

entsprechen. Bei höheren Konzentrationen, bei denen die UR-Methode nicht weiterführt, überschreitet  $\tau/\eta$  ein flaches Maximum. Das zeigt, daß dann wieder kleinere Relaxationszeiten wirksam werden, dadurch, daß eine Eigenbeweglichkeit der Einzelglieder der Assoziationsketten stattfindet oder die Lebensdauer der Komplexe kleiner wird. Die Dispersionskurve dürfte sich deshalb von einer stark verbreiterten Form, welche sie im Falle verschieden großer Einzelrelaxationszeiten der verschiedenen Komplexe annimmt, wieder der Form annähern, die für eine einzige Relaxationszeit kennzeichnend ist.

Bei den *o*-substituierten Phenolen, bei welchen die Möglichkeit zu innermolekularer H-Brücke gegeben ist und an welchen Mecke und Reuter<sup>7</sup> die statische Polarisation (Dipolmoment) untersuchten, läßt die Relaxationsuntersuchung in Ergänzung der Dipolmomentmessungen besonders feine Unterschiede erkennen. *o*-Kresol zeigt das Verhalten von Phenol im abgeschwächten Maß. Bei *o*-Chlorphenol, Salicylaldehyd und *o*-Nitrophenol steigt  $\tau/\eta$  auf das 1,5- bis 2-fache des Anfangswertes an und bleibt dann im wesentlichen konstant. Es kommt also zu einer schwachen, durch die Möglichkeit zur Bildung innerer H-Brücken eingeschränkten Assoziation. Die Anfangswerte ( $\infty$ -Verdünnung) weisen, besonders bei *o*-Chlorphenol und Salicylaldehyd, darauf hin, daß trotz des *o*-Substituenten innermolekulare Dipolbeweglichkeit besteht. Salicylsäuremethylester beginnt bei kleinen Konzentrationen mit einem  $\tau$ -Wert, der einem starr mit dem Phenylrest verbundenen Dipol als Folge der inneren H-Brücke der beiden Substituenten ( $\text{-OH}$  und  $\text{-COOCH}_3$ ) entspricht. Es gleicht in seinem Verhalten —  $\tau/\eta$  bleibt weitgehend konstant — Chlorbenzol und  $\alpha$ -Bromnaphthalin, die nicht assoziieren.

An Nitrobenzol in  $\text{CCl}_4$  läßt die Relaxationsuntersuchung erkennen, daß es, besonders bei mittleren Konzentrationen (Maximum von  $\tau/\eta$ ), assoziiert, wenn auch schwächer als Moleküle mit OH-Dipolen (Phenol). Auch bei reinem Nitrobenzol ist  $\tau/\eta$  größer als in verdünnter Lösung, woraus auf Komplexe längerer Lebensdauer zu schließen ist. Löst man Nitrobenzol verdünnt in Benzol, so findet bereits eine Erhöhung der Relaxationszeit durch Komplexbildung mit Benzol statt; der Vergleich der Relaxationszeit von reinem Nitrobenzol mit diesem Wert konnte daher ein normales Verhalten von Nitrobenzol vortäuschen<sup>8</sup>. Die Assoziation von reinem Nitrobenzol ist ein Grund für die verschiedentlich gefundene Verbreiterung des Dispersionsgebietes; sie sollte nach unseren Ergebnissen bei einer Mischung mit  $\text{CCl}_4$  noch ausgeprägter werden. Benzonnitril verhält sich dem Nitrobenzol ähnlich.

