

EUR 3641 d

EUROPÄISCHE ATOMGEMEINSCHAFT - EURATOM

**UNTERSUCHUNGEN ÜBER DIE CHEMISCHEN
UND PHYSIKALISCHEN EIGENSCHAFTEN
DES ELEMENTS TECHNETIUM**

Schlussbericht 1.11.1964 - 31.10.1966

LIBRARY

1967



Bericht abgefasst von KFA
Kernforschungsanlage Jülich des Landes Nordrhein-Westfalen e.V.,
Jülich - Deutschland

Euratom-Vertrag Nr. 064-64-10 RISD

HINWEIS

Das vorliegende Dokument ist im Rahmen des Forschungsprogramms der Kommission der Europäischen Gemeinschaften ausgearbeitet worden.

Es wird darauf hingewiesen, daß die Kommission der Europäischen Gemeinschaften, ihre Vertragspartner und die in deren Namen handelnden Personen :

keine Gewähr dafür übernehmen, daß die in diesem Dokument enthaltenen Informationen richtig und vollständig sind, oder daß die Verwendung der in diesem Dokument enthaltenen Informationen, oder der in diesem Dokument beschriebenen technischen Anordnungen, Methoden und Verfahren nicht gegen gewerbliche Schutzrechte verstößt ;

keine Haftung für die Schäden übernehmen, die infolge der Verwendung der in diesem Dokument enthaltenen Informationen, oder der in diesem Dokument beschriebenen technischen Anordnungen, Methoden oder Verfahren entstehen könnten.

Dieser Bericht wird in den auf der vierten Umschlagseite genannten Vertriebsstellen

| | | | | |
|-----------------------|--------|-------|----------|----------|
| zum Preise von DM 4.— | FF 5.— | FB 50 | Lit. 620 | Fl. 3.60 |
|-----------------------|--------|-------|----------|----------|

verkauft.

Es wird gebeten, bei Bestellungen die EUR-Nummer und den Titel anzugeben, die auf dem Umschlag jedes Berichts aufgeführt sind.

Gedruckt von L. Vanmelle, N.V.
Brüssel, November 1967

Das vorliegende Dokument wurde an Hand des besten Abdruckes vervielfältigt, der zur Verfügung stand.

EUR 3641 d

EUROPÄISCHE ATOMGEMEINSCHAFT - EURATOM

**UNTERSUCHUNGEN ÜBER DIE CHEMISCHEN
UND PHYSIKALISCHEN EIGENSCHAFTEN
DES ELEMENTS TECHNETIUM**

Schlussbericht 1.11.1964 - 31.10.1966

EUR 3641 d

EXAMINATION OF THE CHEMICAL AND PHYSICAL PROPERTIES OF THE ELEMENT TECHNETIUM — Final Report
November 1, 1964 - October 31, 1966

European Atomic Energy Community — EURATOM
Report prepared by KFA — Kernforschungsanlage Jülich
des Landes Nordrhein-Westfalen e.V., Jülich (Germany)
Euratom Contract No. 064-64-10 RISD
Brussels, November 1967 — 34 Pages — 10 Figures — FB 50

The diffusion coefficient of the TcO_4 ion for 25.0°C was calculated on the basis of conductivity measurements in KTcO_4 solutions as being $D_0 = 1.48 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1}$.
The self-diffusion coefficients of the pertechnetate ion in the presence of basis electrolytes could only be determined by the capillary method. For 10^{-3} m TcO_4 the results were $D = 1.27 \cdot 10^{-5}$ at 25°C in a 1-mole sodium lye solution and $D = 1.24 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1}$ in a 1-mole LiCl solution.

Bericht abgefasst von KFA

Kernforschungsanlage Jülich des Landes Nordrhein-Westfalen e.V.,
Jülich - Deutschland

Euratom-Vertrag Nr. 064-64-10 RISD

ZUSAMMENFASSUNG

Der Diffusionskoeffizient des TcO_4^- -Ions für 25,0°C wurde auf Grund von Leitfähigkeitsmessungen an KTcO_4 -Lösungen zu $D_0 = 1,48 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1}$ berechnet.

Die Selbstdiffusionskoeffizienten des Pertechnetat-Ions in Gegenwart von Grundelektrolyten konnten nach der Kapillarmethode ermittelt werden. Für $10^{-3} \text{ m TcO}_4^-$ ergab sich bei 25,0°C in 1-molarer Natronlauge $D = 1,27 \cdot 10^{-5}$, in 1-molarer LiCl -Lösung $D = 1,24 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1}$.

Nach gleichstrompolarographischen Messungen treten in alkalischen Grundelektrolyten vier Reduktionsstufen des TcO_4^- mit den Halbstufenpotentialen bei $-0,8 \text{ V}$, $-1,1 \text{ V}$, $-1,6 \text{ V}$ und $-1,7 \text{ V}$ auf. Den konzentrationsproportionalen Stufen bei $-0,8 \text{ V}$ und $-1,1 \text{ V}$ können die Elektronenübergänge $n \approx 2$, entsprechend $\text{Tc(VII)} \rightarrow \text{Tc(V)}$, und $n \approx 3$, entsprechend $\text{Tc(VII)} \rightarrow \text{Tc(IV)}$, zugeordnet werden. Die 3. und 4. Stufe sind katalytischer Natur.

Wechselstrompolarographisch sind vier Wellen festzustellen. Für die 1. Welle bei $-0,8 \text{ V}$ ergaben sich als Maß der Reversibilität Wechselstromausbeuten von 70 bis 90 % in Abhängigkeit von Art und Konzentration des Grundelektrolyten. Auch der der 2. Welle zu Grunde liegende Elektrodenvorgang ist nahezu reversibel.

Zur quantitativen gleichstrom- oder wechselstrompolarographischen Bestimmung des TcO_4^- eignet sich in neutraler wie in alkalischer Lösung die 1. Reduktionsstufe bzw. Welle. Technetium kann neben ReO_4^- und einem beliebigen Überschuß von MoO_4^{2-} polarographisch erfaßt werden. Bei inverser Polarographie treten zwei Wellen bei $-0,33$ und $-0,20 \text{ V}$ auf. Für die 1. Welle wurde bis zu $3 \cdot 10^{-7} \text{ mol.l}^{-1} \text{ TcO}_4^-$ Proportionalität zwischen Spitzenstrom und Konzentration nachgewiesen.

SCHLAGWORTE

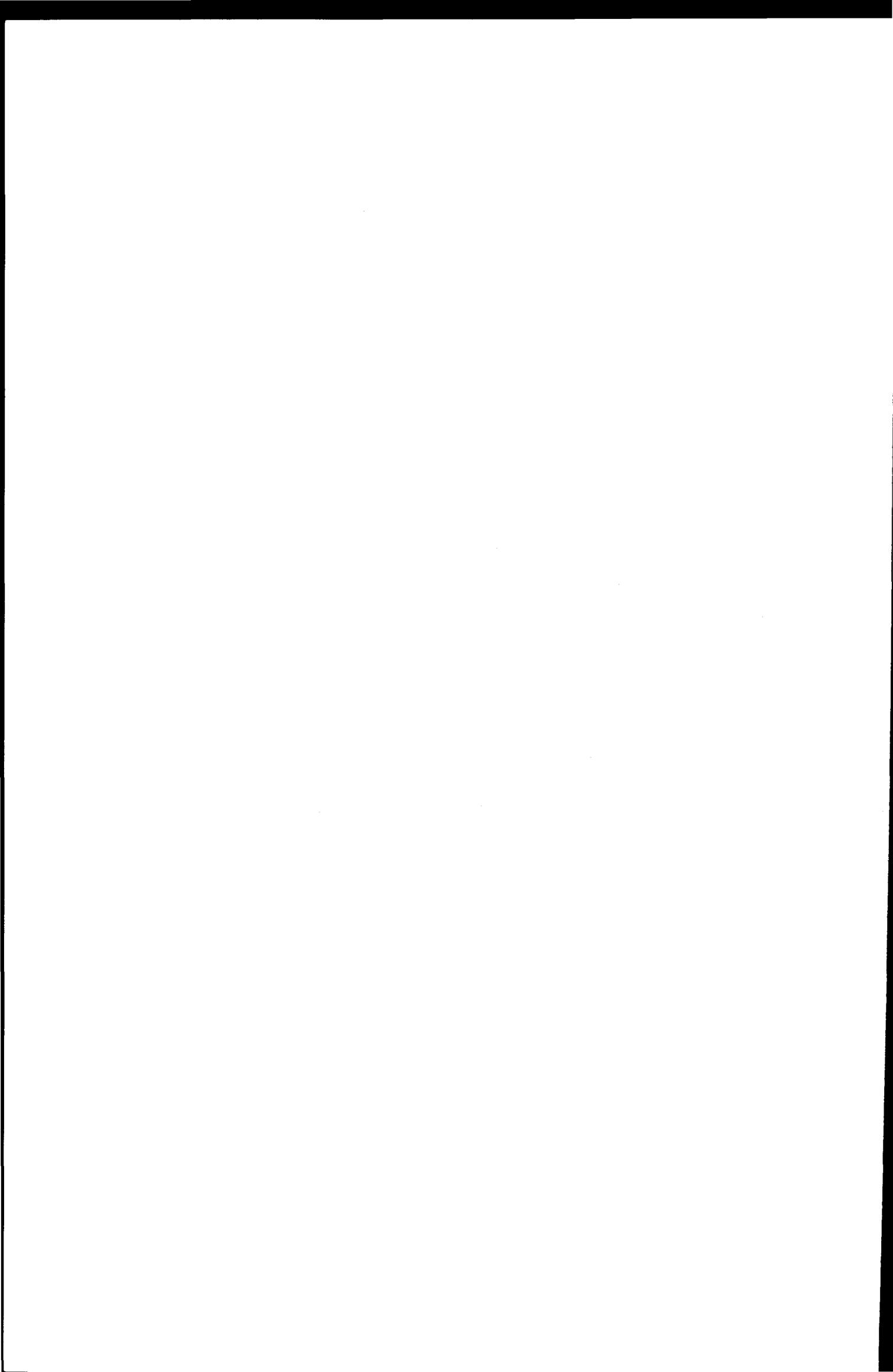
DIFFUSION
TECHNETIUM OXIDES
ELECTRIC CONDUCTIVITY
ELECTROLYTES
POLAROGRAPHY
TECHNETIUM 99
TECHNETIUM 95
CAPILLARIES

ACIDITY
TECHNETIUM COMPOUNDS
VALENCE
ELECTRIC POTENTIAL
CURRENTS
DETERMINATION
CORROSION PROTECTION
TRACER TECHNIQUES

Pertechnetates, perrhenates, self-diffusion

Inhaltsverzeichnis

| | Seite |
|--|-------|
| 1. <u>Einleitung</u> | 5 |
| 2. <u>Die polarographische Reduktion von Pertechnetat Ionen</u> | 6 |
| 2.1. Konduktometrische Bestimmung des Diffusionsko- effizienten | 7 |
| 2.2. Radiometrische Bestimmung des Selbstdiffusions- koeffizienten | 8 |
| 2.3. Gleichstrom-Polarographie | 14 |
| 2.4. Wechselstrom-Polarographie | 19 |
| 2.5. Zur polarographischen Bestimmung des Technetiums | 23 |
| 3. <u>Literaturstudien zur korrosionsinhibierenden Wirkung von Pertechnetat-Zusätzen in wässrigen Lösungen</u> | 27 |
| 4. <u>Zusammenfassung</u> | 29 |
| 5. <u>Literatur</u> | 31 |



UNTERSUCHUNGEN ÜBER DIE CHEMISCHEN UND PHYSIKALISCHEN EIGENSCHAFTEN
DES ELEMENTS TECHNETIUM ⁽⁺⁾

1. Einleitung

Aus personellen Gründen konnten die im Forschungsprogramm des Vertrages genannten Vorhaben nur zum Teil in Angriff genommen werden. Hauptziel der von uns durchgeführten Untersuchungen war die Gewinnung weiterer grundlegender Kenntnisse über das elektrochemische Verhalten des Radioelements Technetium. In dem vorliegenden Schlußbericht sind auch einige frühere Arbeiten (1,2) miteinbezogen, um eine sinnvolle Einheit der Darstellung zu erreichen. Mit Genehmigung der Kommission der Europäischen Atomgemeinschaft wurden die im Vertragszeitraum erhaltenen Ergebnisse bereits in zwei Veröffentlichungen (3,4) mitgeteilt.

