

## Zur Geschichte der Entdeckung des Elementes Technetium

B. Voland

Bergakademie Freiberg, Sektion Geowissenschaften, Wissenschaftsbereich Geochemie/Mineralogie, Gustav-Zeuner-Str. 12, DDR-9200 Freiberg

Anläßlich des fünfzigsten Jahres der Entdeckung des Elementes Technetium ( $Z = 43$ ) wird ein Überblick über die Entdeckungsgeschichte gegeben. Dabei werden insbesondere die geochemischen Aspekte beleuchtet.

On the occasion of the 50<sup>th</sup> anniversary of the discover of the element technetium ( $Z = 43$ ) a review is given of its history. In this connection light is shed on some geochemical aspects.

### Keywords

history; rhenium; technetium

### 1. Einleitung

Im Jahre 1987 jährte sich zum fünfzigsten Mal der Jahrestag der Entdeckung des Elementes Technetium. Es erscheint insbesondere aus der Sicht der Geochemie von Interesse, diesen Anlaß zu nutzen, um einen Rückblick auf die Entdeckungsgeschichte zu geben.

Bei der Aufstellung des Periodischen Systems der Elemente durch *D. Mendeleev* in den Jahren 1869/1870 blieben einige Lücken mit dort fehlenden Elementen offen. Unter anderem verblieb eine Lücke in der 7. Nebengruppe für die Elemente unterhalb des Mangans, dem Eka-Mangan ( $Z = 43$ ) und dem Dwi-Mangan ( $Z = 75$ ). Für das Eka-Mangan sagte *Mendeleev* eine relative Atommasse von 100 und für das Dwi-Mangan von etwa 190 voraus. Es ist nur allzu verständlich, daß eine intensive Suche nach diesen Elementen in der Natur ihre Entdeckungsgeschichte prägte. Gleichzeitig wird verständlich, daß die Entdeckungsgeschichte des Technetiums ( $Z = 43$ ) nicht losgelöst von der des Rheniums ( $Z = 75$ ) betrachtet werden kann.

### 2. Auf den Spuren der Elemente 43 und 75

*Sergius Kern* [1] aus Petersburg veröffentlichte am 6. Juli 1877 in der Zeitschrift *Chemical News* als erster, daß er ein neues Metall, welches den Platz zwischen dem Molybdän und dem Ruthenium im Periodensystem einnimmt, gefunden habe. Er nannte das Metall *Davyum* zu Ehren des englischen Chemikers *Sir Humphry Davy*.

*Kern* hatte für seine Untersuchungen russische Platinerze verwendet. Aus den Angaben der Daten zur Vollanalyse muß man schließen, daß es sich um gediegenes Platin als Untersuchungsmaterial handelte. Die Auswahl von Platinerzen für die Suche nach dem Eka-Mangan ging dabei ganz offensichtlich von der Annahme aus, daß sich das Eka-Mangan auf Grund seiner Stellung im Periodensystem geochemisch ähnlich den Platinmetallen verhält, also gemeinsam mit Platinerzen in der Erdkruste angereichert werden kann.

Im September 1877 teilt *Kern* [2] mit, daß er 0,27 g des *Davyums* gewonnen habe. Der Gehalt im untersuchten Platinerz liege zwischen 0,035 und 0,045%. Er teilt weiter mit, daß das Atomgewicht nicht wie ursprünglich vorausgesagt bei 100 liege, sondern bei 154. Die Dichte gibt er mit 9,385 bei 25 °C an. Seine Mitteilung schließt er mit dem Bedauern ab: „Unfortunately the quantity of metallic *davyum* in hand is so small that it is impossible to commence serious experiments until new quantities of *davyum* can be liberated from the ores“.

Das Element mit der Ordnungszahl 43 war damit nicht nachgewiesen.

Das *Davyum* stellte sich später als ein Gemisch von Iridium und Rhodium heraus (*O. Swjaginzew*, *M. Korsunski*, *N. Seljakow* [22]).

In verschiedenen Arbeiten (u. a.: *Engels* und *Nowak* [3]) kann man lesen, daß das Element  $Z = 43$  auch schon mit dem Namen *Lucium* belegt worden sei. Der Franzose *Barriere* [4] veröffentlichte 1896, daß er das neue Element *Lucium* bei der Suche nach neuen Leuchtstoffen gefunden habe. Er analysierte Schwermineraleisen, die sich im wesentlichen aus Quarzsand ( $\text{SiO}_2$ ) und Monazit ( $\text{Ce}[\text{PO}_4]$ ) zusammensetzten. Aus heutiger Sicht erscheint es wahrscheinlicher, daß ein oder mehrere Elemente der Seltenen Erden aus dem Monazit isoliert wurden.

