

## Einige neue, für die chemisch-technologische Forschung geeignete radioaktive Leitsubstanzen

Von

**Karol Akerman\***

Katedra Technologii Chemicznej Uniwersytetu Marii Curie  
Sklodowskiej, Lublin

Mit 4 Abbildungen

(Eingegangen am 22. Juni 1970)

### *Some New Radioactive Labelled Substances Suitable to Investigations in Chemical Technology*

For tracer studies with aluminosilicates, derivatives of aluminosilicic acid in which aluminium is wholly or partially replaced by gallium, are proposed. Several zeolites and kaolinites substituted in this manner have been prepared.

For related studies in the organic sector of the chemical industry the use of organogermanes labelled with  $^{77}\text{Ge}$  is suggested. The synthesis and properties of such compounds are described.

Using tetramethyl- and tetraethylgermane as models, the yields and chemical structures of compounds formed during activation within a nuclear reactor have been determined.

Für Traceruntersuchungen mit Alumosilikaten werden Derivate der Alumokieselsäure, in denen das Al durch Ga substituiert wurde, vorgeschlagen. Es wurden einige so substituierte Zeolithe und Kaolinite synthetisiert.

Für ähnliche Untersuchungen in der organische Rohstoffe verarbeitenden Industrie werden  $^{77}\text{Ge}$ -markierte Germaniumkohlenwasserstoffe vorgeschlagen. Es werden die Synthese und die Eigenschaften solcher Verbindungen angegeben.

Am Beispiel des Germaniumtetramethyls und Germaniumtetraäthyls wurden die Ausbeuten und chemischen Formeln der bei der Aktivierung im Kernreaktor entstehenden Verbindungen ermittelt.

Stoffe, die radioaktive Atome, sogen. Leitatome, enthalten, werden häufig zur Untersuchung verschiedener physikalischer oder chemischer Erscheinungen verwendet, sowohl für die theoretische im Labor durch-

---

\* Herrn Professor Dr. *Engelbert Broda* aus Anlaß seines 60. Geburtstages gewidmet.

geführte Forschung, wie für technische, auch in größerem Maßstab durchgeführte Experimente.

Für die Wahl des radioaktiven Indikators sind sowohl seine physikalischen und chemischen wie auch strahlungstechnischen Eigenschaften zu erwägen.

Ein radioaktiver Indikator muß in allen Experimentetappen im erforschten Stoff bzw. in der erforschten Phase verbleiben, darf sie nicht z. B. durch Zersetzung, Verdampfen, Adsorption, Fällung u. dgl. verlassen. Er muß auch für die Durchführung bestimmter vorgesehener Messungen geeignet sein, also geeignete Halbwertzeit, spezifische Aktivität, Art und Energie der Strahlung usw. besitzen.

Ein isotoper Indikator ist oft mit dem untersuchten Stoff chemisch identisch (sogen. chemischer Indikator). Wenn man Phasen, nicht Substanzen markieren will, ist die chemische Identität des Indikators und des Stoffes nicht unbedingt nötig; hier werden nur bestimmte physikalische bzw. physikalisch-chemische Eigenschaften der Radioindikatoren verlangt (sogen. physikalische Indikatoren). Als Beispiel eines physikalischen Indikators soll z. B. das zerkleinerte Glas, welches man nach Neutronaktivierung zur Untersuchung der Bewegung von Sand auf Meeres- und Flußböden verwendet, erwähnt werden.

Chemische Indikatoren werden meistens für die Erforschung der physikalischen und chemischen Veränderungen bestimmter Elemente bzw. chemischer Verbindungen verwendet. Bei der Untersuchung des Mechanismus chemischer Reaktionen verfolgt man z. B. Atome, die sich in einer bestimmten Position des Moleküls entsprechender Verbindungen befinden.

In zahlreichen chemischen und biochemischen wissenschaftlichen Arbeiten mit organischen Verbindungen werden  $^{14}\text{C}$  oder Tritium verwendet. Wenn heteroorganische Verbindungen in Frage kommen, kann man gute Resultate durch Markierung des Heteroatoms, z. B. mit  $^{32}\text{P}$ ,  $^{35}\text{S}$ ,  $^{59}\text{Fe}$ ,  $^{38}\text{Cl}$  u. dgl. erzielen.

Manchmal stößt die Verwendung von chemischen Indikatoren auf erhebliche Schwierigkeiten. Das untersuchte Molekül enthält oft keine Elemente, deren Isotope günstige strahlentechnische Eigenschaften (Art und Energie der Strahlung, Halbwertzeit) besitzen. Man kann in solchen Fällen manchmal als Indikatoren solche Substanzen anwenden, die isomorph mit dem untersuchten Stoff sind und unter den Versuchsbedingungen ähnliche Eigenschaften aufweisen. Man könnte solche Indikatoren „isochemisch“ nennen.

Solche Markierungsschwierigkeiten treten bei Forschungen an Derivaten der Kiesel- und Alumokieselsäuren auf, zu denen der überwiegende Teil der in der Natur auftretenden Mineralien (z. B. in Gesteinen, im Boden u. dgl.) gehört, und jene wichtigen Stoffe, denen wir in der Silikatindustrie, d. h. in der Bau- und Weißkeramik, in der Industrie der feuer- und säurefesten Materialien, der Glas-, Email- und Zementindustrie begegnen.

