



Einleitung

Schon frühzeitig wurde die Existenz des Elements mit der Ordnungszahl 43 vorhergesagt. Der tatsächlichen Entdeckung und Anerkennung von *Technetium* gingen eine Vielzahl von Experimenten, die immer wieder angezweifelt wurden, voraus. Die zweifelsfreie Identifizierung des Elements gelang erst 1937. Auf die historischen Irrwege und die unterschiedlichen Namensgebungen soll anschließend genauer eingegangen werden. In diesem Zusammenhang soll ebenfalls auf die Entdeckung des Periodensystems und auf weitere Elemente eingegangen werden, die von Dimitri Mendelejew vorhergesagt wurden. Neben dem Vorkommen, den Möglichkeiten der Darstellung und den chemischen Eigenschaften soll vor allem auf die Verwendung des *Technetiums* eingegangen werden.

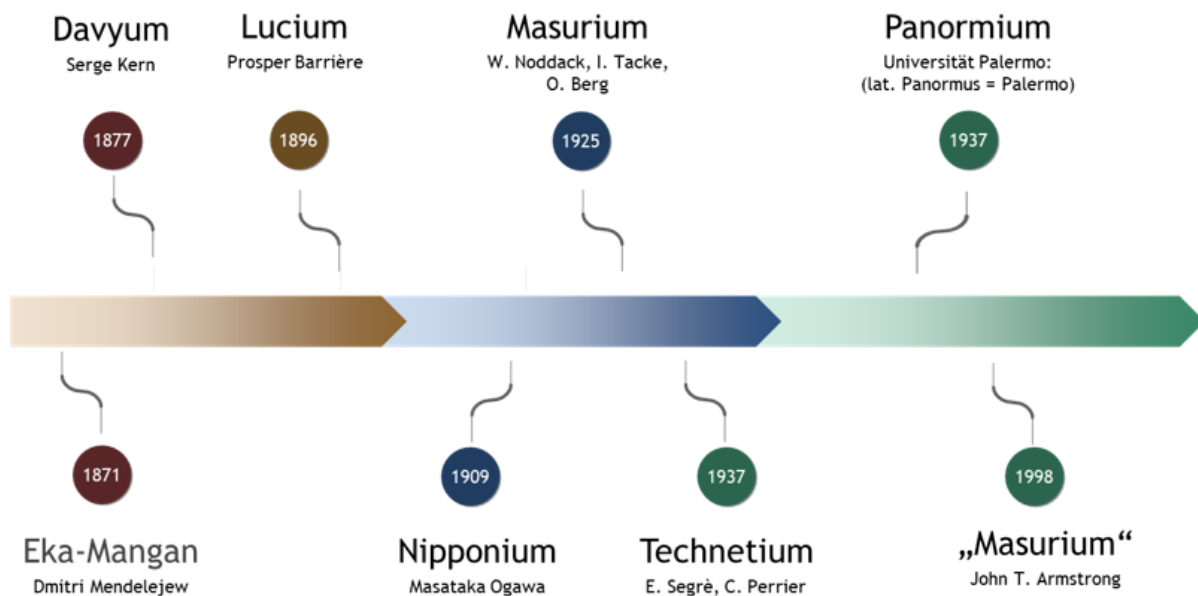


Abbildung 1 Geschichtliche Etappen bei der Entdeckung des Elements Technetium

Historische Irrwege

Bereits 1816 stellte J.W. Döbereiner bei verschiedenen Elementen einen Zusammenhang zwischen deren Atomgewicht und deren Eigenschaften dar [1]. 1869 entwickelte der russische Chemiker D.I. Mendelejew eine erweiterte Systematisierung, wodurch die ca. 60 bekannten chemischen Elemente genauer klassifiziert werden konnten [1]. Die Grundlage für die Ordnung der Elemente in 8 Gruppen bildete wiederum der Zusammenhang von Atommasse und Eigenschaften der jeweiligen Elemente. Neben den bereits bekannten Elementen, die im Periodensystem systematisiert wurden, ergaben sich zwischen verschiedenen Elementen Fehlstellen bzw. Lücken. Mendelejew schloss nach den Gesetzmäßigkeiten der Periodizität, dass diese