⁽⁺⁾Manuskript erhalten am 8. August 1967.

2. Die polarographische Reduktion von Pertechnetat-Ionen

Zur Polarographie des Technetiums findet man in der Literatur hinsichtlich der beobachteten Stufenzahl und der zugehörigen Elektronenübergänge der TcO_4^- -Ionen zum Teil widersprechende Angaben (5, 6, 7, 8). Für neutrale Grundlösungen werden eine bis drei Stufen, für alkalische zwei bis vier Stufen festgestellt. Insbesondere sind die Aussagen über Ladungsänderungen in alkalischen Lösungen unterschiedlich. Die Reduktionen werden sämtlich als irreversibel beschrieben, doch waren die bisherigen Untersuchungen auf die Anwendung der Gleichstrom-Polarographie beschränkt. Die folgenden Messungen wurden an neutralen und alkalischen wässrigen Pertechnetat-Lösungen vorgenommen, da in Säuren nur mäßig ausgebildete, zur Bestimmung von Ladungsänderungen ungeeignete Stufen auftreten.

Um Ladungsänderungen n aus der Ilkovič-Gleichung

$$n = \frac{I_d}{607 \cdot D_p^{1/2} \cdot m^{2/3} \cdot t^{1/6} \cdot c} \quad (1)$$

berechnen zu können, ist neben den experimentell leicht zugänglichen Größen I_d = mittlerer Grenzstrom [μA], m = Quecksilbermassenfluß [$\text{mg} \cdot \text{sec}^{-1}$], t = Tropfzeit [sec] und c = Konzentration [$\text{mmol} \cdot \text{l}^{-1}$] die Kenntnis des polarographischen Diffusionskoeffizienten D_p [$\text{cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1}$] erforderlich. Colton et al. (6) sowie Magee und Mitarbeiter (5) setzten unter der Annahme, daß TcO_4^- - und ReO_4^- -Ionen ähnliche Radien haben, den Diffusionskoeffizienten des Perrhenat-Ions ein, der von Lingane (9) aus Leitfähigkeitsmessungen von Puschin und Tutundžić (10) für 25°C und unendliche Verdünnung zu $D_o(\text{ReO}_4^-) = 1,37 \cdot 10^{-5} \text{cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1}$ berechnet wurde.

Wenn auch nur $D_p^{1/2}$ in die Ilkovič-Gleichung eingeht, so war doch die experimentelle Bestimmung des Diffusionskoeffizienten des TcO_4^- Voraussetzung zur grundlegenden Klärung des Reduktionsverhaltens des Tc(VII).

2.1. Konduktometrische Bestimmung des Diffusionskoeffizienten (1)

Aus der Äquivalentleitfähigkeit l_0 eines Ions bei unendlicher Verdünnung kann nach Nernst der Diffusionskoeffizient D_0 nach

$$D_0 = \frac{R \cdot T}{n \cdot F^2} l_0 \quad (2)$$

berechnet werden, wenn R die Gaskonstante, T die absolute Temperatur und F die Faradaysche Konstante bedeuten. l_0 erhält man aus der molaren Leitfähigkeit λ_0 eines Salzes des betreffenden Ions bei unendlicher Verdünnung.

Der Leitwert verdünnter wässriger Lösungen von KTcO_4 wurde mit dem Radiometer-Leitfähigkeitsmesser CDM 2 bestimmt. Als Meßzelle diente eine Pipetten-Elektrode, die besonders für kleine Lösungsvolumina (0,5 ml) geeignet ist. Die Widerstandskapazität der Meßzelle ergab sich aus Leitwertmessungen von NaCl-Lösungen bekannter molarer Leitfähigkeit zu $k = (1,339 \pm 0,003) \text{ cm}^{-1}$. Der Eigenleitwert des zur Lösung von KTcO_4 verwendeten mehrfach destillierten Wassers betrug 0,8 bis $1,0 \cdot 10^{-6} [\Omega^{-1}]$. Die ermittelten molaren Leitfähigkeiten der KTcO_4 -Lösungen sind in Tab. 1 angegeben.

Tab. 1 Molare Leitfähigkeiten wässriger KTcO_4 -Lösungen bei $25,0^\circ\text{C}$.

| Konzentration [10^{-3} mol/l] | korr. Leitwert [$10^{-6} \Omega^{-1}$] | molare Leitfähigkeit [$\text{cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$] |
|--|---|---|
| 9,716 | 890 | 122,7 |
| 5,829 | 540 | 124,0 |
| 2,915 | 272 | 125,0 |
| 1,166 | 110 | 126,3 |
| 0,7478 | 71 | 127,1 |
| 0,4986 | 47,5 | 127,6 |
| 0,0583 | 5,6 | 128,6 |

Durch graphische Extrapolation der molaren Leitfähigkeit $\lambda = f(c)$ nach der Konzentration $c = 0$ erhält man bei $25,0^\circ\text{C}$ und unendlicher Verdünnung $\lambda_0(\text{KTcO}_4) = (129,0 \pm 0,5) \text{ cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ (Abb. 1). Für das Kaliumion beträgt $l_0(\text{K}^+) = 73,50 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{val}^{-1}$, so daß die Äquivalentleitfähigkeit des ${}^{99}\text{TcO}_4^-$ -Ions bei 25°C und unendlicher

Verdünnung zu

$$\lambda_{\infty}({}^{99}\text{TcO}_4^-) = (55,5 \pm 0,5) \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{val}^{-1}$$

folgt.

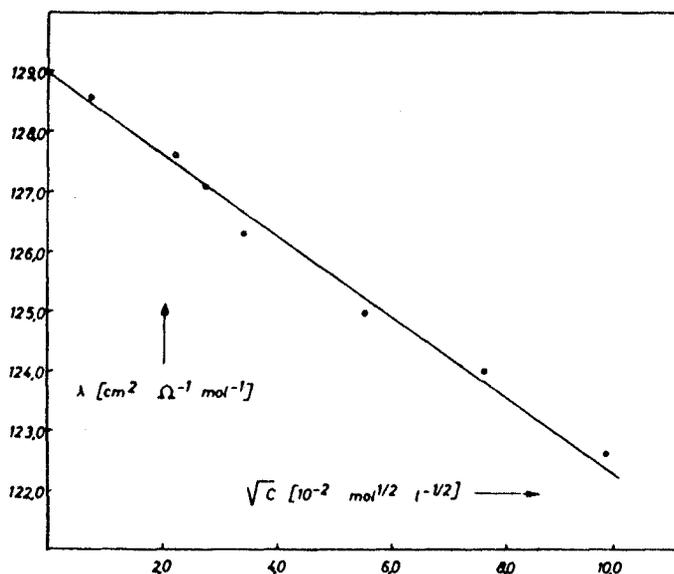


Abb. 1 Molare Leitfähigkeit λ wässriger $\text{K}^{99}\text{TcO}_4$ -Lösungen bei $25,0^\circ\text{C}$ in Abhängigkeit von \sqrt{c} .

Damit ergibt sich nach Gl. (2) der Diffusionskoeffizient des ${}^{99}\text{TcO}_4^-$ -Ions für $25,0^\circ\text{C}$ und unendliche Verdünnung zu

$$D_{\text{O}}({}^{99}\text{TcO}_4^-) = (1,48 \pm 0,01) \cdot 10^{-5} \text{cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1}.$$

Für das ReO_4^- -Ion erhält man mit neueren Leitfähigkeitsdaten von Jones(11)

$$D_{\text{O}}(\text{ReO}_4^-) = 1,46 \cdot 10^{-5} \text{cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1}.$$

Der geringfügige Unterschied der Diffusionskoeffizienten von TcO_4^- - und ReO_4^- -Ionen entspricht den Erwartungen, da TcO_4^- und ReO_4^- wegen der sehr ähnlichen Gitterkonstanten(12) analoger Salze nahezu gleiche Größe haben sollten.

2.2. Radiometrische Bestimmung des Selbstdiffusionskoeffizienten (3)

Die Bestimmung des Diffusionskoeffizienten aus der Äquivalentleitfähigkeit setzt die Abwesenheit von Fremdelektrolyt voraus, so daß der konduktometrisch gewonnene Diffusionskoeffizient den tatsächlichen Gegebenheiten bei polarographischen Messungen wegen der Anwendung von Grundelektrolyten nicht gerecht wird.

Neuerdings wurde von Bearman (13) nachgewiesen, daß bei niedrigen Konzentrationen des Depolarisator-Ions A der polarographische Diffusionskoeffizient D_p gleich dem Selbstdiffusionskoeffizienten D wird. Es gelten die unabhängig voneinander ableitbaren Beziehungen

$$D_p = \frac{R \cdot T}{\sum_{\substack{\beta=1 \\ \beta \neq A}}^{\infty} c_{\beta} \cdot \zeta_{AB} - \frac{V_B}{V_A} \cdot c_A \cdot \zeta_{BA}} \quad (3)$$

und

$$D = \frac{R \cdot T}{\sum_{\beta=1}^{\infty} c_{\beta} \cdot \zeta_{AB}} \quad (4)$$

mit R = Gaskonstante,

T = absolute Temperatur,

β = Index für die Teilchenarten 1 bis ∞ des Systems,

c = Konzentration,

ζ_{AB} bzw. ζ_{BA} = konzentrationsabhängiger Reibungskoeffizient, der die Wechselwirkung zwischen A und β bzw. B und A berücksichtigt,

B = Gegenion zu A im Grundelektrolyten,

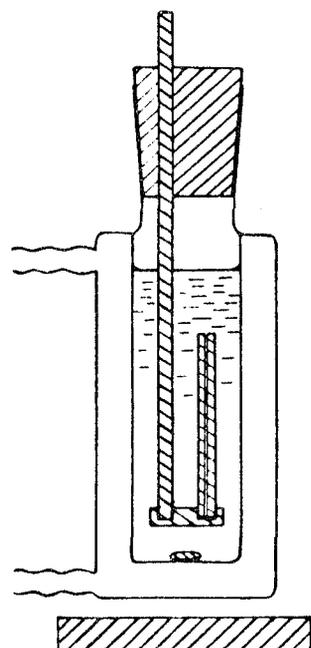
V_B/V_A = $-Z_A/Z_B$, wenn Z die Ladungszahl der Ionenarten A bzw. B ist.

Für kleine Konzentrationen von c_A können die Glieder mit c_A in beiden Gleichungen (3) und (4) vernachlässigt werden, so daß die Beziehungen für D und D_p gleich werden. Der bei gebräuchlichen Konzentrationen des Depolarisator-Ions ($c_A \leq 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$) bestimmte Selbstdiffusionskoeffizient ist danach angenähert gleich dem polarographischen Diffusionskoeffizienten und darf zur Berechnung von Elektronenübergängen in die Ilkovič-Gleichung (1) eingesetzt werden.

Zur experimentellen Bestimmung des Selbstdiffusionskoeffizienten wurde die sogenannte Kapillarmethode (14) gewählt. Sie zeichnet sich gegenüber dem Diaphragma-Verfahren (15) dadurch aus, daß sie als Absolutmethode keine Eichung erfordert und außerdem keine merklichen Adsorptionsfehler auftreten. Im Vergleich zur Diffusionsrohrmethode (16) ist die Arbeitstechnik erheblich einfacher.