Physikalisch-chemische Veränderungen der Silikate und Alumosilikate sind maßgebend für so fundamentale Prozesse, wie das Verwittern von Felsen, Bodenerosion, Austausch zwischen dem Sorptionskomplex des Bodens und den Pflanzen, Verarbeitung vieler Erze und Industrieabfälle, Bildung der metallurgischen Schlacken, Erzeugung und Abbinden von Zementen usw.

Keines der Elemente, aus welchen die Anionen der Silikate und Alumosilikate bestehen (Si, Al, O), hat Isotope, die für Forschungen nach der Leitatommethode geeignet wären. Durch die gänzliche oder partielle Substitution des Si durch Ge, des Al durch Ga oder des Si und Al durch Ge und Ga kann man aber Derivate der Germanium-, Gallium-, Alumo-germanium-, Gallosilicium- oder Gallogermaniumsäuren synthetisieren, welche mit entsprechenden Silikaten oder Alumosilikaten isomorph sind und diesen Stoffen sehr ähnliche Eigenschaften aufweisen. Die im Molekül enthaltenen Ge- bzw. Ga-Atome können leicht aktiviert werden, z. B. durch Bestrahlung mit Neutronen im Kernreaktor. So erhält man Verbindungen, die mit  $^{77}\text{Ge}$  ( $T_{1/2} = 14.1$  Stdn.;  $\beta: 0.96, 0.63, 3.16$  MeV;  $\gamma: 0.84\text{—}2.82$  MeV) oder  $^{72}\text{Ga}$  ( $T_{1/2} = 11.3$  Stdn.;  $\beta: 0.219, 1.38, 0.71$  MeV;  $\gamma: 0.21\text{—}2.30$  MeV) markiert sind und sehr günstige radiotechnische Eigenschaften besitzen.

In der Literatur wurden Forschungen im System  $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$  beschrieben<sup>1, 2</sup>. Es gelang weder durch thermische noch durch hydrothermale Synthese, Verbindungen zu erhalten, die analog dem Mullit wären. Die Bemühungen, das Al im Mullit teilweise durch Ga zu substituieren, waren ebenso erfolglos<sup>3</sup>; dagegen wurde eine Reihe von teilweise oder gänzlich mit Ga substituierten Alumosilikaten synthetisiert.

*Goldsmith* hat einige mit Ga substituierte Feldspate, wie Albit, Orthoklas und Anorthit, hergestellt<sup>4</sup>. Zu den synthetischen Gallosilikaten gehören auch die Verbindungen  $\text{Ca}_2\text{Ga}(\text{GaSiO}_7)^5$ ,  $\text{KMg}_3\text{GaSi}_3\text{O}_4(\text{OH})_2^6$  und Verbindungen vom Granattyp  $\text{Ca}_3M_2\text{GaGe}_2\text{O}_{12}$  ( $M = \text{Co, Mn, Zn, Mg, Ni}$ )<sup>7</sup> oder  $\text{Nd}_3(\text{FeGa})_5\text{O}_{12}$ <sup>8</sup>. Die Verbindungen, in denen das Al gänzlich durch Ga substituiert ist, bilden mit entsprechenden Aluminiumverbindungen eine ununterbrochene Reihe von festen Lösungen, wie *Toropow* am Beispiel des Systems  $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{AlSiO}_7)\text{—Ca}_2\text{Ga}(\text{GaSiO}_7)$  bewiesen hat<sup>9</sup>. *Grebienszczykow* erhielt Verbindungen, welche dem Mineral Celsian, in dem das Al durch Ga, Si durch Ge substituiert wurde, entsprechen. Die Verbindungen  $\text{BaGa}_2\text{Si}_2\text{O}_8$

<sup>1</sup> *F. P. Glasser*, J. Physic. Chem. **63**, 2085 (1959).

<sup>2</sup> *N. A. Toropow*, J. Neorg. Chim. **5**, 2462 (1960).

<sup>3</sup> *J. Gelsdorf*, Ber. Dtsch. Keram. Ges. **34**, 211 (1957).

<sup>4</sup> *J. R. Goldsmith*, Z. Kristallogr. **106**, 213 (1955).

<sup>5</sup> *J. R. Goldsmith*, J. Geolog. **58**, 518 (1950).

<sup>6</sup> *C. Klingberg* und *R. Roy*, Amer. Mineral. **42**, 629 (1957).

<sup>7</sup> *S. Geller* und *C. E. Müller*, Acta Cryst. **13**, 179 (1960).

<sup>8</sup> *B. N. Iwanow-Emin* und *J. I. Raboczyk*, J. obschtsch. Chim. **17**, 1061 (1947).

