbenzol- Anilin (4:1) . . . . .	1300—2000	0,6—4	—	—	—	—	—	—	—
Toluol . . . . .	2000	0,01	—	—	—	—	—	—	—
Anilin . . . . .	400	7	—	—	—	—	—	—	—
Anilin-Toluol (1:1)	1850	1	—	—	—	—	—	schwach	—
Benzol . . . . .	2000	0,02	—	—	—	—	—	—	—
Äther . . . . .	2000	0,01	—	—	—	—	—	—	—
CCl <sub>4</sub> . . . . .	2000	0,01	—	—	—	—	—	—	—
CS <sub>2</sub> . . . . .	2000	0,006	—	—	—	—	—	—	—
Brombenzol . . . . .	1300	4,5	—	gut	—	—	—	—	—
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Br-Toluol(1:1)	900	6	—	gut	—	—	—	—	—
Nitrobenzol- Toluol (1:1) . . . . .	500—1900	1,5—6,5	—	s. gut	—	—	—	—	s. gut
Pyridin-Toluol(1:1)	1200—2000	1—5	schwach	—	—	—	—	s. gut	schwach
Pyridin-Nitroben- zol-Toluol(1:1:3)	1650	3,5	—	—	—	—	—	—	—

<sup>1)</sup> G. J. Goldsmith & E. Bleuler, J. phys. and colloid Chem. 54, 717 (1950).

## Besprechung der Resultate.

Die Anreicherung des 72s-Isomers in der wässrigen Schicht nach Schütteln mit der Benzollösung des Indiumkomplexes setzt eine gewisse Stabilität dieses Komplexes voraus: der In-Komplex darf mit dem In-Ion in der wässrigen Lösung nicht in absehbarer Zeit austauschen. Austauschversuche zeigten aber, dass diese Bedingung, speziell beim In-Dithizonat, gar nicht erfüllt ist. Schon aus diesem Grunde kann keine Anreicherung erwartet werden.

Bei den Versuchen im elektrischen Feld wurde eine Anreicherung des 72s-Isomers nur mit dem Oxin- und dem Aldimin-komplex erzielt. Das Versagen der Trennungsmethode beim In-Dithizonat kann vielleicht durch momentanen Austausch oder durch sterische Hinderung erklärt werden. In letzterem Falle würde es sich um einen „cage“-Effekt handeln, d. h. das herausgestossene In-Atom oder -Ion kann nicht aus seiner Rekombinationszone entweichen.

Für den Erfolg der elektrischen Isomerentrennung ist ausser der Wahl des organischen Indiumkomplexes die Wahl des Lösungsmittels von entscheidender Bedeutung. Geeignet sind nur stark polare Lösungsmittel, wie  $\text{CHCl}_3$ , Chlorbenzol, Brombenzol, Äthylbromid und Nitrobenzol. Das 72s-Indium wird dabei an der Anode gefunden. Zusatz von Benzol oder Toluol zur Lösung ist ohne Einfluss auf den Prozess, wirkt sich aber bei stark polaren Lösungsmitteln (wie etwa Nitrobenzol), zur Erzielung hoher Spannungen günstig aus. Wird zu einem dieser stark polaren Lösungsmittel Anilin zugesetzt, so verschwindet der Effekt der Anreicherung. In den nicht oder nur wenig polaren Lösungsmitteln, wie Benzol, Toluol, Äther,  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CS}_2$ , ergibt sich trotz den hohen möglichen Feldstärken kein Trenneffekt.

Verwendet man als Lösungsmittel Pyridin, so wandert das 72s-Indium zum grössten Teil an die Kathode, nur ein schwacher Rest geht an die Anode. Wird aber die Pyridinlösung mit Nitrobenzol versetzt, so kann man durch steigenden Zusatz den elektrischen Trenneffekt allmählich aufheben und zum Verschwinden bringen.

In Fig. 2 ist diese Umladung graphisch zum Ausdruck gebracht. Die Konzentration des Lösungsmittelgemisches ist gegen die relative Anreicherung, das ist die ursprüngliche Menge 72s-Aktivität abzüglich den 48d-Untergrund, aufgetragen. [Abscheidung an der Anode voll ausgezogen, Abscheidung an der Kathode gestrichelt.]

Bei diesen Versuchen zeigt sich sehr deutlich, dass sich verschiedene Lösungsmittel je nach Art ihrer Substituenten positivierend, neutral oder negativierend verhalten. Das Indium liegt sicher anfänglich als positives Ion vor, erleidet aber nachträglich je nach Art des Lösungsmittels eine Umladung, so dass es, wie bei *Bleuler &*

Goldsmith<sup>1)</sup>, die mit Chloroformlösungen operierten, an die Anode geht. Wird aber ein Lösungsmittel, wie Pyridin, genommen, so erfolgt keine Umladung, und das Indium wird, wie erwartet, an der Kathode gesammelt.

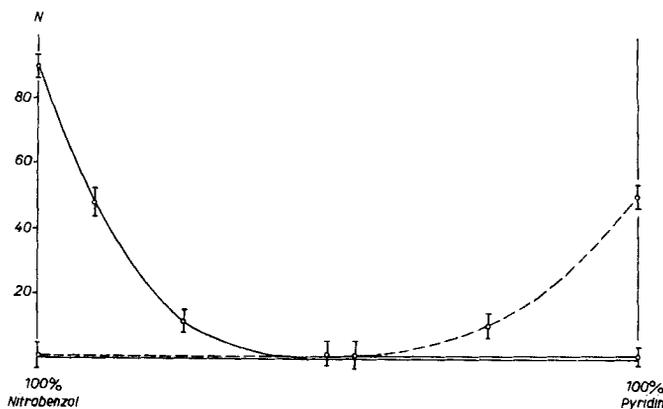


Fig. 2.

Die bei der Trennung an der Anode (ausgezogen) und an der Kathode (gestrichelt) gefundene Aktivität in willkürlichen Einheiten als Funktion der Konzentration.

An dieser Stelle möchte ich den Herren Dr. *F. Boehm* und Dr. *H. Schneider* für die Unterstützung bei der Herstellung der Präparate, sowie Herrn Prof. Dr. *P. Scherrer* für sein Interesse an dieser Arbeit meinen herzlichsten Dank aussprechen.

### Zusammenfassung.

Das  $^{114}\text{In}$  geht durch  $\gamma$ -Emission mit einer Halbwertszeit von 48 Tagen in ein 72s-Isomer über, welches durch  $\beta$ -Emission und durch K-Einfang im  $^{114}\text{Cd}$  und  $^{114}\text{Sn}$  weiter zerfällt. In der vorliegenden Arbeit wird versucht, das 72s-Isomer rein abzutrennen. Die Abtrennung der 72s-Aktivität gelingt durch elektrische Abscheidung in passend gewähltem Lösungsmittel eines In-Komplexsalzes. Das In-Ion wird sicher zuerst als positives Ion gebildet; aber die Art des Lösungsmittels entscheidet darüber, ob das In an die Kathode geht oder nach nachträglicher Umladung an der Anode abgeschieden wird.

Zürich, Physikalisches Institut  
der Eidg. Technischen Hochschule.

<sup>1)</sup> *G. J. Goldsmith & E. Bleuler*, J. phys. and colloid Chem. **54**, 717 (1950).