Die indizierte Lösung befindet sich in der einseitig verschlossenen Kapillare der in Abb. 2 dargestellten Versuchsanordnung. Die Kapillare taucht mit der Öffnung nach oben in die nicht indizierte Lösung gleicher Zusammensetzung und Konzentration ein. Unter Verwendung einer Mikrospritze kann die Kapillare mit der indizierten Lösung gefüllt werden, wobei sorgfältig auf Ausschluß von Luftbläschen zu achten ist. Durch Rühren mit einem Magnetrührer wird die Konzentration des Leit isotops an der Kapillarenöffnung nahezu gleich null gehalten. Nach Abbruch der Diffusion wird der Kapillareninhalt in ein Meßschälchen zur Aktivitätsmessung überführt.

Abb. 2 Versuchsanordnung zur Bestimmung des Selbstdiffusionskoeffizienten nach der Kapillarmethode. Das Volumen der thermostatisierten Badlösung beträgt ≈ 100 ml, die Kapillarenlänge ≈ 5 cm, ihr Innendurchmesser 0,05 cm.



Auf einige Fehlermöglichkeiten soll hingewiesen werden. Beim Eintauchen der Kapillare in das Bad und beim Herausnehmen kann Lösung aus der Kapillare herausgewirbelt werden. Der Eintaucheffekt läßt sich weitgehend ausschalten, wenn man vorher auf die Kapillaren-Endfläche einen Tropfen der indizierten Lösung gibt. Weitere Fehler können durch Turbulenz bei zu starkem Rühren und durch Konvektion bei Temperaturunterschieden zwischen Kapillareninhalt und Badlösung zustande kommen.

Auf die Diffusion des Leit isotops aus der Kapillare in die Badlösung wird das 2. Ficksche Gesetz

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (5)$$

angewendet.

Mit der Diffusionsdauer t , der Konzentration c des Leit isotops, dem Diffusionsweg x und der Kapillarenlänge l sind durch die Versuchsanordnung die Grenzbedingungen für Diffusionsbeginn $t = 0$, $c = c_0$ für $0 < x < l$ und $c = 0$ für $x = l$, für Diffusionsende $t > 0$, $c = 0$ für $x = l$ und $\frac{\partial c}{\partial x} = 0$ für $x = 0$ gegeben. Damit ist die Beziehung

$$\frac{\bar{c}}{c_0} = \sum_{n=0}^{n=\infty} \frac{8}{\pi^2(2n+1)^2} \exp. \left[-\pi^2(2n+1)^2 \frac{D \cdot t}{4 l^2} \right] \quad (6)$$

ableitbar. \bar{c} ist die mittlere Konzentration des Leit isotops in der Kapillare bei Versuchsende, $n = 0, 1, 2, \dots$ durchläuft die Reihe der positiven ganzen Zahlen. Für das Konzentrationsverhältnis kann der Quotient aus den Aktivitätsraten bei Diffusionsabbruch A und Diffusionsbeginn A_0 eingesetzt werden. Sorgt man durch eine entsprechend lange Versuchsdauer dafür, daß $\frac{D \cdot t}{l^2} > 0,2$ ist, so ist nur das erste Glied der Reihe (6) mit $n = 0$ zu berücksichtigen. Mit $\frac{\bar{c}}{c_0} = \frac{A}{A_0}$ und $\frac{D \cdot t}{l^2} > 0,2$ folgt aus Gl.(6)

$$D = \frac{4l^2}{\pi^2 \cdot t} \ln \frac{8A_0}{\pi^2 A} \quad (7)$$

Für die beschriebene Versuchsanordnung war zur Anwendung von Gl.(7) eine Mindestdiffusionsdauer von 4 Tagen erforderlich.

Zur Untersuchung der Selbstdiffusion von Pertechnetat-Ionen mußte die ihrerseits β^- -aktive $^{99}\text{TcO}_4$ -Lösung mit einem anderen Nuklid des Technetiums indiziert werden. Hierzu eignet sich ^{95m}Tc , ein β^+ - und γ -Strahler mit einer Halbwertszeit von 60 Tagen, der neben wenig ^{97m}Tc und einigen anderen vorwiegend kurzlebigen Kernen durch Deuteronen-Bestrahlung von natürlichem Molybdän nach $^{94}\text{Mo}(d,n)^{95m}\text{Tc}$ entsteht.

Molybdän-Blech wurde im Zyklotron mit 21 MeV-Deuteronen der Intensität 80 μA eine Stunde lang bestrahlt. Zur Abtrennung der erzeugten Technetium-Nuklide vom Molybdän wurde das bestrahlte Blech in Salpetersäure gelöst, überschüssige Säure abdestilliert und die Lösung des Rückstandes in 2m Natronlauge nach Zusatz von $\text{K}^{99}\text{TcO}_4$ bei 1,5 V zwischen Platin-Elektroden elektrolysiert. 80 bis 90% des eingesetzten Technetiums konnten so abgeschieden werden.

In Abb. 3 ist das γ -Spektrum des nach wiederholter Elektrolyse erhaltenen Kathodenbelags wiedergegeben.

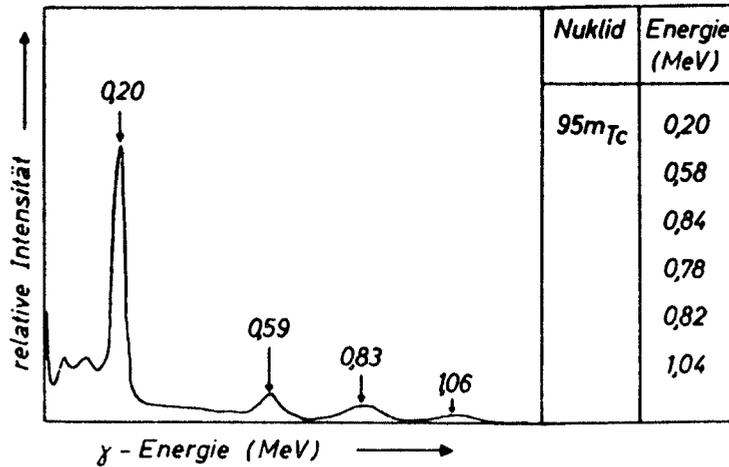


Abb. 3 γ -Spektrum des elektrolytisch abgeschiedenen ^{95m}Tc .

Die in Abb. 3 nebenstehend in der Reihenfolge der Intensität angeführten γ -Energien des ^{95m}Tc decken sich größtenteils mit den gefundenen. Die Bestimmung der Halbwertszeit des Nuklids ergab in guter Übereinstimmung mit den für ^{95m}Tc aus der Literatur(17) bekannten Werten $T_{1/2} = 55$ Tage.

Nach orientierenden polarographischen Messungen erwies sich die Anwendung von NaOH- oder LiCl-Grundlösung als vorteilhaft, um gut ausgebildete Reduktionsstufen zu erhalten. Für 1-molare Lösungen dieser Grundelektrolyte wurde der polarographische Diffusionskoeffizient über den Selbstdiffusionskoeffizienten bestimmt. In Tab. 2 ist als Beispiel zur Bestimmung von Selbstdiffusionskoeffizienten nach der Kapillarmethode eine Meßreihe angeführt.

Tab. 2 Meßreihe zur Bestimmung des Selbstdiffusionskoeffizienten von TcO_4^- in 1-molarer Natronlauge. Temperatur $25,0^\circ\text{C}$, TcO_4^- -Konzentration 10^{-3}mol.l^{-1} .

| Kapillarlänge l [cm] | Diffusionsdauer t [Tage] | Aktivitätsraten | | Selbstdiffusions- koeffizient D [$10^{-5}\text{cm}^2.\text{sec}^{-1}$] |
|-------------------------|-------------------------------|--------------------|------------------|--|
| | | A_0 [Imp/min] | A [Imp/min] | |
| 4,74 | 8,740 | 15443 | 4482 | 1,24 |
| 4,74 | 10,774 | 11335 | 2444 | 1,29 |
| 4,93 | 11,938 | 13114 | 2720 | 1,30 |
| 4,93 | 10,809 | 10931 | 2709 | 1,25 |
| 4,96 | 10,743 | 11937 | 2968 | 1,27 |

Nach einer Diffusionsdauer von 9 bis 12 Tagen betrug die Rate A der in der Kapillare verbliebenen Aktivität 20 bis 30% der Ausgangsaktivitätsrate A_0 . Die Aktivität der Proben wurde im Einkanal-Analysator bei 20 MeV, der Energie des Quants größter Häufigkeit gemessen. Eine gewisse Streuung der D-Werte war trotz sorgfältiger Arbeitsweise unvermeidbar. Um den Einfluß des Grundelektrolyten auf die Selbstdiffusion festzustellen, wurde der Selbstdiffusionskoeffizient auch in Abwesenheit von Grundelektrolyt für 10^{-3} -molare Depolarisator-Konzentration ermittelt.

Zum Vergleich waren die Selbstdiffusionskoeffizienten des Perhenations unter den gleichen Bedingungen zu bestimmen. Die Indizierung der ReO_4^- -Lösungen erfolgte mit den Radionukliden ^{186}Re ($T_{1/2} = 90$ h) und ^{188}Re ($T_{1/2} = 17$ h). Sie sind β^- - und γ -Strahler und entstehen durch Neutronenbestrahlung von natürlichem Rhenium nach $^{185}\text{Re}(n,\gamma)^{186}\text{Re}$ und $^{187}\text{Re}(n,\gamma)^{188}\text{Re}$.

Die in Tab. 23 zusammengestellten Selbstdiffusionskoeffizienten sind Mittelwerte aus jeweils 5 Einzelmessungen. Die mittleren Fehler der Mittelwerte von $\approx 1\%$ werden bei den Versuchen ohne Fremdelektrolyt-Zusatz merklich überschritten und betragen hier 3 bis 4%; eine Erklärung für den größeren Fehler mag die erhöhte Anfälligkeit der fremdelektrolytfreien Lösungen gegenüber Turbulenz sein.

Tab. 3 Selbstdiffusionskoeffizienten von TcO_4^- - und ReO_4^- -Ionen bei $25,0^\circ\text{C}$ in Abhängigkeit vom Grundelektrolyten.

| Konzentration diffundierender Ionen | Grundelektrolyt | Selbstdiffusionskoeff. [$10^{-5}\text{cm}^2\cdot\text{sec}^{-1}$] |
|---|----------------------|---|
| 10^{-3}mol/l TcO_4^- | 1 mol/l NaOH | $1,27 \pm 0,01$ |
| | 1 mol/l LiCl | $1,24 \pm 0,01$ |
| | ohne Grundelektrolyt | $1,49 \pm 0,06$ |
| 10^{-3}mol/l ReO_4^- | 1 mol/l NaOH | $1,27 \pm 0,02$ |
| | 1 mol/l LiCl | $1,27 \pm 0,02$ |
| | ohne Grundelektrolyt | $1,54 \pm 0,05$ |

In 1-molarer Natronlauge oder 1-molarer LiCl-Lösung sind nach Tab. 3 die Selbstdiffusionskoeffizienten des TcO_4^- -Ions um ungefähr 15

bis 17 % kleiner als für die Lösungen ohne Elektrolyt-Zusatz. Der Einfluß des Grundelektrolyten auf den Selbstdiffusionskoeffizienten und somit auch auf den polarographischen Diffusionskoeffizienten ist danach recht erheblich. Die Anwendung von NaOH oder LiCl als Grundelektrolyte bedingt nur geringfügige Differenzen. Da der Elektrolyt-Zusatz die Viskosität der Lösungen erhöht, ist nach Stokes-Einstein eine Abnahme des Diffusionskoeffizienten zu erwarten. Der konduktometrisch nach Nernst für unendliche Verdünnung bestimmte Diffusionskoeffizient $D_0(\text{TcO}_4^-) = 1,48 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1}$ unterscheidet sich innerhalb der Fehlergrenzen nicht von dem Selbstdiffusionskoeffizienten für 10^{-3} molare TcO_4^- -Lösungen ohne Grundelektrolyt. Die für die analogen Perrhenat-Lösungen unter den gleichen Bedingungen ermittelten Koeffizienten stimmen mit den für Pertechetat gefundenen Werten unter Berücksichtigung des Meßfehlers überein.