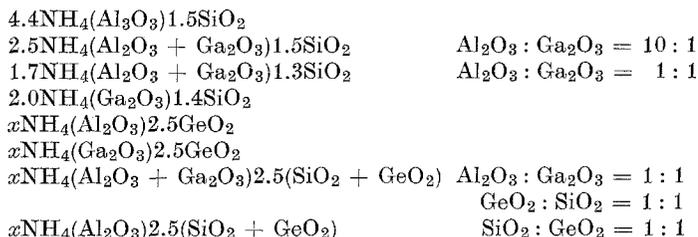
<sup>9</sup> *N. A. Toropow*, J. Neorg. Chim. **5**, 2466 (1960).

und  $\text{BaGa}_2\text{GeO}_8$  wurden durch Sintern der stöchiometrischen Mengen von  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ,  $\text{GeO}_2$  und  $\text{SiO}_2$  synthetisiert. Das Vorhandensein der Reihe von festen Lösungen in den Systemen  $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ — $\text{BaGa}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  und  $\text{BaGa}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ — $\text{BaGa}_2\text{Ge}_2\text{O}_8$  beweist den Isomorphismus dieser Verbindungen<sup>10</sup>. Durch Sintern wurden auch die Verbindungen  $\text{NaGaSi}_3\text{O}_8$ ,  $\text{KGaSi}_3\text{O}_8$  und  $\text{KGaGe}_3\text{O}_8$  erhalten.

*Barrer* und Mitarb. substituierten für ihre Strukturforschungen gänzlich oder teilweise das Al durch Ga in Natriumzeolithen<sup>11</sup>.

Besonders interessant für die Radioisotopindizierung durch Neutronaktivierung sind Galliumzeolithe in der Ammoniumform. Sie enthalten im Molekül außer Ga (und ggf. Ge) keine Elemente, aus welchen während der Neutronaktivierung verhältnismäßig langlebige und stark gammastrahlende Isotope entstehen können. Bei höherer Temperatur gehen sie in die Wasserstoffform über und verlieren dann noch das Kristallwasser. Ähnliche Veränderungen kommen in vielen wichtigen technologischen Prozessen vor.

Es wurden in letzter Zeit folgende Gallium-Ammonium-Zeolithe und Gallium-Germanium-Ammonium-Zeolithe erhalten, welche dem wichtigen durch *Polak* und *Wilkosz* genau erforschten Zeolith 13X entsprechen<sup>12</sup>:



Zur Synthese auf hydrothermaleme Wege wurde zum frischgefällten Kieselgel ein Überschuß einer wäßrigen Ammoniaklösung und ein entsprechendes Nitrat, ebenfalls in wäßriger Lösung, zugegeben (Aluminium- oder Galliumnitrat oder auch eine Mischung dieser Nitrats). Die ausgefällte amorphe Aufschlammung wurde 24 Stdn. altern gelassen und dann im zugeschmolzenen Cariusrohr im Bombenofen 10 Stdn. auf 100°, dann 20 Stdn. auf 250° C erhitzt. Die kristallinen Fällungen wurden abfiltriert und mit wäßr.  $\text{NH}_3$  gewaschen und analysiert.

Die synthetischen Zeolithe wurden durch Erhitzen auf 500° C in die Wasserstoffform übergeführt und ihre katalytische Aktivität bei der Zersetzungsreaktion des Cumens im Gaschromatograph verglichen mit der von Verbindungen, welche aus den in Polen in großem Maßstabe

<sup>10</sup> R. G. Griebienyszczikow, Izv. Akad. Nauk SSSR, Chim. otd. **1963/2**, 205.

<sup>11</sup> R. M. Barrer, J. W. Baynsham, F. W. Bultitude und W. M. Meier, J. Chem. Soc. **1959**, 195.

<sup>12</sup> F. Polak und L. Wilkosz, Przem. Chem. **44**, 207 (1965).

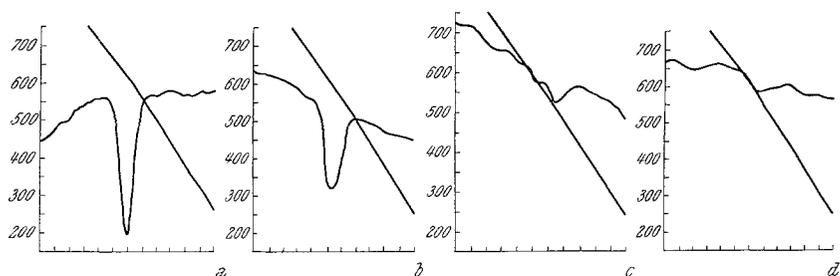


Abb. 1. Differentialthermogramme der Kaolinite: *a* = Naturkaolinit, *b* = synthetisiertes Kaolinit, *c* = synthetisiertes, teilweise substituiertes Kaolinit (Al : Ga = 1 : 1), *d* = synthetisiertes Galliumkaolinit