Fehlstellen durch bisher unentdeckte Elemente besetzt werden. Durch theoretische Überlegungen gelang es ihm die Atommassen und die Eigenschaften der fehlenden Elemente, anhand der Stellung im Periodensystem abzuleiten. Er benannte die unbekanntenen Elemente nach bereits entdeckten Elementen aus der jeweiligen Gruppe, sodass die gesuchten Elemente mit dem Präfix „Eka“ versehen wurden. 1871 sagte Mendelejew das Element *Eka-Mangan* mit der Ordnungszahl 43 und dessen Eigenschaften, abgeleitet vom Mangan, vorher [2].

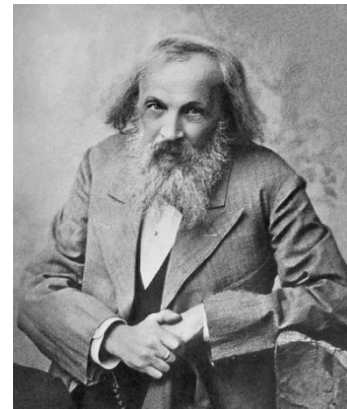


Abbildung 2 Dmitri Mendelejew

Reihen	Gruppe I. $\overline{\text{R}^2\text{O}}$	Gruppe II. $\overline{\text{R}\text{O}}$	Gruppe III. $\overline{\text{R}^2\text{O}^3}$	Gruppe IV. $\overline{\text{RH}^4}$ $\overline{\text{RO}^2}$	Gruppe V. $\overline{\text{RH}^3}$ $\overline{\text{R}^2\text{O}^5}$	Gruppe VI. $\overline{\text{RH}^2}$ $\overline{\text{RO}^3}$	Gruppe VII. $\overline{\text{RH}}$ $\overline{\text{R}^2\text{O}^7}$
1	H=1						
2	Li=7	Be=9,4	B=11	C=12	N=14	O=16	F=19
3	Na=23	Mg=24	Al=27,3	Si=28	P=31	S=32	Cl=35,5
4	K=39	Ca=40	—=44	Ti=48	V=51	Cr=52	Mn=55
5	(Cu=63)	Zn=65	—=68	—=72	As=75	Se=78	Br=80
6	Rb=85	Sr=87	?Yt=88	Zr=90	Nb=94	Mo=96	—=100

Abbildung 3 Ausschnitt des Periodensystems nach Mendelejew; das vorhergesagte Eka-Mangan (Masse: 100) befindet sich unten rechts

Neben dem *Eka-Mangan* wurde ebenfalls die Existenz der unentdeckten Elementen *Eka-Bor*, *Eka-Aluminium* und *Eka-Silicium* vorhergesagt. 1875 entdeckte der französische Chemiker Paul Émile Lecoq de Boisbaudran das vorausgesagte *Eka-Aluminium* [2]. Er benannte das neue Element nach seiner Heimat Frankreich (lat. Gallia) Gallium. 1879 gelang es dem schwedischen Chemiker Lars Fredrik Nilson das *Eka-Bor* experimentell zu isolieren. Der Wissenschaftler benannte das Element, in Anlehnung an seine Heimat Skandinavien, Scandium [2]. Erst im Jahre 1886 entdeckte der deutsche Chemiker Clemens Winkler eines der letzten *Eka-Elemente*. *Eka-Silicium* wurde ebenfalls nach der Heimat des deutschen Chemikers (lat. Germania) Germanium benannt [1].

Der russische Chemiker Serge Kern untersuchte 1877 unterschiedliche Erze des Platins und stieß dabei auf ein scheinbar neues Element [3]. Das neue Element sollte zu Ehren des englischen Chemikers Sir Humphrey Davy den Namen *Davyum* erhalten [3]. Jedoch wurde bei genaueren Analysen des Erzes, aus dem das vermeintlich neue Element isoliert wurde, festgestellt, dass es sich lediglich um eine Mischung aus Iridium, Rhodium und Eisen handelte.