Für ein Molekül, das sich in unpolarem Lösungsmittel (Benzol) nur sehr wenig löst (0,003) und in diesem Bereich bereits starke Assoziation zeigt, erwies sich Imidazol als ein demonstratives Beispiel.  $\tau$  steigt (bei 25°C) bis zur Konzentration 0,003 auf etwa das 40-fache des Wertes für unendliche Verdünnung, und die Temperaturabhängigkeit läßt auf eine besonders hohe Assoziationsenergie schließen. Schließlich sei *p*-Aminoacetophenon erwähnt, bei welchem

bis zur Grenze seiner Löslichkeit in Benzol ( $\sim 0,01$ ) ein konstantes Dipolmoment gemessen wird, weshalb man bisher sich berechtigt glaubte, auf das Fehlen einer Assoziation zu schließen. Die empfindlichere Relaxationsuntersuchung ergibt trotzdem, daß  $\tau$  etwa auf das Doppelte des dem Einermolekül zukommenden Wertes ansteigt, also Assoziation (ohne wesentliche Momentänderung) vorliegt.

In vielen Fällen wird die Messung der Relaxationszeit wesentlich zum Studium von Assoziationserscheinungen beitragen können. Im einzelnen wird die Mitteilung des experimentellen Teils und die quantitative Diskussion in ausführlichen Veröffentlichungen erfolgen.

### Gewinnung eines praktisch trägerfreien Radio-Kupfer-Präparates $^{64}\text{Cu}$ von hoher Aktivität aus Cu-Phthalocyanin

Von W. Herr und H. Götte

Max-Planck-Institut für Chemie, Mainz

(Z. Naturforsch. 5a, 629—630 [1950]; eingeg. am 7. Nov. 1950)

Von den beiden zur Gewinnung von  $^{64}\text{Cu}$ -Präparaten anwendbaren Kernprozessen  $^{64}_{30}\text{Zn}(\text{n}, \text{p})$   $^{64}_{29}\text{Cu}^1$  und  $^{63}_{29}\text{Cu}(\text{n}, \gamma)$   $^{64}_{29}\text{Cu}$  gibt der zweite wegen seines größeren Wirkungsquerschnittes die größeren Aktivitäten. Versuche, das so entstandene  $^{64}\text{Cu}$  von nicht aktiviertem nach dem Verfahren von Szilard und Chalmers<sup>2</sup> abzutrennen, führten bei Bestrahlung der Cu-salicylaldehyd-*o*-phenylendiimin-Komplexverbindung zum Erfolg<sup>3</sup>. Der Verwendung der komplizierten und teuren Verbindung stehen aber erhebliche Schwierigkeiten entgegen.

Es war nun zu erwarten, daß die stabilen Komplexverbindungen der Phthalocyanine geeignete Substanzen für ein derartiges Abtrennverfahren sein könnten. Diese Stoffklasse zeichnet sich durch große Beständigkeit gegen chemische Agenzien und hohe Temperatur aus<sup>4</sup>. Es ist durch Röntgenuntersuchungen<sup>5</sup> bekannt, daß die Atome ihrer Moleküle alle in einer Ebene angeordnet sind und daß das komplexbildende Metallatom sich in der Mitte des Moleküles befindet (vgl. Formel Abb. 1). Aus diesem Grunde war anzunehmen, daß das beim Neutroneneinfang durch  $\gamma$ -Rückstoß angestoßene Zentralatom nicht durch andere Atome oder Atomgruppen am Austritt aus dem Molekül gehindert<sup>6</sup> wird.

Diese Hypothese bestätigte sich beim Cu-Phthc auf beste. Die Ausbeuten an Radiokupfer betragen bis zu 90%.

<sup>1</sup> O. Erbacher, W. Herr u. U. Egidi, Z. anorg. allg. Chem. 256, 41 [1948]. — H. J. Born u. U. Drehermann, Naturwiss. 32, 159 [1944].

<sup>2</sup> L. Szilard u. T. A. Chalmers, Nature [London] 134, 462 [1934].

<sup>3</sup> R. B. Duffield u. M. Calvin, J. Amer. chem. Soc. 68, 1129 [1946].

<sup>4</sup> R. P. Linstead, C. T. Byrne, A. R. Lowe u. a., J. chem. Soc. [London] 1934, 1016.

<sup>5</sup> J. M. Robertson u. J. Woodward, J. chem. Soc. [London] 1937, 219.