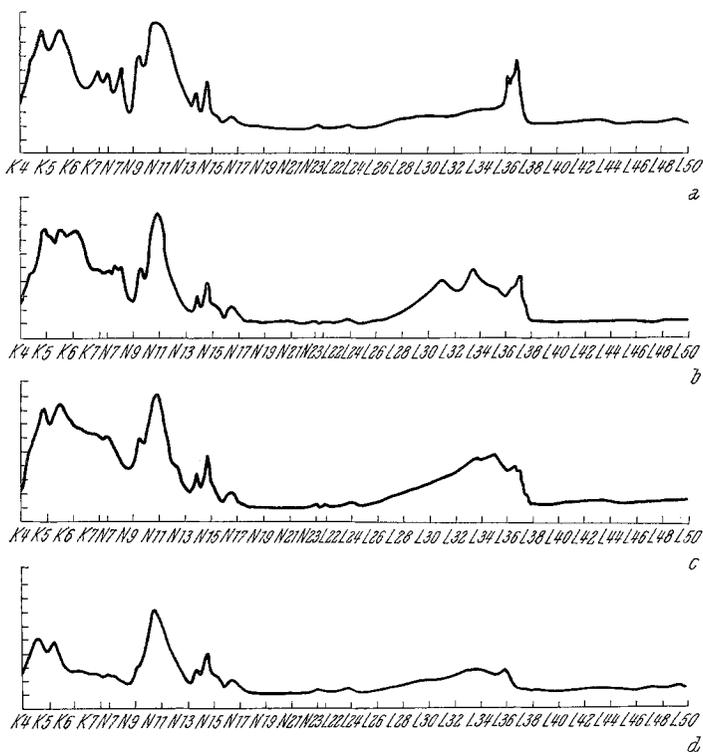


Abb. 2. IR-Absorptionsspektrogramm: *a* = Naturkaolinit, *b* = synthetisiertes Kaolinit, *c* = synthetisiertes, teilweise substituiertes Kaolinit (Al : Ga = 1 : 1), *d* = synthetisiertes Galliumkaolinit

erzeugten Natriumaluminiumzeolithen bereitet wurden und deren katalytische Aktivität, ebenfalls im Gaschromatograph, getestet worden war.

Wir haben ferner Kaolinite erzeugt, in welchen die Tonerde gänzlich oder teilweise (50° C) durch Galliumoxid ersetzt wurde.

Kaolinit-analoga sind interessant, weil Kaolinit ja das wichtigste Aluminiummineral ist, welches für viele Natur- und Industrieprozesse maßgebend ist. Die zum Kaolinit analogen Galliumminerale wurden ähnlich wie die Zeolithe durch hydrothermale Synthese erhalten. Frisch gefällte Gele  $\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  oder  $\text{Ga}(\text{OH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  wurden, nach sorgfältigem Auswaschen, im Verhältnis  $\text{SiO}_2 : (\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Ga}_2\text{O}_3) = 2 : 1$  gemischt. Die wäßrige Aufschlämmung wurde im Cariusrohr 30 Stdn. auf 110—330° erhitzt. Die Niederschläge wurden abfiltriert und in 100° C getrocknet. Die erhaltenen Präparate wurden thermographisch untersucht und im Infrarot mit Naturkaolinit verglichen.

Bei isotoptechnischer Untersuchung von Betriebsverfahren in der organisch-chemischen Industrie, an Kohlenwasserstoffen und organischen Verbindungen, die auch Sauerstoff und Stickstoff enthalten, sind ebenfalls keine Atome vorhanden, die nach Neutronenaktivierung geeignete Isotope liefern. Das betrifft also die Mehrheit der wichtigen organischen Materialien, darunter solch wirtschaftlich wichtige wie Erdöl, Teer und die Produkte daraus.

Man kann freilich z. B. Kohlenwasserstoffe mit  $^{14}\text{C}$  oder Tritium markieren. Die lange Halbwertszeit von  $^{14}\text{C}$  ( $T_{1/2} = 5568$  Jahre) würde aber Produkte und Anlagen radiologisch verseuchen. Die weiche  $\beta$ -Strahlung ( $E = 0.155$  MeV) von  $^{14}\text{C}$  eignet sich auch nicht für Messungen auf Distanz, z. B. durch eine Apparaturwand. Übrigens sind Synthesen  $^{14}\text{C}$ -markierter Verbindungen, z. B. Kohlenwasserstoffe, oft wenig selektiv, wenig ergiebig und in größerem Maßstab, mit hoher spezifischer Aktivität, umständlich und kostspielig.

Mit Tritium markierte organische Verbindungen können zwar leicht, z. B. durch die *Wilzbach*-Synthese erzeugt werden, aber die radiochemischen Eigenschaften des Tritiums ( $T_{1/2} = 12$  Jahre,  $\beta$ -Strahlung 0.018 MeV) sind noch ungünstiger als die des  $^{14}\text{C}$ ; unter bestimmten Versuchsbedingungen könnte die Möglichkeit des Isotopenaustausches zwischen der markierten Substanz und dem Medium die Meßergebnisse verfälschen.

Für die Erforschung technologischer Vorgänge an organischen Halogenverbindungen werden verhältnismäßig oft mit  $^{82}\text{Br}$  ( $T_{1/2} = 35.6$  h,  $E_\beta = 0.465$  MeV,  $\gamma = 0.547$ — $1.312$  MeV), oder  $^{131}\text{I}$  ( $T_{1/2} = 8$  Tage,  $E_\beta = 0.250, 0.355, 0.608, 0.815$  MeV,  $\gamma = 0.080$ — $0.122$  MeV) markierte Indikatoren benutzt; solche Derivate sind jedoch oft unter den Versuchsbedingungen (Wasser, Säuren, Basen und höhere Temperaturen) hydrolysisierbar. Der bei der Hydrolyse entstehende Halogenwasserstoff kann entweichen und so Fehler verursachen.

Wir haben gefunden, daß organische Verbindungen, in denen ein Kohlenstoffatom durch ein Germaniumatom ersetzt wurde<sup>13</sup>, Eigenschaften haben, die denen von Kohlenwasserstoffen ähneln<sup>14</sup>.