Am intensivsten befaßten sich mit der Suche der Manganhomologe die deutschen Geochemiker *Walter Noddack* [5] und *Ida Tacke* [6], *Noddacks* spätere Frau. Sie begannen im Jahre 1922 an der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt in Berlin mit ihren Versuchen zum Nachweis der Manganhomologe. Wie der Petersburger Chemiker *Kern* verwendeten sie zunächst auch Platinerze, da ihnen aber nicht genügend Material zur Verfügung stand, wurden weitere Minerale in die Untersuchung einbezogen. Dabei gingen *Walter* und *Ida Noddack* von der Hypothese aus, daß alle Elemente des Periodensystems in geologischen Materialien nachweisbar sind. Zu dieser Auffassung von der Allgegenwart der chemischen Elemente (*Ida Noddack* [7]) gelangten sie im Zusammenhang mit der Untersuchung der Verteilung von Elementen im Mineral Zinkblende ( $\text{ZnS}$ ) und insbesondere durch Untersuchung der Elementverteilung in der sedimentären Gesteinsabfolge des Kupferschiefers von Mansfeld. In den Gesteinsproben des Kupferschiefers gelang ihnen der Nachweis von 63 Elementen und deren quantitative Bestimmung. Diese Untersuchungen fallen in eine für die Entwicklung der Chemie und der Geochemie außerordentlich interessante Zeit.

Im Jahre 1913 bildete das Uranium ( $Z = 92$ ) den Schluß des Periodensystems, die Elemente mit den Ordnungszahlen 43, 61, 72, 75, 85, 87 und 91 waren noch nicht entdeckt.

Die Nachweismöglichkeiten neuer Elemente durch die optische Spektralanalyse (*Kirchoff* und *Bunsen* [8]) waren zu diesem Zeitpunkt offensichtlich ausgeschöpft, so daß erst mit der Aufdeckung der Gesetzmäßigkeiten des Zusammenhanges zwischen der Ordnungszahl eines Elementes und dem Röntgenspektrum durch den englischen Phy-

siker *H. G. J. Moseley* [9] im Jahre 1914 eine völlig neue Voraussetzung geschaffen war. In diese Zeit fällt aber auch die Deutung des Periodensystems auf der Grundlage der Quantentheorie des Atombaus durch *Niels Bohr*, womit u. a. eine präzisere Zuordnung der Elemente zu den einzelnen Gruppen ermöglicht wurde.

Seitens der Geochemie ist diese Zeit durch intensive Arbeiten zur Erforschung der Gesetzmäßigkeiten der Verteilung und der Häufigkeit der Elemente in der Natur charakterisiert. In den USA waren es *Clarke* und *Washington* [10], die auf der Basis von 5159 Gesteinsanalysen im Jahr 1924 die durchschnittliche chemische Zusammensetzung der Erdkruste ermittelten.

In Deutschland waren es vor allem *Victor Moritz Goldschmidt* [11, 12] und Mitarbeiter, die am Mineralogischen Institut der Universität Göttingen und in Oslo in den Jahren 1923–1937 grundlegende Erkenntnisse zur geochemischen Verteilung der Elemente erarbeiteten. In Kopenhagen arbeitete der ungarische Physikochemiker und Geochemiker *C. V. Hevesy* [13] am Institut von *Niels Bohr*, wo er 1922 mittels Röntgenspektroskopie das Element Hafnium im Mineral Zirkon ( $Zr[SiO_4]$ ) entdeckte. In diese Reihe herausragender Forschungsarbeiten ordnen sich die fundamentalen und in großer Breite durchgeführten Untersuchungen von *Walter* und *Ida Noddack* [14–17] zur Verteilung und Häufigkeit der Elemente in der Natur ein, die sie in Berlin durchführten und die in der Entdeckung des Elementes Rhenium gipfelten. Auf der Basis des bis zu diesem Zeitpunkt erreichten Kenntnisstandes schätzten sie zunächst ab, in welchen Mineralen die gesuchten Elemente  $Z = 43$  und  $Z = 75$  zu erwarten sind, und in welcher Häufigkeit sie auftreten können. Durch Vergleich mit der Häufigkeit der benachbarten Elemente Molybdän ( $Z = 42$ ) und dem Ruthenium ( $Z = 44$ ) bzw. dem Wolfram ( $Z = 74$ ) und dem Osmium ( $Z = 76$ ) kommen sie zu der Aussage, daß der Gehalt beider Manganhomologe noch unter dem der beiden benachbarten Elemente liegen muß. Eine solche Vorhersage würde sich in Übereinstimmung mit der Oddo-Harkins-Regel (*Harkins* [18]) befinden, die aussagt, daß die Häufigkeit der ungeradzahligten Elemente in der Erdkruste in der Regel unter der Häufigkeit der benachbarten geradzahligten Elemente liegt.