<sup>6</sup> P. Sue u. G. Kayas, J. Chim. Physique 45, 188 [1948].

<sup>7</sup> R. Mecke u. A. Reuter, Z. Naturforsch. 4a, 368 [1949].

<sup>8</sup> E. Fischer, Z. Physik 127, 49 [1949].



Das Cu-Phthc ist als technisch wichtiger Farbstoff leicht zugänglich. Es läßt sich aber auch nach folgenden einfachen Methoden herstellen.

1. Man erhitzt eine Mischung von Phthalsäure,  $\text{CuCl}_2$ , Harnstoff und eine Spur Ammonmolybdat (als Katalysator) einige Stunden auf  $180^\circ\text{C}$ .

2. Durch Polymerisation von Phthalodinitril +  $\text{CuCl}_2$ , d. h. Erhitzen der stöchiometrischen Mengen bis auf  $280^\circ$  für 20 Minuten.

Der Cu-Komplex ist in wässrigen und organischen Lösungsmitteln unlöslich. Er löst sich jedoch in konz. Schwefelsäure und wird mit Wasser unverändert ausgefällt. Auf letzterer Eigenschaft beruht die erste der folgenden Abtrennungsmethoden.

1. Die mit langsamen Neutronen bestrahlte Substanz (30 g) wird in  $70^\circ$  bis  $90^\circ$  warmer konz. Schwefelsäure ( $200\text{ cm}^3$ ) gelöst und der Farbstoff durch Eingießen der Lösung in Wasser (1,2 l) wieder ausgefällt. Der volu-

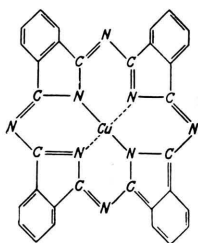


Abb. 1.

minöse Niederschlag wird mit Hilfe von großen Glasfritten (G 3) oder Membranfiltern noch heiß abgesaugt oder besser abzentrifugiert und das Radiokupfer im Filtrat isoliert. Im Lauf der Untersuchung zeigte sich, daß die Ausbeute an  $^{64}\text{Cu}$  außerordentlich stark vom Reinigungsgrad des Ausgangsmaterials abhängig war. Erst nach 6- bis 10-maligen Ausfällungen des Cu-Phthc aus konz. Schwefelsäure und ausgiebigem Waschen mit verdünnter Säure und heißem Wasser ließ sich kein Kupfer im Filtrat mehr nachweisen. Damit sank aber auch die Ausbeute an jetzt trägerlosem  $^{64}\text{Cu}$  bis auf wenige Prozent ab. Dieser Effekt zeigt den Einfluß der Ionenadsorption an dem oberflächenreichen Farbstoffniederschlag, denn eine vor Ausfällung aus der konz. Schwefelsäure zugefügte geringe Cu-Sulfatmenge erhöht die Ausbeute sofort auf etwa 90 %. Da aber im allgemeinen für medizinische, chemische und biologische Versuche eine sehr geringe Menge inaktiven Kupfers nicht stört, wird das Abtrennungsverfahren dadurch in seinem Wert nicht beeinträchtigt. Es gelang auch, diese Adsorption der Cu-Ionen weitgehend herabzudrücken, indem der adsorbierenden Oberfläche ein Überschuß an ähnlich adsorbierbaren Ionen angeboten wurde. Zugabe von Zinksulfid (200 mg zur konz. Schwefelsäure und 2–3 g zum Wasser) steigert die Ausbeute an praktisch trägerfreiem, sehr reinen Präparaten bis auf Werte von 35–40 %. Dieses Verfahren bringt mit

sich, daß das Radiokupfer aus einer großen Menge verhältnismäßig konz. Schwefelsäure abgetrennt werden muß. Dies erfolgt nach dem bekannten Verfahren<sup>1</sup>, nach dem auch das aus Zn durch einen (n, p)-Prozeß gewonnene Cu abgeschieden wird, oder bei Zusatz von Cu als Träger (1–10 mg) durch Ausfällen des Cu mit Schwefelwasserstoff.