Tabelle 1. Siedetemperaturen einiger Tetraalkylgermane

Formel	Sdp., °C
$(\text{CH}_3)_4\text{Ge}$	43.3
$(\text{CH}_3)_3\text{GeC}_2\text{H}_5$	80.0
$(\text{CH}_3)_3\text{Ge}(n\text{-C}_3\text{H}_7)$	91.3
$(\text{CH}_3)_2\text{Ge}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	103.3
$(\text{CH}_3)_3\text{Ge}(n\text{-C}_4\text{H}_9)$	118.0
$(\text{CH}_3)_2\text{Ge}(i\text{-C}_3\text{H}_7)_2$	134.0
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{GeCH}_3$	135.5
$(\text{CH}_3)\text{Ge}(n\text{-C}_3\text{H}_7)_3$	141.0
$(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Ge}$	163.5
$\text{CH}_3\text{Ge}(n\text{-C}_3\text{H}_7)_3$	182.0
$\text{C}_2\text{H}_5\text{Ge}(n\text{-C}_3\text{H}_7)_3$	210.0
$(n\text{-C}_3\text{H}_7)_4\text{Ge}$	225.0
$(n\text{-C}_3\text{H}_7)_3\text{Ge}(n\text{-C}_4\text{H}_9)$	245.0
$(n\text{-C}_3\text{H}_7)\text{Ge}(n\text{-C}_4\text{H}_9)_3$	270.0
$(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{Ge}$	275.0
$(n\text{-C}_5\text{H}_{11})_4\text{Ge}$	330.0

Wegen dieser Ähnlichkeit zwischen Kohlenwasserstoffen und Germaniumkohlenwasserstoffen, der leichten Aktivierung des Ge durch Neutronenbestrahlung und der sehr günstigen radiochemischen Eigenschaften des <sup>77</sup>Ge haben wir die Synthese altbekannter und neuer Germaniumkohlenwasserstoffe nach der *Grignard*methode ausgearbeitet bzw. auf hohe Ausbeuten und präparative Mengen modifiziert<sup>15</sup>.

Die dazu benötigten Alkylhalogengermane  $\text{R}_2\text{GeX}_2$  wurden durch Umsetzung der  $\text{RX}$  mit frisch reduziertem Germaniumschwamm erzeugt.

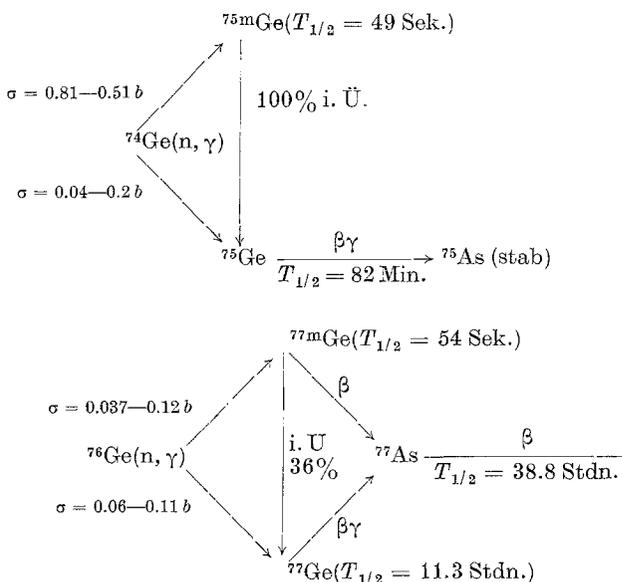
An einigen Beispielen wurde das Verhalten solcher Ge-Verbindungen während und unmittelbar nach der Neutronenaktivierung im Reaktor untersucht.

Bei der Bestrahlung von natürlichem Ge mit thermischen Neutronen entstehen u. a. aus <sup>74</sup>Ge (37% Häufigkeit) und <sup>76</sup>Ge (7.7% Häufigkeit) <sup>75</sup>Ge und <sup>76</sup>Ge, wie die beiden Schemata zeigen:

<sup>13</sup> K. Akerman und A. Szuchnik, Internat. J. Appl. Rad. Isot. **15**, 319 (1964).

<sup>14</sup> K. Akerman und A. Szuchnik, Przem. Chem. **42**, 125 (1963).

<sup>15</sup> R. Zaboltna, Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. sci. chim. **12**, 475 (1964); R. Zaboltna, K. Akerman und A. Szuchnik, Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. sci. chim. **12**, 695 (1964); **13**, 527 (1965); **14**, 733 (1966).



Das Nuklid emittiert nach dem Neutroneneinfang eine Gammaquantenkaskade und erhält dadurch eine Rückstoßenergie, welche für  $^{75}\text{Ge}$  149 eV, für  $^{77}\text{Ge}$  119 eV beträgt, und mehrfach die zur Sprengung der vier Ge—C-Bindungen erforderliche Energie überschreitet<sup>16</sup>.