23. Gleichstrom-Polarographie (2)

Zur Untersuchung des polarographischen Verhaltens des Technetiums wurden Gleichstrom-Polarogramme von TcO_4^- -Lösungen mit dem Polarecord der Fa. Metrohm in Verbindung mit der Tropfkontrollvorrichtung für Rapidpolarographie aufgenommen. Als Rapidpolarographie wird das Verfahren bezeichnet, bei dem die Tropffrequenz der Quecksilber-Tropfelektrode durch einen Impulsgeber geregelt werden kann. Durch regelmäßiges Anschlagen der Kapillare erhält man bei nahezu unverändertem Quecksilbermassenfluß kleinere Tropfen mit Lebensdauern zwischen 1 bis 0,2 sec. Vorteile des Verfahrens sind hauptsächlich die kleineren Oszillationen der Strom-Spannungskurven, die weitgehende Beseitigung des sog. Verarmungseffekts, die Unterdrückung von Maxima 1. und 2. Art und die verkürzte Aufnahmezeit(18). Auf die Zugabe von Maximadämpfern konnte deshalb verzichtet werden.

Das Volumen der polarographierten Lösungen betrug meistens 20 ml, die Temperatur $25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$, die Tropfzeit 0,25 sec, der Massenfluß $1,97 \text{ mg} \cdot \text{sec}^{-1}$. Die Potentialangaben beziehen sich auf eine ges. Ag/AgCl-Bezugselektrode. Der Grenzstrom wurde gegen den Reststrom der Grundlösung vermessen(19).

Um einen Überblick über die polarographische Reduktion des Tc(VII)

zu gewinnen, wurden verschieden konzentrierte KTeO_4 -Lösungen in 0,1, 0,5 und 1,0 molaren NaOH- und LiCl-Grundlösungen untersucht. Die optimale Depolarisator-Konzentration lag zwischen 10^{-3} und 10^{-4} mol/l. Wie schon eingangs erwähnt, war die Stufenausbildung in Säuren für Absolutbestimmungen ungeeignet. Abb. 4 zeigt den charakteristischen Verlauf der Gleichstrom-Polarogramme in alkalischem und neutralem Grundelektrolyten.

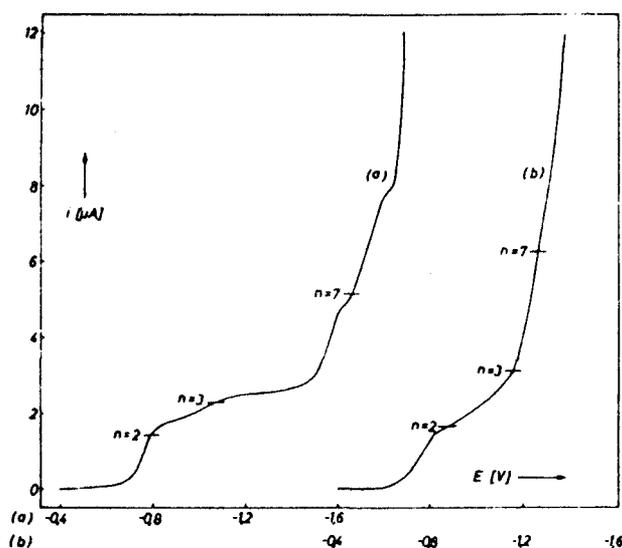


Abb. 4 Gleichstrom-Polarogramme $0,206 \cdot 10^{-3}$ molarer KTeO_4 -Lösungen in 1,0 m Natronlauge (a) und 1,0 m LiCl-Lösung (b).

Die Eintragung der Stromstärken für die Elektronenübergänge n verdeutlicht die unterschiedliche Ausbildung der Stufen in den beiden Medien. In Tab. 4 sind die Meßergebnisse zusammengestellt. Die Halbstufenpotentiale $E_{1/2}$ wurden graphisch ermittelt und die Elektronenübergänge n nach der einfachen Ilkovič-Gleichung (Gl. 1) berechnet. Als Diffusionskoeffizient wurde vorläufig der aus der Äquivalentleitfähigkeit für unendliche Verdünnung bestimmte Wert $D_0(\text{TeO}_4^-) = 1,48 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1}$ eingesetzt.

Nach Abb. 4 und Tab. 4 ist die 1. Reduktionsstufe mit $E_{1/2} \approx -0,8 \text{ V}$ von der Art des Grundelektrolyten weitgehend unabhängig; wachsende Grundelektrolyt-Konzentration bewirkt eine geringe Verschiebung des Potentials zu positiveren Werten, die auf die Herabsetzung des ohmschen Widerstandes der Lösungen zurückgeführt werden kann.

Die 2. Stufe mit $E_{1/2} \approx -1,1 \text{ V}$ wird dagegen durch die Art des Grundelektrolyten stark beeinflusst. Sie setzt sich nur in alkalischer

Lösung deutlich von der 1. Stufe ab; in neutralem Medium äußert sie sich in einem breiten Stromanstieg und ist nicht auswertbar.

Tab. 4 Halbstufenpotentiale $E_{1/2}$ und Elektronenübergänge n für TcO_4^- -Lösungen in alkalischen und neutralen Grundelektrolyten.

| Konz. TcO_4^- [mmol/l] | 1. Stufe | | 2. Stufe | | 3. Stufe | | 4. Stufe | | 1. Stufe | | |
|--------------------------------|------------------|-----|------------------|-----|------------------|------------|------------------|-----|------------------|-----|--|
| | $E_{1/2}$ [V] | n | $E_{1/2}$ [V] | n | $E_{1/2}$ [V] | n | $E_{1/2}$ [V] | n | $E_{1/2}$ [V] | n | |
| 0,1 m NaOH | | | | | | 0,1 m LiCl | | | | | |
| 0,096 | -0,82 | 2,7 | - | - | -1,55 | 24 | -1,63 | 51 | -0,82 | 2,3 | |
| 0,192 | -0,81 | 2,3 | -1,14 | 3,2 | -1,59 | 40 | -1,70 | 63 | -0,81 | 2,1 | |
| 0,384 | -0,81 | 1,9 | -1,11 | 2,8 | -1,55 | 21 | -1,63 | 28 | -0,82 | 2,2 | |
| 0,480 | -0,82 | 2,2 | -1,15 | 2,8 | -1,53 | 8 | -1,64 | 8 | -0,81 | 2,3 | |
| 0,576 | -0,82 | 2,1 | -1,15 | 2,9 | -1,54 | 10 | -1,66 | 10 | -0,82 | 2,2 | |
| 0,767 | -0,81 | 1,8 | -1,12 | 2,5 | -1,57 | 7 | -1,68 | 9 | -0,81 | 2,3 | |
| 0,959 | -0,81 | 1,9 | -1,10 | 2,4 | -1,53 | 6 | -1,71 | 8 | -0,81 | 1,9 | |
| 0,5 m NaOH | | | | | | 0,5 m LiCl | | | | | |
| 0,162 | -0,78 | 2,4 | -1,03 | 3,1 | -1,58 | 11 | -1,69 | 16 | -0,79 | 2,0 | |
| 0,324 | -0,78 | 2,3 | -1,06 | 3,0 | -1,58 | 10 | -1,70 | 17 | -0,79 | 2,1 | |
| 0,405 | -0,78 | 2,2 | -1,04 | 2,8 | -1,56 | 9 | -1,73 | 16 | -0,79 | 2,1 | |
| 0,486 | -0,78 | 2,4 | -1,07 | 3,1 | -1,58 | 9 | -1,70 | 11 | -0,78 | 2,0 | |
| 0,567 | -0,78 | 2,4 | -1,06 | 3,2 | -1,56 | 8 | -1,70 | 11 | -0,78 | 2,2 | |
| 0,648 | -0,77 | 2,4 | -1,06 | 3,2 | -1,55 | 7 | - | - | -0,78 | 2,2 | |
| 0,810 | -0,77 | 2,4 | -1,08 | 3,1 | -1,54 | 6 | - | - | -0,78 | 2,1 | |
| 1,0 m NaOH | | | | | | 1,0 m LiCl | | | | | |
| 0,103 | -0,76 | 2,2 | -1,02 | 2,8 | -1,56 | 7 | -1,76 | 11 | -0,78 | 2,0 | |
| 0,206 | -0,76 | 2,3 | -1,03 | 3,1 | -1,56 | 6 | -1,75 | 11 | -0,76 | 1,7 | |
| 0,413 | -0,76 | 2,1 | -1,04 | 2,8 | -1,57 | 7 | -1,76 | 10 | -0,78 | 1,9 | |
| 0,516 | -0,76 | 2,4 | -1,06 | 3,1 | -1,55 | 7 | - | - | -0,78 | 2,0 | |
| 0,619 | -0,76 | 2,4 | -1,06 | 3,0 | -1,54 | 6 | - | - | -0,78 | 2,0 | |
| 0,825 | -0,76 | 2,4 | -1,07 | 3,3 | -1,54 | 6 | - | - | -0,77 | 2,0 | |
| 1,031 | -0,76 | 2,3 | -1,10 | 3,0 | -1,54 | 5 | - | - | -0,77 | 2,0 | |

Die 3. und 4. Stufe mit $E_{1/2} \approx -1,6$ V bzw. $E_{1/2} \approx -1,7$ V sind katalytischer Natur. Bei konstanter Laugen-Konzentration nehmen die durch H^+ -Entladung bedingten Überhöhungen mit wachsender TcO_4^- -Konzentra-

tion ab; für LiCl-Grundlösungen wurde eigentümlicherweise der umgekehrte Effekt festgestellt. Steigende Grundelektrolyt-Konzentration wirkt verkleinernd auf die Stufen-Überhöhung, auch bei Anwendung von KCl als Grundelektrolyt (Abb. 5).

Für die 1. Reduktionsstufe ergeben sich n -Werte von ≈ 2 . Die Abweichungen von der Ganzzahligkeit sind besonders in alkalischer Lösung zum Teil erheblich. Die der 2. Stufe zu Grunde liegenden Ladungsänderungen betragen $n \approx 3$; auch hier treten teilweise größere Abweichungen auf. Die nur für alkalische Lösungen wiedergegebenen n -Werte der 3. und 4. Stufe zeigen, daß hier keine der Ilkovič-Gleichung gehorchende Proportionalität zwischen Grenzstrom \bar{i}_d und der TcO_4^- -Konzentration besteht. In neutralen Lösungen erhält man nur bei niedrigen Depolarisator-Konzentrationen Andeutungen einer 3. und 4. Stufe, während für $c > 0,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ der Kurvenverlauf unregelmäßig war. In Abb. 5 kommt neben dem Einfluß der Grundelektrolyt-Konzentration auf die Stufenüberhöhung die Unregelmäßigkeit des Kurvenverlaufs zum Ausdruck.