2. Das bestrahlte, feingepulverte Cu-Phthc (50 g) wird mit 1- bis 2-n. Schwefelsäure oder Salzsäure (1 l) 20 Min. ausgekocht. Um eine Benetzung des Pulvers zu erreichen, ist es empfehlenswert, die Oberflächenspannung des Wassers mit etwas Methanol, Aceton oder dergl. zu vermindern. Danach wird der unveränderte Farbstoff filtriert und das Radiokupfer im Filtrat isoliert. Dieses Verfahren ist arbeitstechnisch sehr einfach, besitzt aber den Nachteil, daß man ohne Zugabe von Trägerkupfer zu kleine Ausbeuten erhält. Präparate, bei denen eine geringe Kupferträgermenge nicht störte, wurden daher bevorzugt nach diesem einfachen Verfahren bei einer Ausbeute bis zu 30–40 % hergestellt. Ähnlich wie bei der ersten Methode läßt sich auch hier zur Gewinnung von trägerfreiem  $^{64}\text{Cu}$  durch Zugabe von  $\text{Zn}^{2+}$ -Ionen (3–5 g Zinksulfat) eine Ausbeutesteigerung des  $^{64}\text{Cu}$  auf etwa 24 % erreichen. Die gegenüber den ersten Verfahren geringeren Ausbeuten dürften darauf zurückzuführen sein, daß ein Teil der gebildeten Rückstoß-Atome nicht aus dem Korn des Phthc-Kristalls herausgelöst werden kann. Es ist zu erwarten, daß sich die Ausbeute steigern läßt, wenn man die Korngröße herabsetzt und die Zeitdauer des Auskochens verlängert.

Bei dieser Isolierung der trägerfreien  $^{64}\text{Cu}$ -Präparate ließ sich im Filtrat mit Schwefelwasserstoff keine Trübung von CuS erkennen. Der Blindversuch zeigte, daß 0,3 mg Cu/l eine noch erkennbare Trübung bedingte. Die Kupfermenge unserer Präparate liegt also unter dieser Grenze. Aus dem Filtrat läßt sich die Aktivität, wie schon erwähnt, mit Zink abscheiden. Als zeitsparend und quantitativ hat sich bei Behandlung des bestrahlten Cu-Phthc mit Salzsäure auch die Schwefelwasserstoff-Fällung von 5 mg Blei als Träger erwiesen. Eine anschließende Elektrolyse in 5-proz. Salpetersäure an Platinelektroden gestattet die Konzentrierung des Cu an der Kathode.\* Die Abscheidung auf einem Edelmetall hat den Vorzug, daß sich die Aktivität mit wenig Säure nach Bedarf wieder ablösen läßt.

Der Farbstoff läßt sich nach dem Auskochen leichter filtrieren, als wenn er aus konz. Schwefelsäure durch Verdünnung mit Wasser ausgefällt wird. Das abfiltrierte Phthc läßt sich im trockenen oder feuchten Zustand erneut zur Bestrahlung mit Neutronen verwenden.

Über die Ergebnisse einer Untersuchung, die die Verwendbarkeit der Phthalocyanine anderer Elemente zum Gegenstand hat, wird in Kürze berichtet.

Hrn. Prof. F. Straßmann danken wir für sein Interesse an der Arbeit. Hrn. Dr. A. Flammersfeld sind wir für die Bestrahlung der Präparate verpflichtet, ebenso Hrn. Dr. Thomsen, der einen Teil der Versuche des zweiten Abtrennverfahrens ausführte.

\* Um die Rücklösung bereits abgeschiedenen Metalls zu verhindern, ist der Salpetersäure Harnstoff zuzusetzen.

<sup>1</sup> s. a. Gattermann-Wieland, Die Praxis des organischen Chemikers. Walter de Gruyter & Co., Berlin 1948, S. 302.