Bei der Aktivierung im Kernreaktor erhält die germaniumorganische Verbindung außerdem starke Gammastrahldosen, die das Entstehen von reaktionsfähigen Radikalen, Ionen und angeregten Molekülen zur Folge haben. Alle diese während der Aktivierung auftretenden Erscheinungen können weitgehende chemische Veränderungen des Bestrahlungsmaterials hervorrufen, also Bildung neuer radiogermaniumorganischer Verbindungen bewirken. Als Beispiel werden hier die Ergebnisse der Bestrahlung von Tetramethyl- und Tetraäthylgermanium unter verschiedenen Bedingungen angegeben. Die Bestrahlung der Tetraalkylgermaniumproben erfolgte in zwei Kanälen der thermischen Kolonne des polnischen Versuchsreaktors EWA. Im ersten Kanal betrug der thermische Neutronenfluß  $5.5 \cdot 10^{11} \text{ n/cm}^2 \cdot \text{Sek.}$  und die Gammastrahlendosis  $4.7 \cdot 10^6 \text{ rad/Std.}$ , im zweiten dagegen  $6.5 \cdot 10^{11} \text{ n/cm}^2 \cdot \text{Sec}$  und  $8.7 \cdot 10^6 \text{ rad/Std.}$  Die Aktivierungszeiten betragen im ersten Kanal 30, im zweiten Kanal 360 Min. Vor der Aktivierung wurden die Proben entweder bei niedriger Temperatur entlüftet oder mit Sauerstoff gesättigt und bei manchen Versuchen mit Benzol gemischt, das, wie bekannt, freie Radikale fängt.

<sup>16</sup> C. O. Muhlhouse, Physic. Rev. **79**, 277 (1950).

Tabelle 2 (vgl. Abb. 3). Die Ergebnisse der radiochromatographischen Untersuchung der Aktivierungsprodukte von Tetramethylgerman im Reaktorkanal I

Aktivierung: 1.0 Stde. im Kanal I (Neutronenfluß:  $5.4 \cdot 10^{11}$ , Gammadosis:  $8.7 \cdot 10^6$  rad)

Reakt. Nr.	Gehalt der Verbindung (% Aktivität)	Siedtemp., °C (aus dem Radiochromatogramm)	Vorgeschlagene chemische Formel, Sdp. aus der Lit. oder nach <i>Kinney</i> * berechnet <sup>18</sup>
	49.5 ± 2.6	200	Polymer (org. Verb. des <sup>75,77</sup> Ge und <sup>77</sup> As, Sdp. > 280°)
1	25.45 ± 1.81	44 ± 2	Ge(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> , Sdp. = 43.4° (Lit.)
2	2.12 ± 0.43	119 ± 1.5	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Ge(OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , Sdp. = 118–118.5° (Lit.)
3	4.68 ± 0.38	129 ± 1	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Ge—O—Ge(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> , Sdp. = 129° (Lit.) oder (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Ge—Ge(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> , Sdp. = 128.5° (ber.)
4	2.79 ± 0.35	138 ± 1	CH <sub>3</sub> Ge(OCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> , Sdp. + 136.5–138° (Lit.) oder (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Ge—Ge(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> , Sdp. = 137° (Lit.)
5	6.37 ± 0.61	147 ± 1	Ge(OCH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> , Sdp. = 145.5° (Lit.)
6	3.37 ± 0.51	174 ± 1	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Ge—Ge(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> , Sdp. = 176° (ber.)
7	1.93 ± 0.35	179 ± 1	unbekannt
8	3.76 ± 0.41	188 ± 1	unbekannt

\* C. R. *Kinney*, Ind. Engng. Chem. **32**, 359 (1940); **33**, 769 (1941); J. Org. Chem. **6**, 220 (1941); **7**, 111 (1942).

Tabelle 3 (vgl. Abb. 4a). Die Ergebnisse der radiochromatographischen Untersuchung der Aktivierungsprodukte von Germaniumtetraäthyl im Reaktorkanal I  
 Aktivierung: 0.5 Stde. im Kanal I (Neutronenfluß:  $5.4 \cdot 10^{11}$ , Gammadosis:  $2.3 \cdot 10^6$  rad)

Reakt. Nr.	Menge der Verbindung, (in % der Aktivität)	Siedetem., °C (aus dem Radiochromatogramm)	Vorgeschlagene chemische Formel, Sdp. aus der Literatur oder nach <i>Kinney</i> berechnet	
			280	Polymer (org. Verb. des $^{75}, ^{77}\text{Ge}$ und $^{77}\text{As}$ , Sdp. $> 280^\circ$ )
1	54.5 ± 2.5	280		unbekannt
2	0.6 ± 0.2	51 ± 2		$\text{H}_2\text{Ge}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ , Sdp. = $74^\circ$ (Lit.)
3	3.5 ± 0.2	74 ± 2		$(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Ge}-\text{CH}=\text{CH}_2$ , Sdp. = $101.9^\circ$ (ber.)
4	2.0 ± 0.3	103 ± 1.5		$(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Ge}-\text{CH}=\text{CH}_2$ , Sdp. = $130.3^\circ$ (ber.)
5	7.4 ± 0.2	128 ± 1		$\text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ , Sdp. = $140-142^\circ$ (Lit.)
6	1.4 ± 0.5	141 ± 1		$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Ge}-\text{CH}=\text{CH}_2$ , Sdp. = $152^\circ$ (Lit.) oder $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Ge}(\text{CH}=\text{CH}_2)_2$ , Sdp. = $149.8^\circ$ (Lit.)
7	2.2 ± 0.3	152 ± 1		$\text{Ge}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ , Sdp. = $162.5$ (Lit.)
8	8.3 ± 0.2	162 ± 1		$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{GeC}_4\text{H}_8$ , Sdp. = $173-174^\circ$ (Lit.) oder $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Ge}-\text{OC}_2\text{H}_5$ , Sdp. = $170^\circ$ (Lit.)
9	2.6 ± 0.2	172 ± 1		$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Ge}-n\text{-C}_4\text{H}_9$ , Sdp. = $181.5^\circ$ (Lit.) oder $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Ge}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ , Sdp. = $180^\circ$ (Lit.)
10	2.6 ± 0.3	181 ± 1		unbekannt ( $^{77}\text{As}$ )
11	2.6 ± 0.2	212 ± 1		unbekannt ( $^{77}\text{As}$ )
12	2.0 ± 0.2	231 ± 1		$(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{CH}_3)\text{Ge}-\text{Ge}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ , Sdp. = $236.8^\circ$ (ber.)
13	1.8 ± 0.1	236 ± 1		$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Ge}-\text{O}-\text{Ge}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ , Sdp. = $254^\circ$ (Lit.)
14	2.9 ± 0.1	255 ± 1		$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Ge}-\text{Ge}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ , Sdp. = $265^\circ$ (Lit.)
14	3.2 ± 0.1	265 ± 1		$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Ge}-\text{Ge}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ , Sdp. = $265^\circ$ (Lit.)