Im Jahr 1896 glaubte der französische Chemiker Prosper Barrière, bei der Untersuchung von Monzit-Sand ebenfalls das fehlende *Eka-Mangan* entdeckt zu haben [2]. Er benannte das neue Element *Lucium*, doch bald darauf ergaben Analysen, dass es sich um Yttrium handelte.

Der japanische Chemiker Masataka Ogawa stieß im Jahr 1908 bei Experimenten ebenfalls auf ein bisher unbekanntes Element, das die vorgesagten Eigenschaften des *Eka-Mangans* aufwies [2]. Das scheinbar neue Element sollte den Namen *Nipponium*, nach dem japanischen Wort Nippon für Japan, tragen. Allerdings konnten die Ergebnisse nicht einwandfrei reproduziert werden, sodass die Entdeckung von *Nipponium* als das fehlende *Eka-Mangan* angezweifelt wurde [3].

1925 beschäftigten sich die deutschen Chemiker Ida Tacke, Walter Noddack und Otto Berg ebenfalls mit der Suche nach den *Eka-Manganen*. Sie schlussfolgerten anhand bereits entdeckter *Eka-Elemente*, wie Gallium (*Eka-Aluminium*) und Germanium (*Eka-Silicium*), dass diese nur in äußerst geringen Mengen in Mineralien aufzufinden sind. Die Wissenschaftler wählten das Mineral „...Columbite, in denen nahezu alle Schwermetalle vom Scandium bis zum Uran...“ [4] vorkommen, sodass durch einen Aufschluss genauere Elementaranalysen durchgeführt werden konnten. Schnell zeigte sich, dass die untersuchten Columbitminerale „...nur weniger als ein Millionstel an Eka-Manganen enthalten“ [4]. Weiterhin mussten nach dem Aufschluss unterschiedliche Fällungen durchgeführt werden, um störende Elemente, wie Niob, Tantal, Wolfram, Blei, Zink und Zinn aus der Analysesubstanz zu entfernen. Nach vielen Experimenten und unter Verwendung von verschiedensten Mineralien mit unterschiedlichster Zusammensetzung gelang dem Forscherteam ein Durchbruch. Ida Tacke beschrieb in einem wissenschaftlichen Aufsatz von 1925 den Durchbruch bei der Identifizierung der *Eka-Mangane* folgendermaßen:



Abbildung 4 Ida Tacke

„Wir versuchten unter Anwendung aller Vorsicht, diese Elemente eines nach dem andern zu entfernen, um zu einer weiteren Anreicherung der Restsubstanz an Eka-Manganen zu gelangen. So gelang es, Präparate- allerdings nur in Mengen von 1-10 mg - darzustellen, die etwa 5 % des Elements 75 und 0,5 % des Elements 43 enthielten, und die eine zweifellose Identifizierung beider Elemente auf röntgenspektroskopischem Wege durch die K-Serie des Elements 43 und die L-Serie des Elements 75 gestatteten.“[4]

Die Interpretation röntgenspektroskopischer Analysen veranlasste das Forscherteam zu der Annahme, dass sie tatsächlich die beiden fehlenden *Eka-Mangane* eindeutig nachgewiesen hatten. Somit veröffentlichten sie ihre Forschungsergebnisse und gaben eine Empfehlung für die Benennung der Elemente, die an ihre jeweilige Heimat angelehnt war. Das Element 43 sollte *Masurium* und das Element 75 *Rhenium*, in Anlehnung an den Fluss Rhein (lat. Rhenus) benannt werden. Die Ergebnisse der Experimente von Noddack und Berg konnten jedoch weder von



anderen Arbeitsgruppen reproduziert werden, noch gelang die Darstellung des *Masuriums* bzw. des reinen Elements der Ordnungszahl 43 [5].

Erst im Jahr 1937 gelang es Emilio Segré und Carlo Perrier erstmalig das Element künstlich herzustellen [5]. Der italienische Physiker interessierte sich vor allem auf dem Gebiet der Teilchenphysik und besuchte 1937 Ernest O. Lawrence im Strahlenlabor der University of California [1]. Hier wurde u. a. Experimente mit dem ersten realisierten Zyklotron, einem Teilchenbeschleuniger, durchgeführt. Bei diesen Experimenten kam es zu unerklärlichen Emissionen, bei dem Beschuss von Molybdän mit Deuteronen. Lawrence übergab Segré eine mit Deuteronen bestrahlte Molybdän-Folie, die er anschließend an der Universität in Palermo genauer untersuchte. Seine Experimente wiesen schließlich daraufhin, dass durch den Teilchenbeschuss eindeutig ein neues Reaktionsprodukt entsteht und es sich dabei um das vorhergesagte *Eka-Mangan* handelt.