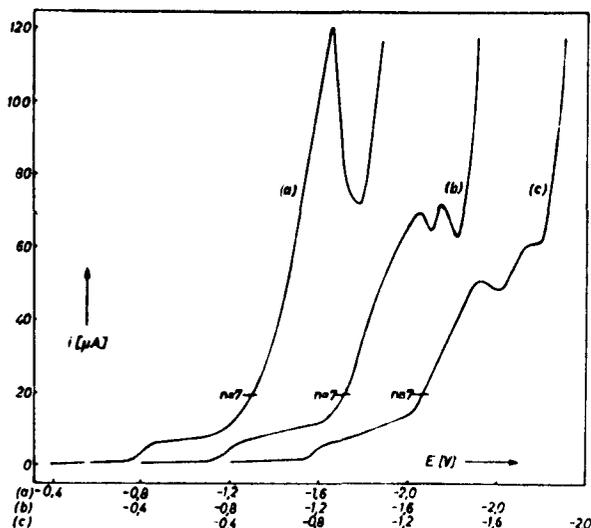


Abb. 5 Gleichstrom-Polarogramme von $0,822 \cdot 10^{-3} \text{ m}$ KTcO_4 -Lösung in $0,1 \text{ m}$ (a), $1,0 \text{ m}$ (b) und $2,0 \text{ m}$ (c) KCl -Grundlösung.

Weder für alkalische noch für neutrale Grundlösungen lassen sich über die mit der 3. und 4. Reduktionsstufe erzielten Wertigkeitszustände des Technetiums verbindliche Aussagen machen; insbesondere ist ein Schluß auf die Existenz des Technetid-Ions(6) Tc^- unzulässig.

Die polarographische Reduktion des ReO_4^- unterscheidet sich von der des TcO_4^- merklich. In neutralen und alkalischen Lösungen

werden zwei Stufen beobachtet, deren Halbstufenpotentiale je nach Art und Konzentration des Grundelektrolyten für die 1. Stufe zwischen -0,9 und -1,5 V, für die 2. Stufe zwischen -1,3 und -1,7 V liegen. Nur die 1. Stufe ist konzentrationsproportional; sie wird der Reduktion $\text{Re(VII)} \longrightarrow \text{Re}$ zugeschrieben. Die 2. Stufe ist bei einer NaOH-Konzentration $\geq 0,05$ m nicht mehr feststellbar (20).

Im Hinblick auf die nach Tab. 4 zum Teil erheblichen Abweichungen der Elektronenübergänge der 1. und 2. Reduktionsstufe des TcO_4^- -Ions von der Ganzzahligkeit und die unterschiedlichen Angaben in der Literatur über die durch polarographische Reduktion erreichten Oxidationszustände des Technetiums sollen die n-Werte unter Berücksichtigung der von Koutecký (21) verbesserten Ilkovič-Gleichung

$$I_d = 607 \cdot D_p^{1/2} \cdot m^{2/3} \cdot t^{1/6} \cdot n \cdot c (1 + 34 D_p^{1/2} \cdot m^{-1/3} \cdot t^{1/6}) \quad (8)$$

und der radiometrisch nach der Kapillarmethode bestimmten Selbstdiffusionskoeffizienten betrachtet werden. Da bei der Rapidpolarographie der Verarmungseffekt vernachlässigbar ist, wurde der im Korrekturglied der Gl. (8) enthaltene Faktor 34 beibehalten. In Tab. 5 sind die Mittelwerte der Elektronenübergänge n für die 1. und 2. Stufe in 1-molaren Grundelektrolyten angegeben, berechnet unter Anwendung der einfachen und der verbesserten Ilkovič-Gleichung sowie des konduktometrisch bestimmten Diffusionskoeffizienten $D_0 = 1,48 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1}$ und des radiometrisch bestimmten Selbstdiffusionskoeffizienten D (vergl. Tab. 3!).

Tab. 5 Verschieden berechnete Elektronenübergänge n für die 1. und 2. polarographische Reduktionsstufe des TcO_4^- .

| Reduktionsstufe | Grundelektrolyt | Elektronenübergänge n nach | | |
|-----------------|-----------------|----------------------------|---------------|---------------|
| | | Gl. (1) mit D_0 | Gl. (1) mit D | Gl. (8) mit D |
| 1. | 1 mol/l NaOH | 2,30 | 2,48 | 2,29 |
| | 1 mol/l LiCl | 1,95 | 2,13 | 1,96 |
| 2. | 1 mol/l NaOH | 3,04 | 3,28 | 3,02 |

Der Vergleich der verschieden berechneten n-Werte zeigt, daß auch bei Anwendung der nach Koutecký verbesserten Ilkovič-Gleichung

Gl. (8) und Einsetzen des Selbstdiffusionskoeffizienten D die Elektronenübergänge für die 1. Reduktionsstufe ≈ 2 und für die 2. Reduktionsstufe ≈ 3 bleiben. Die annähernde Übereinstimmung der nach der einfachen Ilkovič-Gleichung Gl. (1) mit D_0 und nach der verbesserten Gleichung mit D errechneten n -Werte beruht darauf, daß sich der größere D_0 -Wert in der einfachen Gleichung wie der Korrekturfaktor der verbesserten Gleichung auswirkt. Es ist deshalb nicht sinnvoll, in die einfache Ilkovič-Gleichung den Selbstdiffusionskoeffizienten D einzusetzen.

Bei der polarographischen Reduktion des TcO_4^- -Ions findet danach sowohl in neutraler als auch in alkalischer Grundlösung zunächst der Übergang $\text{Tc(VII)} \longrightarrow \text{Tc(V)}$ statt, dem die Reduktion $\text{Tc(VII)} \longrightarrow \text{Tc(IV)}$ folgt, die jedoch nur in alkalischer Lösung deutlich zu beobachten ist.

2.4. Wechselstrom-Polarographie (2)

Neben den gleichstrompolarographischen Verfahren hat in den letzten Jahren die Wechselstrom-Polarographie (22) an Bedeutung gewonnen. Sie findet vornehmlich bei analytischen Untersuchungen zur Steigerung der Empfindlichkeit und des Trennvermögens Anwendung, gestattet aber z.B. auch, den Reversibilitätsgrad einer Elektrodenreaktion experimentell zu bestimmen. Überlagert man der sich kontinuierlich ändernden Gleichspannung eine Wechselspannung konstanter Amplitude, so ist der experimentell ermittelte Spitzenstrom $\bar{i}_{s,\text{exp}}$ dem Reversibilitätsgrad der Elektrodenreaktion proportional.

Auch zur Aufnahme der Wechselstrom-Polarogramme wurde der Polarecord der Fa. Metrohm mit der Tropfkontrollvorrichtung für Rapidpolarographie verwendet; der A.C.-Modulator überlagerte Wechselspannungen der Amplitude 10, 30 oder 50 mV mit einer Frequenz von 50 Hz. Ein Vorteil der kontrollierten Tropfelektrode ist hier die breitere Basis des Grundstromes.

Bisher wurde für die Reduktionsstufen des TcO_4^- -Ions aus der Neigung der Geraden $\log \bar{i}/(\bar{i}_d - \bar{i}) = f(E)$ nur Irreversibilität festgestellt (6, 8). Wie jedoch Bauer und Elving (23) am Beispiel der polarographischen Reduktion des Bi^{3+} zeigen konnten, ist dieses Kriterium unzureichend.

Nach Matsuda(24) gilt für den Spitzenstrom $\bar{i}_{s,rev}$ [μA] der Wellen der Wechselstrom-Polarogramme bei vollständiger Reversibilität, phasenabhängiger Gleichrichtung und Messung der Wirkkomponente des Wechselstroms

$$\bar{i}_{s,rev} = 0,183 \bar{i}_d (\tau \cdot \omega)^{1/2} \cdot \frac{n \cdot F \cdot \Delta E}{2R \cdot T} \quad (9)$$

mit \bar{i}_d = Grenzstrom, τ = Tropfzeit [sec], ω = Frequenz [Hz], n = Ladungsänderung, F = Faradaysche Zahl [μC], ΔE = Amplitude [mV], R = Gaskonstante [mV./ μC] und T = Temperatur [$^\circ\text{K}$].

Als Maß für die Reversibilität wurde die Wechselstrom-Ausbeute ρ [%] nach

$$\rho = \frac{\bar{i}_{s,exp}}{\bar{i}_{s,rev}} \cdot 100 \quad (10)$$

berechnet. Die Gesamtimpedanz des Stromkreises konnte vernachlässigt werden.

Zur Bestimmung der Reversibilität der Elektrodenvorgänge wurden von TcO_4^- -Lösungen in alkalischen und neutralen Grundelektrolyten Wechselstrom-Polarogramme aufgenommen (Abb. 6 und 7).

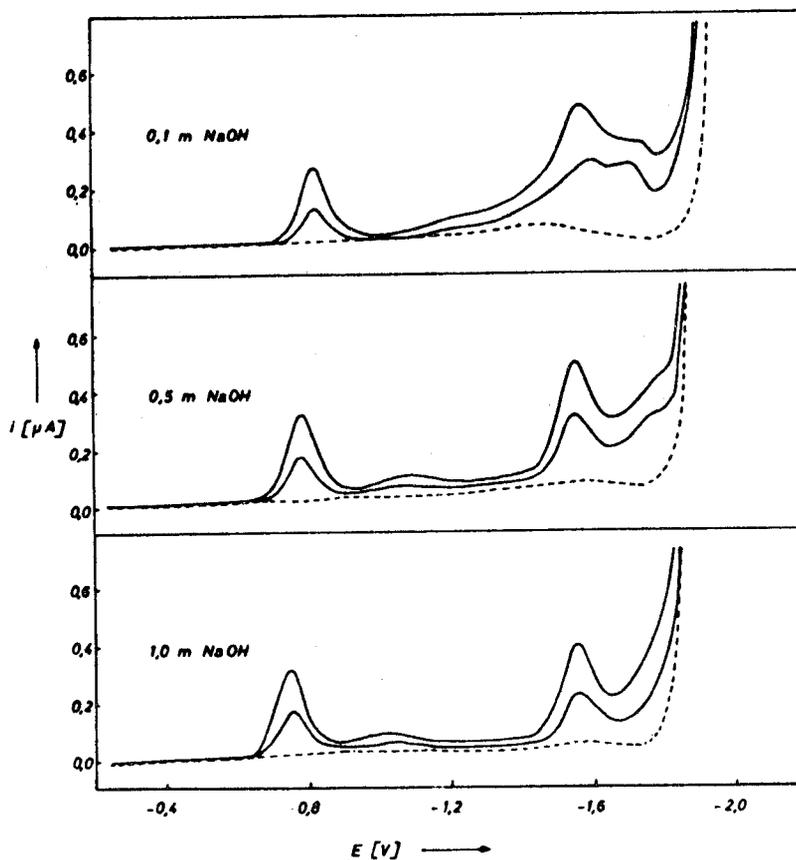


Abb. 6 Wechselstrom-Polarogramme von $0,105 \cdot 10^{-3}$ und $0,210 \cdot 10^{-3} \text{ m}$ TcO_4^- in NaOH-Grundlösungen. Grundstromkurven gestrichelt.