Die anorganischen Reaktionsprodukte wurden mit Wasser (Germanium- und Arsensäure) extrahiert und die organischen ionisierbaren Verbindungen mittels Hochspannungs-Papierelektrophorese aufgetrennt.

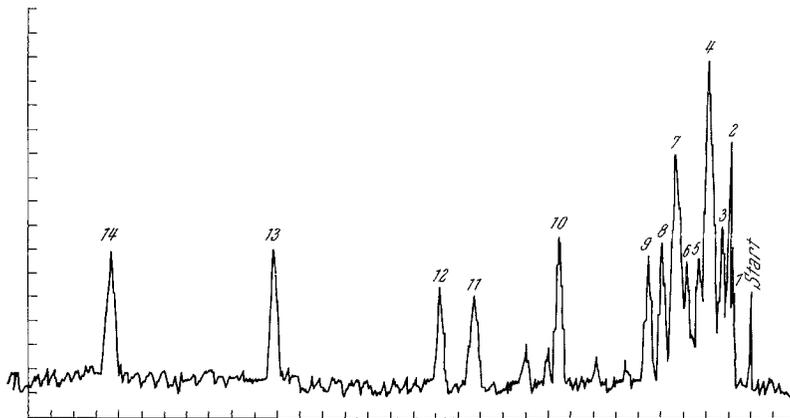


Abb. 3. Radiochromatogramme des  $\text{Ge}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$  nach Aktivierung (30 Min.) im Kanal I (Tab. 4 und 5)

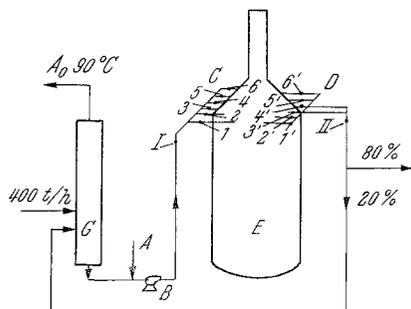


Abb. 4. Schematische Darstellung der Meßstellen am Röhrenvorwärmeofen. I = Szintillationssonde am Erdölzulauf, II = Szintillationssonde am Erdölauslauf; 1 bis 6 = Szintillationssonden am Rohrsektionszulauf, 1' bis 6' = Szintillationssonden am Rohrsektionsauslauf, A = Angabe der Leitsubstanz, B = Erdölpumpe, C = Erdölzulaufkollector, D = Erdölauslaufkollector, E = Röhrenvorwärmeofen, F = Auslauf des vorgewärmten Erdöls, G = Kolonne für das Vorabdestillieren der leichten Fraktionen

Die Ergebnisse der Extraktion und Elektrophorese der bestrahlten Germaniumäthylterivate weisen darauf hin, daß fast die Gesamtmenge der radioaktiven Germaniumnuklide in Form nichtionisierbarer germaniumorganischer Verbindungen vorliegt. Diese Verbindungen wurden gaschromatographisch getrennt und identifiziert. Es zeigte sich, daß zumindest 50% der  $^{75}\text{Ge}$ - und  $^{77}\text{Ge}$ -Aktivität in hochsiedenden (höher

Tabelle 4 (vgl. Abb. 4b). Radiochromatographie-Ergebnisse an  $\text{Ge}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$  in Abhängigkeit von Aktivierungszeit und Kanal

Kanal I:  $5.4 \cdot 10^{11}$  n/cm<sup>2</sup> · Sek. Dosis  $4.7 \cdot 10^6$  rad/Std.; Kanal II:  $6.5 \cdot 10^{11}$  n/cm<sup>2</sup> · Sek., Dosis  $8.7 \cdot 10^6$  rad/Std. Gehalt der Verbindungen in Prozenten der Gesamtaktivität, 4—5 Stdn. nach Bestrahlungsende