Für das Auffinden beider Elemente wurde daraus geschlossen, daß nur umfangreiche chemische Anreicherungsverfahren überhaupt zum Erfolg führen können.

Es blieb die Frage zu beantworten, in welchen Mineralen können die fraglichen Elemente durch geochemische Prozesse angereichert vorliegen? Die Möglichkeit zur Bildung selbständiger Minerale schloß man aus. Die damals schon bekannte Tatsache, daß Elemente niedriger Erdkrustenhäufigkeit getarnt hinter Elementen größerer Häufigkeit, aber ähnlicher chemischer Eigenschaften und ähnlicher Ionenradien, durch diadochen Ersatz in deren Mineralen auftreten können, legte nahe, einerseits in den Mineralen der Platingruppe, andererseits in Mineralen des Niobs, des Tantal, des Wolframs, des Molybdäns und des Mangans zu suchen.

Bis zum Jahre 1925 meinten *W.* und *I. Noddack* [5, 6], die Elemente  $Z = 43$  und  $Z = 75$  in folgenden Mineralen sicher nachgewiesen zu haben: Gediogenes Platin (Pt), Columbit ( $Fe, Mn$ ) ( $Nb, Ta$ ) $_2O_6$ , Gadolinit  $Y_2Fe^{2+}Be_2[O/SiO_4]_2$  und Fergusonit  $Y[NbO_4]$ . Das Element  $Z = 43$  glaubten sie sicher nachgewiesen zu haben in den Mineralen: Sperryolith  $PtAs_2$ , Tantalit ( $Fe, Mn$ ) ( $Ta, Nb$ ) $_2O_6$  und im Zirkon  $Zr[SiO_4]$ .

Das Element  $Z = 75$  wurde im Osmiridium (Ir, Os) nachgewiesen.

Unsicher blieb der Nachweis in folgenden untersuchten Mineralen: Wolframit ( $Mn, Fe$ ) $WO_4$ , Ilmenit  $FeTiO_3$ , Rutil  $TiO_2$ , Vanadinit  $Pb[Cl/(VO_4)_3]$ , Monazit  $Ce[PO_4]$ , Zinnstein  $SnO_2$ , Pyrolusit  $MnO_2$ , Manganblende  $MnS$ , Zinkblende  $ZnS$ , Arsenkies  $FeAsS$ , Antimonit  $Sb_2S_3$ , Pechblende  $UO_2$  und Olivin ( $Mg, Fe$ ) $_2[SiO_4]$ .

Die im Jahre 1922 von *Walter Noddack* und *Ida Tacke* begonnenen Arbeiten wurden seit Mitte 1924 wesentlich durch die Zusammenarbeit mit *O. Berg* [5] vorangetrieben. *Berg* war zu dieser Zeit bei der Firma Siemens und Halske mit der Ausarbeitung der qualitativen und quantitativen Röntgenspektroanalyse befaßt. Gemeinsam mit *K. W. Hausser* suchte er ebenfalls nach den Elementen 43 und 75. Es kam zu einer intensiven Zusammenarbeit. *Walter Noddack* und *Ida Tacke* betrieben verstärkt Versuche zur chemischen Anreicherung, während *Ida Tacke* zusammen mit *O. Berg* die Röntgenspektroanalyse zum Nachweis der gesuchten Elemente realisierte. Die Identität des am stärksten angereicherten Elementes 75 wurde durch die Vermessung der Linien  $L\alpha_1$ ,  $L\alpha_2$ ,  $L\beta_1$  und  $L\beta_2$  erwiesen, wobei berechnete und gemessene Wellenlängen für  $Z = 75$  vollkommen übereinstimmten.