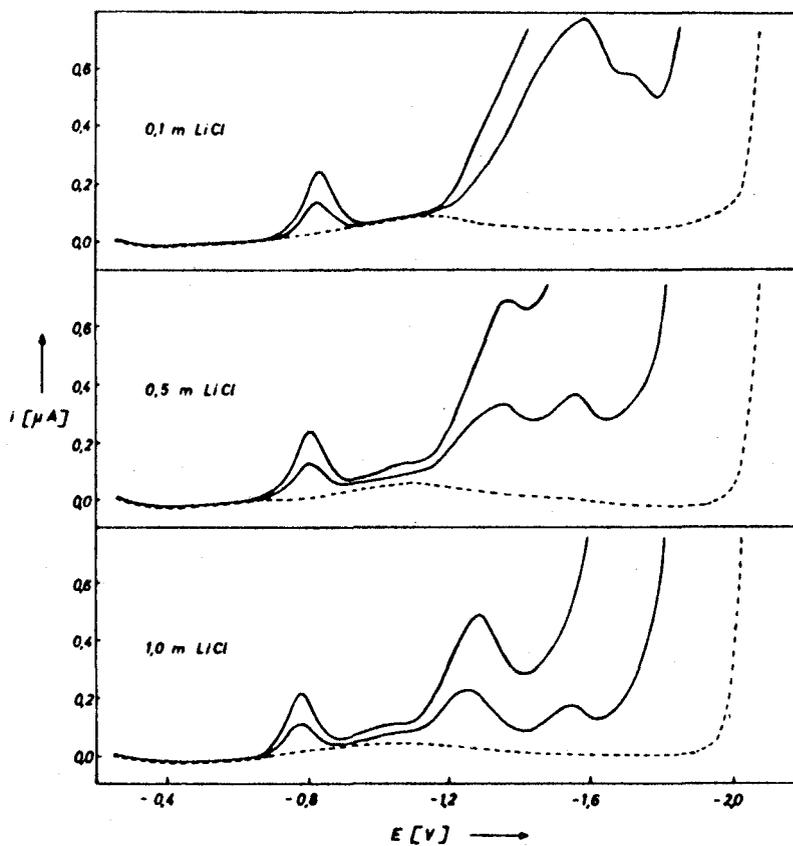


Abb. 7 Wechselstrom-Polarogramme von TcO_4^- in LiCl-Grundlösungen. Aufnahmebedingungen wie bei Abb. 6.

Es treten vier Wellen auf, deren Ausbildung von Art und Konzentration des Grundelektrolyten mehr oder weniger abhängig ist. Die 1. Welle mit dem Spitzenpotential $E_s \approx -0,8 \text{ V}$ wird durch den Grundelektrolyten nur wenig beeinflusst. Die 2. Welle mit $E_s \approx -1,0$ bis $-1,2 \text{ V}$ ist wie bei den Gleichstrom-Polarogrammen deutlicher in NaOH- als in LiCl-Lösungen zu erkennen. Auch die in Abschnitt 2.3. erwähnte starke Abhängigkeit der Ausbildung der 3. und 4. Stufe von den Grundelektrolyten und ihren Konzentrationen ist bei den Wechselstrom-Polarogrammen zu beobachten; die Spitzenströme werden mit steigender Konzentration an NaOH oder LiCl kleiner. Die Spitzenpotentiale E_s liegen verglichen mit den Halbstufenpotentialen $E_{1/2}$ meistens bei etwas größeren negativen Werten und nehmen ebenfalls mit wachsender Grundelektrolyt-Konzentration ab (Tab. 6).

Tab. 6 Spitzenpotentiale E_s für $0,210 \cdot 10^{-3} \text{m TcO}_4^-$ -Lösungen in verschiedenen Grundelektrolyten.

| Welle Nr. | Grundelektrolyt NaOH [mol.l ⁻¹] | E_s [V] | Grundelektrolyt LiCl [mol.l ⁻¹] | E_s [V] |
|-----------|---|-----------|---|-----------|
| 1. | 0,1 | -0,83 | 0,1 | -0,84 |
| | 0,5 | -0,79 | 0,5 | -0,81 |
| | 1,0 | -0,76 | 1,0 | -0,78 |
| 2. | 0,1 | -1,22 | 0,1 | - |
| | 0,5 | -1,11 | 0,5 | -1,06 |
| | 1,0 | -1,03 | 1,0 | -1,02 |
| 3. | 0,1 | -1,58 | 0,1 | - |
| | 0,5 | -1,57 | 0,5 | -1,37 |
| | 1,0 | -1,56 | 1,0 | -1,29 |
| 4. | 0,1 | -1,74 | 0,1 | - |
| | 0,5 | -1,81 | 0,5 | -1,75 |
| | 1,0 | - | 1,0 | - |

Tab. 7 Wechselstrom-Ausbeuten der 1. Welle ($E_s \approx -0,8 \text{ V}$) des TcO_4^- in NaOH- und LiCl-Grundlösungen.

| Konzentration TcO_4^- [10 ⁻³ mol/l] | Grundelektrolyt NaOH [mol/l] | Ausbeute § [%] | Grundelektrolyt LiCl [mol/l] | Ausbeute § [%] |
|---|------------------------------|----------------|------------------------------|----------------|
| 0,105 | 0,1 | 89 | 0,1 | 75 |
| 0,210 | 0,1 | 89 | 0,1 | 71 |
| 0,105 | 0,5 | 85 | 0,5 | 88 |
| 0,210 | 0,5 | 80 | 0,5 | 80 |
| 0,105 | 1,0 | 90 | 1,0 | 87 |
| 0,210 | 1,0 | 86 | 1,0 | 88 |

Für die 1. Welle sind die nach den Beziehungen (9) und (10) berechneten Wechselstrom-Ausbeuten in Tab. 7 angegeben. Die

Tropfzeit t betrug 0,20 sec, die Frequenz ω 50 Hz und die Amplitude ΔE der Wechselspannung 10 mV, die Temperatur $T = 298^\circ\text{K}$. Es ergeben sich Wechselstrom-Ausbeuten, die ohne deutliche Abhängigkeit von Art und Konzentration des Grundelektrolyten zwischen 70 und 90 % liegen. Die Elektrodenreaktion der 1. Welle ist deshalb im Gegensatz zu den aus Gleichstrom-Polarogrammen gezogenen Schlüssen als weitgehend reversibel anzusehen. Soweit die 2. Welle ausgemessen werden konnte, darf auch der ihr zugehörige Reduktionsvorgang $\text{Tc(VII)} \longrightarrow \text{Tc(IV)}$ als nahezu reversibel bezeichnet werden; in 0,5 und 1,0 molarer Natronlauge betragen die Wechselstrom-Ausbeuten 90 bis 100 %. Für die 3. und 4. Welle besteht zwischen Depolarisator-Konzentration und \bar{I}_s keine Proportionalität mehr, so daß die Berechnung von γ hier nicht möglich ist.

2.5. Zur polarographischen Bestimmung des Technetiums

Wie einleitend beschrieben wurde, sind verschiedene analytische Verfahren zum Nachweis und zur Bestimmung des Radioelements bekannt. Neben radiometrischen, spektroskopischen und gravimetrischen Bestimmungsmethoden fand jedoch die Polarographie mangels grundlegender Untersuchungen bisher nicht die gebührende Anwendung. Miller et al. (25) schlagen die gleichstrompolarographische Bestimmung des Technetiums bei p_{H} 10 oder in phosphatgepufferter Lösung bei p_{H} 7 vor; Rulfs und Mitarbeiter (8) empfehlen sogar Messungen in sauren Lösungen bei p_{H} 2. Die der Gleichstrom-Polarographie analytisch überlegene Wechselstrom-Polarographie fand bisher keine Beachtung. Auch wurde von uns erstmals die inverse Polarographie zur Technetium-Bestimmung herangezogen.

Sowohl in neutraler als auch in alkalischer Grundlösung eignet sich für eine quantitative gleichstrompolarographische Erfassung des Tc die 1. Reduktionsstufe mit dem Halbstufenpotential $E_{1/2} \approx -0,8 \text{ V}$, für die nach den vorliegenden Messungen der Grenzstrom der Konzentration an TcO_4^- proportional ist.

Die Bestimmung des Technetiums neben Rhenium ist wegen des analogen chemischen Verhaltens der Elemente meist problematisch, so daß vielfach eine vorherige Trennung erforderlich wird. Polarographisch kann TcO_4^- ohne Schwierigkeiten neben ReO_4^- erfaßt

werden, da das Halbstufenpotential der 1. Stufe des ReO_4^- sich von dem des TcO_4^- hinreichend unterscheidet.

Molybdat wird in neutralem und alkalischem Medium polarographisch gar nicht reduziert, so daß Technetium neben einem beliebigen Überschuß von MoO_4^{--} noch bestimmbar ist (Abb. 8); leicht lösliche Molybdate könnten sogar als Grundelektrolyte verwendet werden.

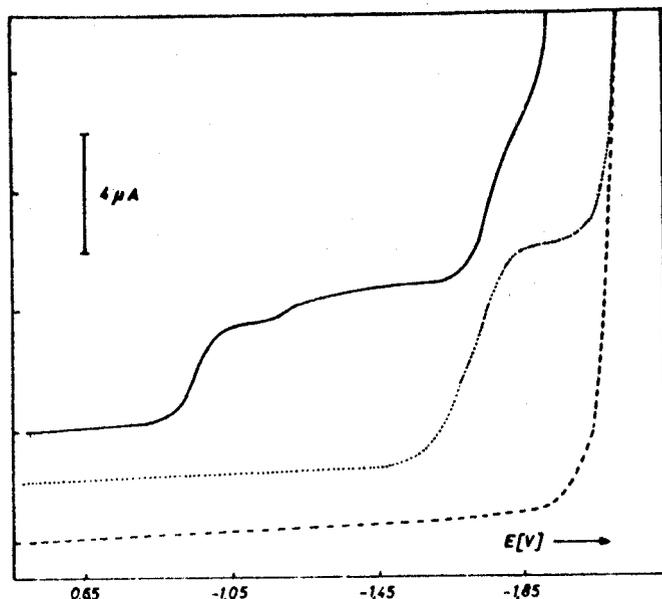


Abb. 8 Gleichstrom-Polarogramme von $0,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1} \text{ TcO}_4^-$ (—), $0,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1} \text{ ReO}_4^-$ (.....) und $500 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1} \text{ MoO}_4^{--}$ (----) in 1 m Natronlauge.

Besondere Bedeutung hat die polarographische Bestimmung des TcO_4^- neben Re und Mo in der präparativen Radiochemie, da einerseits Re-Verbindungen geeignete Träger für Tc-Verbindungen sind und andererseits Molybdän auch oft als Targetmaterial zur Erzeugung verschiedener Nuklide des Technetiums verwendet wird.

Die wechselstrompolarographische Methode zeichnet sich gegenüber der Gleichstrom-Polarographie neben dem höheren Auflösungs- und Trennvermögen durch die niedrigere Erfassungsgrenze aus. Wegen des hohen Reversibilitätsgrades der 1. Welle des TcO_4^- mit $E_S \approx -0,8 \text{ V}$ (vergl. Tab. 7) sollte die Wechselstrom-Polarographie auch zur Technetium-Bestimmung vorteilhaft sein. Proportionalität zwischen dem Spitzenstrom \bar{i}_S und der TcO_4^- -Konzentration konnte im Bereich von 10^{-3} bis $3 \cdot 10^{-6} \text{ mol.l}^{-1}$ Tc nachgewiesen werden. Nach Abb. 9 ist der lineare Zusammenhang auch noch im niedrigen

Konzentrationsbereich von 10^{-6} mol/l ohne starke Streuung der Meßpunkte gegeben.

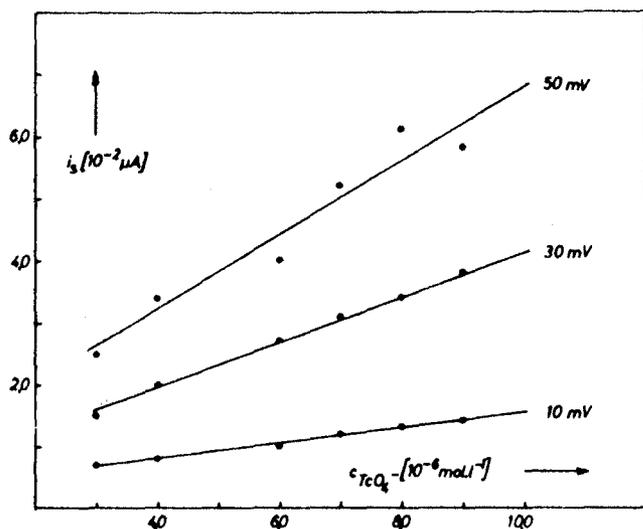


Abb. 9 Spitzenstrom \bar{i}_s in Abhängigkeit von der TcO_4^- -Konzentration und der Amplitude der überlagerten Wechselspannung. Grundelektrolyt 1 m Natronlauge.