Reakt. Nr.	Kanal I 30 Min.	Kanal I 60 Min.	Kanal I 360 Min.	Kanal II 60 Min.	Kanal II 360 Min.	vorgeschlagene chemische Formel	Polymer
1	$54.5 \pm 2.5$	$58.5 \pm 2.1$	$69.5 \pm 1.8$	$63.4 \pm 2.5$	$74.5 \pm 1.5$		unbekannt
2	$0.6 \pm 0.2$	$0.5 \pm 0.2$	—	$0.1 \pm 0.05$	—		$\text{H}_2\text{GeAt}_2$
3	$3.5 \pm 0.2$	$3.6 \pm 0.3$	$4.3 \pm 0.3$	$3.8 \pm 0.3$	$3.6 \pm 0.3$		$\text{Me}_2\text{AtGeVin}$
4	$2.0 \pm 0.3$	$1.2 \pm 0.3$	$0.6 \pm 0.3$	$1.0 \pm 0.2$	$0.3 \pm 0.1$		$\text{MeAt}_2\text{GeVin}$
5	$7.4 \pm 0.2$	$6.2 \pm 0.2$	$1.9 \pm 0.2$	$3.7 \pm 0.2$	$1.2 \pm 0.3$		$\text{AsAt}_3$
6	$1.4 \pm 0.5$	$1.2 \pm 0.3$	$1.4 \pm 0.3$	$1.8 \pm 0.3$	$1.4 \pm 0.2$		$\text{At}_3\text{GeVin}$
7	$2.2 \pm 0.3$	$1.9 \pm 0.3$	$1.8 \pm 0.3$	$1.9 \pm 0.3$	$1.6 \pm 0.3$		$\text{GeAt}_4$
8	$8.3 \pm 0.2$	$6.3 \pm 0.2$	$1.8 \pm 0.3$	$3.9 \pm 0.2$	$1.0 \pm 0.3$		$\text{At}_3\text{GeAt}$
9	$2.2 \pm 0.2$	$2.1 \pm 0.2$	$2.0 \pm 0.2$	$1.9 \pm 0.3$	$2.3 \pm 0.2$		$\text{At}_3\text{GeBu}$
10	$2.6 \pm 0.2$	$2.1 \pm 0.2$	$3.3 \pm 0.2$	$2.4 \pm 0.2$	$2.8 \pm 0.2$		unbekannt
11	$2.6 \pm 0.3$	$1.9 \pm 0.2$	$1.8 \pm 0.2$	$2.5 \pm 0.2$	$1.4 \pm 0.2$		unbekannt
12	$1.8 \pm 0.1$	$2.4 \pm 0.1$	$1.8 \pm 0.1$	$2.1 \pm 0.2$	$1.6 \pm 0.2$		$(\text{At}_2\text{MeGe})_2$
13	$2.9 \pm 0.1$	$3.1 \pm 0.1$	$1.9 \pm 0.1$	$2.2 \pm 0.1$	$0.7 \pm 0.2$		$(\text{At}_3\text{Ge})_2\text{O}$
14	$3.2 \pm 0.1$	$3.2 \pm 0.1$	$4.0 \pm 0.1$	$4.4 \pm 0.1$	$3.7 \pm 0.1$		$(\text{At}_3\text{Ge})_2$

als 280° C) germaniumorganischen Verbindungen vorliegen, die als „Polymere“ bezeichnet wurden.

Die qualitative Unterscheidung und quantitative Mengenschätzung der übrigen gaschromatographisch getrennten <sup>75</sup>Ge- bzw. <sup>77</sup>Ge-germaniumorganischen Verbindungen stützte sich auf die Abhängigkeit zwischen dem Retentionsvolumen  $V_R$  und der Siedetemperatur der gegebenen Verbindung. Die Tab. 2 gibt die berechnete Zusammensetzung der Aktivierungsprodukte<sup>17</sup> des Tetramethylgermaniums nach 1stdg. Aktivierung im Kernreaktor wieder.

Abb. 3 und die Tab. 3 und 4 zeigen die Radiochromatogramme bzw. die Zusammensetzung der Bestrahlungsprodukte des entlüfteten Tetraäthylgermaniums nach Aktivierung in verschiedenen Kanälen des Kernreaktors während verschiedener Zeiten<sup>18</sup>.

Aus unseren Forschungsergebnissen geht hervor, daß je nach der Problemstellung entweder die gesamte bestrahlte Probe oder eine bestimmte Siedefraktion davon als Leitsubstanz angewendet werden kann. Nichtgetrennte Proben wird man z. B. für die Untersuchung der Materialflüsse in großen Raffinerie- und petrochemischen Apparaturen, einzelne „schmale“ Fraktionen für die Untersuchung von Destillaten aus Erdöl benutzen.

Das Abtrennen entsprechender Fraktionen oder sogar einzelner Verbindungen kann man mit Hilfe der präparativen Gaschromatographie oder durch Rektifikation mit Trägerflüssigkeiten durchführen.

Die gesamte Mischung, die bei der Neutronenaktivierung einer Germaniumtetraamylprobe erhalten wurde, verwendete man bei der Untersuchung von Verweilzeiten in einem großen Röhrenofen (400 t Erdöl/Std.) zur Vorwärmung des Erdöls<sup>19</sup>. Abb. 4.

Die Ergebnisse dieser Untersuchung ermöglichten eine Verlängerung der Betriebszeit des Ofens.

<sup>17</sup> M. Nowak, Dissertation I.B.J. (Kernforschungsinstit.) Warschau 1966.

<sup>18</sup> M. Nowak und K. Akerman, Radiochim. Acta **13**, 48 (1970).

<sup>19</sup> K. Akerman, W. Zabiłotny, R. Zabiłotna und A. Szuchnik, Isotopenpraxis **3**, 192 (1967); Symp. IAEA-Radioisotope Tracers in Ind. and Geophys. Prague 1967, Wien 1967.