Für den schwächer angereicherten Stoff wurden die Röntgenlinien  $K\alpha_1$ ,  $K\alpha_2$  und  $K\beta_1$  gemessen und als identisch mit dem Element 43 angesehen, obwohl eine Abweichung zwischen der gemessenen und der berechneten Wellenlänge bestehen blieb. Im Jahre 1925 veröffentlichten *W. Noddack*, *I. Tacke* und *O. Berg* [5] ihre Ergebnisse. *W. Nernst* legte in der Sitzung der mathematisch-physikalischen Klasse der Preußischen Akademie der Wissenschaften vom 11. Juni 1925 einen Bericht der Entdecker vor. Das Element 75 benannten die Entdecker Rhenium nach der Heimat *Ida Tackes*, dem Rheinland, das Element 43 wurde Masurium (nach den Masuren) benannt.

Während die Entdeckung des Elementes Rhenium in der Folgezeit bestätigt und in größeren Mengen aus Nebenprodukten der Kupferschiefer-Verhüttung gewonnen werden konnte, blieb eine Bestätigung des Masuriums aus.

### 3. Streit um die Entdeckung der Elemente $Z = 43$ und $Z = 75$

Nach der Veröffentlichung über die Entdeckung der Elemente 43 und 75 durch *W. Noddack*, *I. Tacke* und *O. Berg* [5] kam es zu Diskussionen, ja zu einem Streit erheblichen Ausmaßes über die Auffindung dieser Elemente.

Zunächst teilen unter Wahrung der Priorität der *Noddacks* die Engländer *F. H. Loring* und *J. G. F. Druce* [19, 20] die Isolierung des Elementes 75 aus Mangansalzen mit. Die tschechischen Forscher *V. Dolejšek* und *J. Heyrovský* [21] bestreiten die Priorität der *Noddacks* rundweg und meinen, die Manganhomologe polarographisch nachgewiesen zu haben. Das Element 75 nannten sie Bohemium.

Die russischen Chemiker *O. Zwjaginzew*, *M. Korsunski* und *N. Seljakow* [22] versuchten ebenfalls die Manganhomologe  $Z = 43$  und  $Z = 75$  in Platinerzen aufzufinden. Das Element 75 konnten sie nicht nachweisen, und obwohl sie  $Z = 43$  nicht untersuchten, behaupteten sie, daß es vorkommen könnte. Im Herbst 1926 nahmen *Walter* und *Ida Noddack* [23] und *O. Berg* [24] zu diesen Dingen Stellung. Der Streit hatte bereits ein solches Maß erreicht, daß man sich gegenseitig der Unbrauchbarkeit der verwendeten Anreicherungs- und Abtrennungsmethoden und der Be-

stimmungsmethoden bezichtigte. *Heyrovsky* [25] räumte später im Jahre 1935 ein, daß der polarografische „Nachweis“ von Rhenium in Mangansalzen auf Koinzidenzen mit anderen Elementen zurückzuführen sei, worauf *W.* und *I. Noddack* in ihrer Stellungnahme bereits 1927 aufmerksam machten.

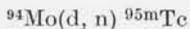
Als extrem muß man heute die von *Wilhelm Prandtl* [26] im Jahr 1927 ausgesprochenen Zweifel an den Ergebnissen der *Noddacks* ansehen. Er hatte in der zweiten Hälfte des Jahres 1925 die Angaben von *Noddack* und *Tacke* nachgeprüft und die Ekamangane nicht aufgefunden. Vehement kritisiert er alle Teile der *Noddackschen* Arbeiten. So stellt er fest: „Was nun die chemische Verarbeitung der Mineralien auf Ekamangane betrifft, so möchte ich zunächst vorausschicken, daß ich mich seit ungefähr 25 Jahren experimentell mit der Chemie seltener und seltenster Elemente beschäftige, daß ich große Mengen aller möglichen Mineralien verarbeitet und fast alle Elemente, die überhaupt in greifbaren Mengen vorkommen, in den Händen gehabt habe. Ich kann also wohl ohne Überhebung sagen, daß mir auf dem Gebiet der präparativen anorganischen Chemie eine ungleich größere Erfahrung zu Gebote steht als *W.* und *I. Noddack*. Aus dieser meiner Erfahrung muß ich leider sagen, daß die Methoden, nach denen *W.* und *I. Noddack* die Ekamangane aus den Mineralen isolieren wollen, nicht schön sind, und daß möglicherweise gerade diese Methoden die Ursache unserer widersprechenden Befunde sind.“