Mit wachsender Amplitude nimmt allerdings die Reproduzierbarkeit ab; außerdem sinkt auch das Auflösungs- und Trennvermögen.

Für die hier angewandte Rapidpolarographie werden annähernd 3 ml Polarographierlösung benötigt, so daß die Erfassungsgrenze bei etwa $1 \mu\text{g}$ Tc läge. Unter Anwendung empfindlicherer Verfahren wie der Pulse- oder Squarewave-Polarographie sollten sich noch Konzentrationen von 10^{-8} mol.l⁻¹ Tc quantitativ bestimmen lassen. Mit 1 ml Lösung läge dann die Erfassungsgrenze bei $10^{-3} \mu\text{g}$. Da die spezifische Aktivität des ^{99}Tc $37,8 \cdot 10^3$ Zerfälle pro min und μg beträgt, kann die Polarographie durchaus mit der radiometrischen Bestimmung konkurrieren, zumal die Aktivitätsmessung wegen der schwachen β^- -Energie des ^{99}Tc viel Sorgfalt und Aufwand erfordert.

Schließlich wurde noch die inverse Polarographie (26) auf ihre Eignung zur Technetium-Bestimmung geprüft. Kennzeichnend für das Verfahren ist eine dem Bestimmungsvorgang vorausgehende Anreicherungs- oder Elektrolyse mit einer in der Regel stationären Quecksilber- oder Gold-Elektrode. Die an der Elektrode angereicherte Substanz wird bei anschließender Polarisation in anodischer Richtung wieder aufgelöst, wobei man einen um den Anreicherungsfaktor höheren Strom erhält.

Unter Verwendung der Kemula-Elektrode der Fa. Metrohm ließen sich von alkalischen KTcO_4 -Lösungen nach Elektrolyse bei einem Potential von $-1,0$ V gegenüber der gas. Ag/AgCl-Bezugselektrode gut auswertbare Polarogramme(4) aufnehmen. In neutralen Grundelektrolyten traten nur in Andeutung Wellen auf, während sie in sauren Lösungen ganz ausblieben. Abb.10 zeigt ein charakteristisches Inverspolarogramm des TcO_4^- in alkalischer Grundlösung.

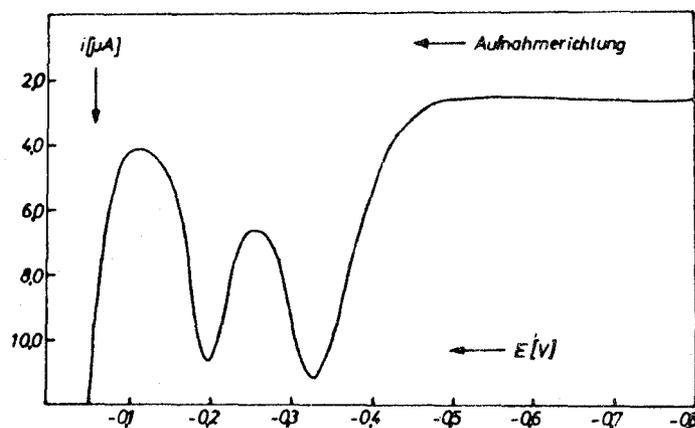


Abb. 10 Inverspolarogramm von 10 ml $6 \cdot 10^{-5}$ m KTcO_4 in 1 m Natronlauge. Temperatur $25,0^\circ\text{C}$, Elektrolysedauer 4 min, Hg-Tropfendurchmesser 0,83 mm, Spannungsvorschub 1 V pro min.

Die beiden Wellen mit den Spitzenpotentialen $E_s \approx -0,33$ V und $E_s \approx -0,20$ V liegen beträchtlich positiver als die reversiblen TcO_4^- -Reduktionsstufen des normalen Gleichstrom-Polarogramms. Die den Wellen zu Grunde liegenden Oxydationsvorgänge sind noch nicht geklärt. Der bei der Anreicherungs elektrolyse am Quecksilbertropfen beobachtete braunschwarze Belag deutet auf die Bildung des in alkalischem Medium bevorzugt entstehenden TcO_2 -Hydrats hin, so daß die Gesamtoxydation durch den Übergang $\text{Tc(IV)} \longrightarrow \text{Tc(VII)}$ beschrieben werden könnte.

In 1 m Natronlauge wurde für die Welle bei $-0,33$ V im Konzentrationsbereich von 10^{-4} bis $3 \cdot 10^{-7}$ m Tc, für die Welle bei $-0,20$ V von 10^{-4} bis $4 \cdot 10^{-6}$ m Tc lineare Abhängigkeit des Spitzenstromes von der Konzentration nachgewiesen. Die Erfassungsgrenze lag bei $0,3 \mu\text{g}$ Tc. Die Technetium-Bestimmungen waren mit einem Fehler von $\pm 4\%$ reproduzierbar. Auch neben einem 10^4 -fachen molaren MoO_4^{--} - oder ReO_4^- -Überschuß konnten noch $0,5 \mu\text{g}$ Tc quantitativ erfaßt werden.

3. Literaturstudien zur korrosionsinhibierenden Wirkung von Pertechnetat-Zusätzen in wässrigen Lösungen

Zur Vorbereitung von Untersuchungen zur korrosionsinhibierenden Wirkung von Pertechnetat-Ionen wurde mit der Einarbeitung in die Grundlagen und Methoden der Korrosionsforschung begonnen. Unter (27-38) sind die speziellen Publikationen zur Korrosionsinhibition des TcO_4^- zusammengefaßt, die bisher ausgewertet wurden.

Die korrosionsinhibierende Wirkung des TcO_4^- wurde hauptsächlich von zwei Arbeitsgruppen untersucht. Es sind dies G.H. Cartledge u. Mitarb. (Oak Ridge, Tennessee) und V.I. Spitsin u. Mitarb. (Moskau). Obwohl bereits mehr als zehn Veröffentlichungen von den beiden Arbeitsgruppen erschienen sind, ist das vorliegende experimentelle Material verhältnismäßig gering. Hauptziel der Untersuchungen war es, den Mechanismus der inhibierenden Wirkung des TcO_4^- aufzuklären, was anscheinend jedoch noch nicht vollständig gelungen ist. Als wichtigstes Ergebnis ist hervorzuheben, daß eine Metalloberfläche nicht vollständig mit TcO_4^- - Ionen bedeckt sein muß, damit bereits eine völlige Inhibierung der anodischen Metallauflösung erfolgt.

Wenn auch TcO_4^- wesentlich wirksamer ist als andere Verbindungen (bis zu zehnmal), so sind die anzuwendenden Konzentrationen noch recht groß. Zum Beispiel müssen für eine wässrige Lösung, die 0,5 mol/l Na_2SO_4 und 0,5 mol/l NaCl enthält, noch $0,25 \cdot 10^{-3}$ mol/l KTcO_4 zugesetzt werden, um eine vollständige Inhibierung des Korrosionsvorganges an einem Eisenblech zu erzielen. Bei dem gegenwärtig noch sehr hohem Preis des Technetiums ist der Einsatz von TcO_4^- wirtschaftlich wohl nicht vertretbar, da es mehrere Verbindungen (z.B. NaNO_2 , $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) gibt, mit denen sich ebenfalls eine Korrosionsinhibierung in wässrigen Lösungen erreichen läßt. Da bisher nur wenige und sehr einfache Systeme (meistens Eisen in

neutralen wässrigen Elektrolytlösungen) untersucht wurden, läßt sich über die Brauchbarkeit des TcO_4^- als Inhibitor noch kein abschließendes Urteil fällen.

Sehr interessant wäre dagegen die Herstellung von Tc-Legierungen und deren Prüfung auf Korrosionsbeständigkeit. Zum Beispiel könnte die Verwendung korrosionsbeständiger Rohrleitungen wesentlich billiger sein als der TcO_4^- - Zusatz zur Flüssigkeit im Leitungssystem.

4. Zusammenfassung

Der Diffusionskoeffizient des TcO_4^- -Ions für $25,0^\circ\text{C}$ wurde aus der durch Extrapolation der molaren Leitfähigkeit des KTcO_4 bestimmten Äquivalentleitfähigkeit $l_0 = 55,5 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{val}^{-1}$ des TcO_4^- bei unendlicher Verdünnung zu $D_0 = 1,48 \cdot 10^{-5} \text{cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1}$ berechnet.

Die Selbstdiffusionskoeffizienten des Pertechmetat-Ions in Gegenwart von Grundelektrolyten, die den polarographischen Bedingungen eher gerecht werden, konnten nach Indizierung der ^{99}Tc -Lösungen mit ^{95m}Tc radiometrisch nach der Kapillarmethode ermittelt werden. Für 10^{-3}m TcO_4^- ergab sich bei $25,0^\circ\text{C}$ in 1-molarer Natronlauge $D = 1,27 \cdot 10^{-5}$, in 1-molarer LiCl -Lösung $D = 1,24 \cdot 10^{-5} \text{cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1}$. Die Werte sind um etwa 15% niedriger als der in Abwesenheit von Grundelektrolyt gefundene Koeffizient. Die für 10^{-3}m ReO_4^- nach Indizierung mit ^{186}Re und ^{188}Re bestimmten Selbstdiffusionskoeffizienten unterscheiden sich innerhalb der Fehlergrenzen kaum von den für TcO_4^- erhaltenen Werten.

Nach gleichstrompolarographischen Messungen treten in alkalischen Grundelektrolyten vier Reduktionsstufen des TcO_4^- mit den Halbstufenpotentialen bei $-0,8\text{ V}$, $-1,1\text{ V}$, $-1,6\text{ V}$ und $-1,7\text{ V}$ auf. In neutraler Lösung äußert sich die 2. Stufe nur in einem breiten Stromanstieg. Den konzentrationsproportionalen Stufen bei $-0,8\text{ V}$ und $-1,1\text{ V}$ können die Elektronenübergänge $n \approx 2$, entsprechend $\text{Tc(VII)} \longrightarrow \text{Tc(V)}$, und $n \approx 3$, entsprechend $\text{Tc(VII)} \longrightarrow \text{Tc(IV)}$, zugeordnet werden. Die 3. und 4. Stufe sind katalytischer Natur, so daß über die hier eingenommenen Wertigkeitszustände keine verbindlichen Aussagen möglich sind; insbesondere ist ein Schluß auf die Existenz des Technetid-Ions Tc^- unbegründet.

Wechselstrompolarographisch sind vier Wellen festzustellen. Für die 1. Welle bei $-0,8\text{ V}$ ergaben sich als Maß der Reversibilität Wechselstromausbeuten von 70 bis 90% in Abhängigkeit von Art und Konzentration des Grundelektrolyten. Auch der der 2. Welle zu Grunde liegende Elektrodenvorgang ist nahezu reversibel. Dagegen besteht für die 3. und 4. Welle zwischen TcO_4^- -Konzentration und Spitzenstrom keine Proportionalität.

Zur quantitativen gleichstrom- oder wechselstrompolarographischen Bestimmung des TcO_4^- eignet sich in neutraler wie in alkalischer Lösung die 1. Reduktionsstufe bzw. Welle. Technetium kann neben ReO_4^- und einem beliebigen Überschuß von MoO_4^{--} polarographisch erfaßt werden. Bei inverser Polarographie treten zwei Wellen bei $-0,33$ und $-0,20$ V auf. Für die 1. Welle wurde bis zu $3 \cdot 10^{-7} \text{ mol.l}^{-1}$ TcO_4^- Proportionalität zwischen Spitzenstrom und Konzentration nachgewiesen. Neben einem 10^4 -fachen molaren ReO_4^- - oder MoO_4^{--} -Überschuß konnten in 10 ml Lösung noch $0,5 \mu\text{g}$ Technetium mit einem Fehler von $\pm 4\%$ bestimmt werden.