Die aus der Sicht der Geochemie bedeutsame Voraussage der *Noddacks* über die zu erwartende Häufigkeit der gesuchten Elemente in der Erdkruste wird von *Prandtl* als „schmückendes Beiwerk zu der Veröffentlichung der ersten positiven Spektrogramme gehalten“. Es gibt keinen Punkt der *Noddackschen* Arbeiten, den *Prandtl* nicht in Zweifel zieht. Gegen Ende seiner Schrift schreibt er: „Doch genug der Kritik! Möge sie den weiteren Arbeiten *W.* und *I. Noddacks* förderlich sein. Wenn ihnen erst einmal gelungen sein wird, die Ekamangane in reinem Zustande zu isolieren, und ihre Eigenschaften zu bestimmen, dann wird sich zeigen, was von ihren Voraussagen richtig war und was nicht.“

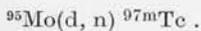
*Walter* und *Ida Noddack* stellten ihrerseits die Polemik ein. Bis Ende 1926 gelang ihnen die Isolierung von 2 mg Rhenium, im Herbst 1927 stellten sie 120 mg Rhenium dar, 1929 verfügten sie über 3 g und ab 1930 wurden jährlich ca. 120 kg produziert. Im Gegensatz zum Rhenium gelang ihnen eine Anreicherung des Masuriums nicht. Die vorhergesagte Existenz eines natürlichen Masuriums konnte nicht abgesichert werden.

#### 4. Die Entdeckung des Elementes 43

*C. Perrier* und *E. Segrè* [27] gelang im Jahr 1937 durch Beschuß von Molybdän mit Deuteronen der Nachweis von Nukliden des Elementes 43. Die hauptsächlichsten Kernreaktionen sind dabei die folgenden:



und



Wie war es zu dieser Entdeckung gekommen?

Im Dezember 1936 schickte *E. O. Lawrence* (Professor für Physik an der Universität in Berkeley, Kalifornien) eine im Zyklotron mehrere Monate lang mit Deuteronen bestrahlte Molybdänprobe an *Segrè* in Palermo. (*Segrè*, ein Schüler *E. Fermis*, war zu dieser Zeit zweiter Direktor am Physikalischen Institut in Palermo.) Gemeinsam mit dem Mineralogen *C. Perrier* wurde festgestellt, daß die starke Radioaktivität der Probe weder dem Molybdän selbst noch eventuellen Verunreinigungen durch Niobium bzw. Zirkonium zugeschrieben werden kann. Im Rahmen

von Versuchen zur chemischen Abtrennung [28] stellten sie fest, daß die starke Radioaktivität mit den Fällungsprodukten des Mangans und des Rheniums geht, was sie als Hinweis auf das Eka-Mangan auffaßten. Gleichzeitig mit diesen Versuchen bestimmten sie einige chemische Eigenschaften.

Erst zehn Jahre später erhielt das Element seinen Namen. Ehe dies geschah, bedurfte es der Arbeit *Paneths* [29], der eindeutig feststellte, daß es keine Unterschiede zwischen künstlich dargestellten und natürlich vorkommenden Elementen gibt, und daß folglich die Entdecker künstlicher Elemente ebenso ein Recht der Namensgebung haben. Daraufhin benennen *Perrier* und *Segrè* [30] das Element 43 Technetium (nach dem griechischen Wort *technetos* = künstlich).

#### 5. Über die Möglichkeit des Auftretens des Elementes 43 in der Natur

Die Entdeckung des Technetiums als Produkt des Deuteronen-Beschusses von Molybdän und als Produkt der Spaltung von Uranium-235 mit thermischen Neutronen im Reaktor, stellte die Frage nach dem natürlichen Vorkommen von Technetium auf neue Weise.

Nach den *Mattauchschen* Kernstabilitätsregeln ist die Existenz stabiler Technetium-Isotope nicht zu erwarten.

Nach der 1. Regel ist bei ungeraden Massenzahlen jeweils nur ein stabiler Kern möglich. Für die Isotope des Technetiums mit den Massenzahlen 91, 93, 95, 97, 99, 101, 103, 105, 107 und 109 erweisen sich jeweils die entsprechenden Isotope des Zr, Nb, Mo, Ru, Rh, Pd und des Ag als stabile Kerne. Es gibt keine Isobare ungerader Massenzahl und ungerader Ordnungszahl.

Nach der 2. Regel gibt es bei geraden Massenzahlen oft zwei, seltener drei stabile Isotope, die sich aber immer um zwei Einheiten in den Ordnungszahlen unterscheiden.

Bisher sind folgende Isotope und Kernisomere des Technetiums nachgewiesen (Tab. 1).

Tab. 1. Isotope und Kernisomere des Technetiums

Nuklid des Technetiums	Halbwertszeit	Zerfall
91	3,2 min	$\beta^+$ , $\gamma$
92	4,4 min	$\beta^+$ , $\gamma$
93m	43,5 min	$\epsilon$ , $\gamma$
93	2,7 h	$\epsilon$ , $\beta^+$ , $\gamma$
94	53 min	$\beta^+$ , $\gamma$
94	4,9 h	$\epsilon$ , $\beta^+$ , $\gamma$
95m	60 d	$\epsilon$ , $\beta^+$ , $\gamma$
95	20 h	$\epsilon$ , $\gamma$
96m	52 min	$\epsilon$ , $\gamma$
96	4,3 d	$\epsilon$ , $\gamma$
97m	91 d	$\gamma$
97	$2,6 \cdot 10^6$ a	$\epsilon$
98	$4,2 \cdot 10^6$ a	$\beta^-$ , $\gamma$
99m	6,0 h	$\gamma$ , $\beta^-$
99	$2,1 \cdot 10^5$ a	$\beta^-$
100	15,8 s	$\beta^-$ , $\gamma$
101	14 min	$\beta^-$ , $\gamma$
102m	4,3 min	$\beta^-$ , $\gamma$
102	6,3 min	$\beta^-$ , $\gamma$
103	50 s	$\beta^-$ , $\gamma$
104	18,0 min	$\beta^-$ , $\gamma$
105	7,6 min	$\beta^-$ , $\gamma$
106	36 s	$\beta^-$ , $\gamma$
107	21 s	$\beta^-$ , $\gamma$
108	5 s	$\beta^-$ , $\gamma$
109	1 s	$\beta^-$
110	0,83 s	$\beta^-$ , $\gamma$

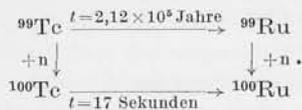
Aus der Tab. wird ersichtlich, daß alle Nuklide instabil sind. Die größten Halbwertszeiten der Technetium-Nuklide 97 und 98 mit  $2,6 \cdot 10^6$  bzw.  $4,2 \cdot 10^6$  Jahren weisen darauf hin, daß primordiales Technetium bei einem Entwicklungsalter der Erde von über  $4,5 \cdot 10^9$  Jahren nicht mehr existent sein kann.

Aus dieser Sicht ist das Vorhandensein natürlichen Technetiums in der Erdkruste nicht zu erwarten. Folglich ist es auch völlig ausgeschlossen, daß *Walter* und *Ida Noddack* in den von ihnen untersuchten Mineralen das Element 43 nachgewiesen haben konnten. Lediglich in der von ihnen untersuchten Pechblende ( $\text{UO}_2$ ), für die sie den Nachweis von  $Z = 43$  als unsicher angaben, hätte die Möglichkeit des Nachweises bestanden.

So wiesen *G. E. Boyd* und *O. V. Larson* [31] im Jahr 1956 darauf hin, daß Technetium beim spontanen Zerfall des Uranium-238, beim neutroneninduzierten Zerfall des Uranium-235 und aus Molybdän durch Einfang kosmischer Neutronen gebildet werden kann. Ihre eigenen neutronenaktivierungsanalytischen Untersuchungen an Molybdänit ( $\text{MoS}_2$ ) erbrachten keinen gesicherten Nachweis.

Erst *B. T. Kenna* und *P. K. Kuroda* [32] gelang es im Jahr 1961 nach langen Vorarbeiten [33] aus 5,3 kg Pechblende etwa  $10^{-3}$   $\mu\text{g}$  Technetium-99 zu isolieren. Sie konnten nachweisen, daß das analysierte Technetium-99 hauptsächlich aus dem spontanen Zerfall des Uraniums-238 entstammt. Der gemessene Technetiumgehalt zwischen  $2,5$  und  $2,1 \cdot 10^{-10}$  g Technetium-99 in 1 kg Pechblende entspricht dem Zerfallsgleichgewicht.