Die Literaturstudien zur korrosionsinhibierenden Wirkung von Pertechetat-Ionen ergaben, daß der Inhibitionsmechanismus noch nicht eindeutig aufgeklärt werden konnte. Der industrielle Einsatz von TcO_4^- als Korrosionsinhibitor scheint aus Kostengründen vorerst nicht vertretbar zu sein.

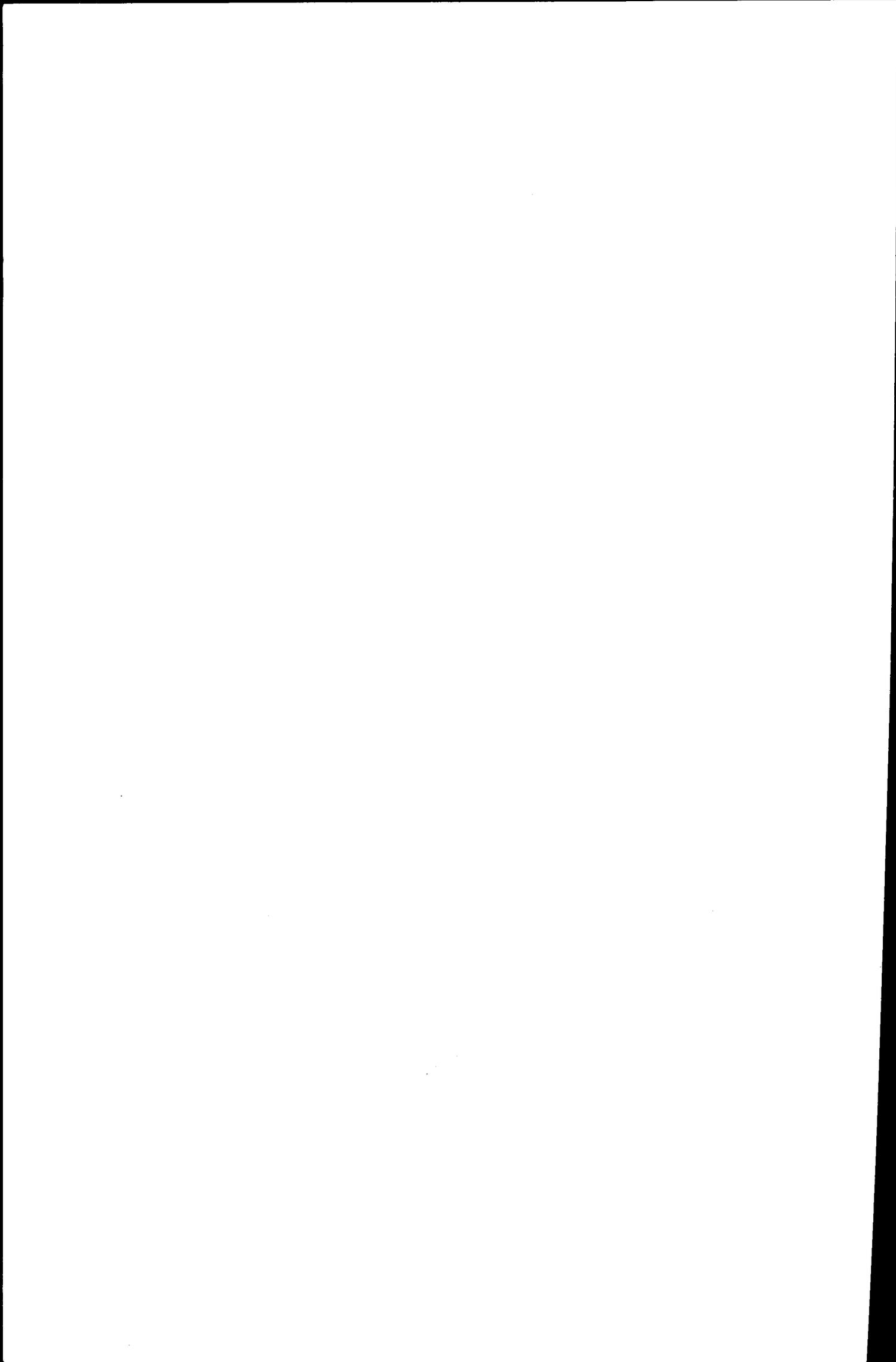
Die im Vertragszeitraum erhaltenen Ergebnisse wurden mit Genehmigung der Kommission der Europäischen Atomgemeinschaft in zwei Veröffentlichungen mitgeteilt (3,4).

5. L i t e r a t u r

- (1) K. Schwochau und L. Astheimer,
Konduktometrische Bestimmung des Diffusionskoeffizienten
von Pertechnetat-Ionen in wässriger Lösung,
Z. Naturforschg. 17a, 820 (1962)
 - (2) L. Astheimer und K. Schwochau,
Zur Polarographie des Technetiums.
I. Gleichstrom- und wechselstrompolarographische
Untersuchungen an Pertechnetat-Lösungen,
J. Electroanal. Chem. 8, 382 (1964)
 - (3) L. Astheimer, K. Schwochau und W. Herr,
Zur Polarographie des Technetiums.
II. Radiometrische Bestimmung von Selbstdiffusions-
koeffizienten für Pertechnetat-Ionen in wässrigen Lösungen,
J. Electroanal. Chem. (im Druck)
 - (4) L. Astheimer und K. Schwochau,
Zur Invers-Polarographie des Technetiums,
J. Electroanal. Chem. (im Druck)
-
- (5) R.J. Magee, I.A.P. Scott und C.L. Wilson,
Talanta 2, 376 (1959)
 - (6) R. Colton, J. Dalziel, W.P. Griffith und G. Wilkinson,
J.chem.Soc. 1960, 71
 - (7) A.F. Kusina, S.I. Zhdanov und V.I. Spitsyn,
Dokl.Akad.Nauk SSSR 144, 836 (1962)
 - (8) G.B.S. Salaria, C.L. Rulfs und P.J. Elving,
J.chem.Soc. 1963, 2479
 - (9) J.J. Lingane,
J.Amer.chem.Soc. 64, 1001 (1942)
 - (10) N.A. Puschin und P.S. Tutundžić,
Z.anorg.Chem. 193, 420 (1930)
 - (11) J.H. Jones,
J.Amer.chem.Soc. 68, 240 (1946)

- (12) K. Schwochau,
Z.Naturforschg. 17a, 630 (1962)
- (13) R.J. Bearman,
J.Phys.Chem. 66, 2072 (1962)
- (14) J.S. Anderson und K. Saddington,
J.chem.Soc. 1949, 381
- (15) A.W. Adamson,
J.Chem.Phys. 15, 762 (1947)
- (16) L. Jehle,
Ph.D.Thesis, University of California, Berkeley 1938
- (17) Nuclear Data Sheets of the National Research Council,
Washington (USA)
- (18) S. Wolf,
Z.Anal.Chem. 186, 87 (1962)
- (19) L. Meites,
Polarographic Techniques, J. Wiley,
New York 1965
- (20) R. Geyer,
Z.anorg.allg.Chemie 263, 46 (1950)
- (21) J. Koutecký,
Czech.J.Phys. 2, 50 (1953)
- (22) H. Schmidt und M. v. Stackelberg,
Neuartige polarographische Methoden,
Verlag Chemie 1962
- (23) H.H. Bauer und P.J. Elving,
Electrochim.Acta 2, 240 (1960)
- (24) H. Matsuda,
Z.Elektrochem. 62, 977 (1958)
- (25) H.H. Miller, M.T. Kelley und P.F. Thomason,
Advances in Polarography, Proceedings 2nd.International
Congress on Polarography, Cambridge 1959, Vol.II,
Pergamon Press Ltd., London 1960
- (26) R. Neeb,
Fortschr.chem.Forsch. 4, 333 (1963)

- (27) G.H. Cartledge,
J.Amer.chem.Soc. 77, 2658 (1955)
- (28) G.H. Cartledge,
Corrosion 11, 335 t (1955)
- (29) G.H. Cartledge,
J.Phys.Chem. 59, 979 (1955)
- (30) G.H. Cartledge,
J.Phys.Chem. 60, 28 (1956)
- (31) G.H. Cartledge,
J.Phys.Chem. 60, 32 (1956)
- (32) G.H. Cartledge,
J.Phys.Chem. 60, 1037 (1956)
- (33) G.H. Cartledge,
J.Phys.Chem. 61, 973 (1957)
- (34) G.H. Cartledge,
Z.Elektrochem. 62, 684 (1958)
- (35) G.H. Cartledge,
Corrosion 15, 469 t (1959)
- (36) G.H. Cartledge,
J.Phys.Chem. 64, 1882 (1960)
- (37) G.H. Cartledge,
Isotopes Radiation Technol. 1, 125 (1963/64)
- (38) V.I. Spitsin, J.L. Rosenfeld, V.P. Persiantseva,
N.N. Zamoshnikova, A.F. Kusina,
Corrosion 21, 211 (1965)



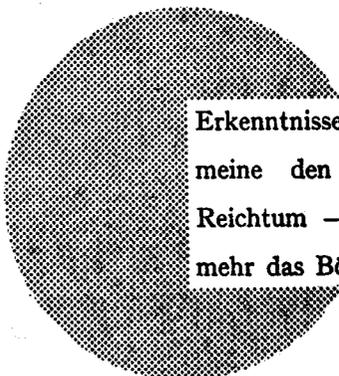
AN UNSERE LESER

Alle Euratom-Berichte werden nach Erscheinen in der von der Zentralstelle für Information und Dokumentation (CID) herausgegebenen Monatszeitschrift **EURATOM INFORMATION** angezeigt. Abonnements (1 Jahr : DM 60) und Probehefte sind erhältlich bei :

Handelsblatt GmbH
"Euratom Information"
Postfach 1102
D-4 Düsseldorf (Deutschland)

oder

Office central de vente des publications
des Communautés européennes
2, Place de Metz
Luxembourg



Erkenntnisse verbreiten ist soviel wie Wohlstand verbreiten — ich meine den allgemeinen Wohlstand, nicht den individuellen Reichtum — denn mit dem Wohlstand verschwindet mehr und mehr das Böse, das uns aus dunkler Zeit vererbt ist.

Alfred Nobel

VERTRIEBSSTELLEN

Alle Euratom-Berichte sind bei folgenden Stellen zu den auf der ersten Rückseite des Umschlags angegebenen Preisen erhältlich (bei schriftlicher Bestellung bitte die EUR-Nummer und den Titel, die beide auf der ersten Umschlagsseite jedes Bericht stehen, deutlich angeben).

OFFICE CENTRAL DE VENTE DES PUBLICATIONS DES COMMUNAUTES EUROPEENNES

2, place de Metz, Luxembourg (Compte chèque postal N° 191-90)

BELGIQUE — BELGIË

MONITEUR BELGE
40-42, rue de Louvain - Bruxelles
BELGISCH STAATSBLAD
Leuvenseweg 40-42, - Brussel

LUXEMBOURG

OFFICE CENTRAL DE VENTE
DES PUBLICATIONS DES
COMMUNAUTES EUROPEENNES
9, rue Goethe - Luxembourg

DEUTSCHLAND

BUNDESANZEIGER
Postfach - Köln 1

NEDERLAND

STAATSDRUKKERIJ
Christoffel Plantijnstraat - Den Haag

FRANCE

SERVICE DE VENTE EN FRANCE
DES PUBLICATIONS DES
COMMUNAUTES EUROPEENNES
26, rue Desaix - Paris 15^e

ITALIA

LIBRERIA DELLO STATO
Piazza G. Verdi, 10 - Roma

UNITED KINGDOM

H. M. STATIONERY OFFICE
P. O. Box 569 - London S.E.1

EURATOM — C.I.D.
51-53, rue Belliard
Bruxelles (Belgique)