Da Technetium auch beim induzierten Zerfall des Uranium-235 entsteht, könnte es prinzipiell auch in natürlichen Reaktoren auftreten. Wie *Kuroda* [34] ausführt, kann im Oklo-Reaktor ein solcher Vorgang sich abgespielt haben, wofür ein  $^{100}\text{Ru}$ -Überschuß in den Uraniumerzen des Oklo-Reaktors spricht. Der Technetiumgehalt im Oklo-Reaktor kann einst höher gewesen sein als heute, da die Bildung des Ruthenium-100 nach folgenden Reaktionen abläuft:



Obwohl also in der Erdkruste kein primordiales Technetium auftreten kann, enthält sie dennoch dieses Element, das

sowohl bei der Spontanspaltung von Uranium-238 als auch bei der induzierten Spaltung des Uranium-235 gebildet wird.

Eingegangen am 6. 8. 1987

## Literatur

- [1] *S. Kern*, Chemical News **36** (1877) 4
- [2] *S. Kern*, Chemical News **36** (1877) 114
- [3] *S. Engels, A. Nowak*, „Auf der Spur der Elemente“. Leipzig: VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie 1983
- [4] *P. Barriere*, Chemical News **74** (1896) 212
- [5] *W. Noddack, I. Tacke, O. Berg*, Naturwissenschaften **13** (1925) 567; Chemical News **131** (1925) 84
- [6] *I. Tacke*, Z. Angew. Chemie **38** (1925) 794 und 1157
- [7] *I. Noddack*, Z. Angew. Chemie **47** (1936) 835
- [8] *G. Kirchhoff, R. Bunsen*, Ann. Physik u. Chemie **110** (1860) 161
- [9] *H. G. J. Moseley*, Philos. Mag. **26** (1913) 1024 und Philos. Mag. **27** (1914) 703
- [10] *F. W. Clarke, H. S. Washington*, U.S. Geol. Survey, Prof. Paper **127** (1924)
- [11] *V. M. Goldschmidt*, Videnskapsselskapets Skrifter I. Mat.-naturv. Klasse No. 3 (1923)
- [12] *V. M. Goldschmidt*, Trav. Congr. jubilaire Mendeleev **2** (1937) 387
- [13] *G. v. Hevesy*, Kgl. Danske Videnskab. Selskab, Mat. Fys. Medd **VI** (1925) 7
- [14] *W. und I. Noddack*, Naturwissenschaften **18** (1930) 757
- [15] *W. und I. Noddack*, Z. physik. Chemie **A154** (1931) 207
- [16] *W. und I. Noddack*, Z. physik. Chemie, Bodenst.-Festband (1931) 890
- [17] *W. und I. Noddack*, Svensk. Kem. Tid. **46** (1934) 173
- [18] *W. D. Harkins*, J. Am. Chem. Soc. **39** (1917) 856
- [19] *F. H. Loring, J. G. F. Druce*, Chem. News **131** (1925) 337
- [20] *J. G. F. Druce*, Chem. News **131** (1925) 273
- [21] *V. Dolejšek, J. Heyrovský*, Nature **116** (1925) 782
- [22] *O. Zwjaginzew, M. Korsunski, N. Seljakow*, Z. Angewandte Chemie **40** (1927) 256
- [23] *W. und I. Noddack*, Z. Angew. Chemie **40** (1927) 250
- [24] *O. Berg*, Z. Angew. Chemie **40** (1927) 254
- [25] *J. Heyrowsky*, Nature **135** (1935) 870
- [26] *W. Prandtl*, Z. Angew. Chemie **40** (1927) 561
- [27] *C. Perrier, E. Segrè*, Nature **140** (1937) 193
- [28] *C. Perrier, E. Segrè*, J. chem. Phys. **5** (1937) 712 und **7** (1939) 155
- [29] *F. A. Paneth*, Nature **159** (1947) 8
- [30] *C. Perrier, E. Segrè*, Nature **159** (1947) 24
- [31] *G. E. Boyd, O. V. Larson*, J. Phys. Chem. **60** (1956) 707
- [32] *B. T. Kenna, P. K. Kuroda*, J. Inorg. Nucl. Chem. **23** (1961) 142
- [33] *P. L. Parker, P. K. Kuroda*, J. Chem. Phys. **25** (1956) 1084
- [34] *P. K. Kuroda*, „The origin of the chemical elements and the Oklo phenomenon“. Berlin, Heidelberg: Springer Verlag 1982