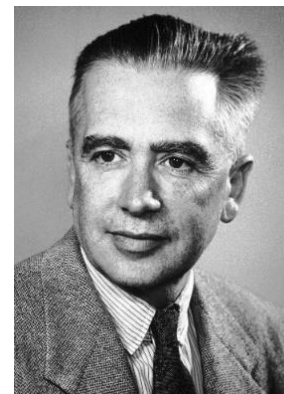
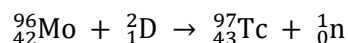


Abbildung 5 Emilio Segré



Die Entdeckung des Elements 43 war somit eine direkte Konsequenz von der Entwicklung des Zyklotrons [3]. Da die beiden Forscher somit das erste chemische Element künstlich herstellten, schlugen sie den Namen *Technetium* vor. Der Name „Technetium“ und das chemische Symbol „Tc“ des Elements wurden von griech.: technetos d. h. „künstlich“ abgeleitet [2]. Die Universität von Palermo schlug 1937 ebenfalls einen Namen für das neu entdeckte Element vor, das in Anlehnung an die Universität, *Panormium* (lat. Panormus = Palermo), benannt werden sollte [6]. Dieser Vorschlag setzt sich allerdings nicht durch.

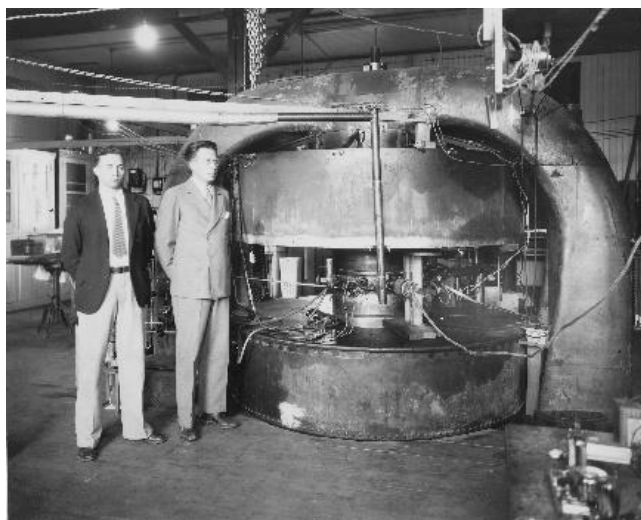


Abbildung 6 Ernest O. Lawrence (links) vor einem Zyklotron der University of California (Aufnahme 1935)

Im Jahr 1998 veröffentlichte John T. Armstrong, der die Experimente von Tacke, Noddack und Berg mittels moderner Methoden anhand der originalen Daten simulierte neu. Allerdings wurden in dem Bericht von John T. Armstrong wenig später Fehlerquellen entdeckt, da die Nachweisgrenze der röntgenanalytischen Methoden nicht ausreichte, um die vorkommenden Spuren von Technetium zu erfassen [7].



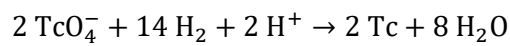
Vorkommen

Natürlich kommt das Element Technetium nur in Spuren auf der Erde vor – als Zerfallsprodukt des ^{238}U Nuklids [5]. Jedoch beläuft sich der Anteil auf Billionstel pro Kilogramm Uran, sodass es nicht verwunderlich ist, dass es häufig zu Irrwegen in der Entdeckungsgeschichte kam. Technetium kommt natürlich nur in „Roten Riesen“ [5] vor. Unsere Sonne hat nicht ausreichend Masse und Energie, um Technetium zu bilden. Sofern Technetium bei der Entstehung der Erde anwesend war, ist es seitdem annähernd vollständig zerfallen, da die längste Halbwertszeit 4,2 Mio. Jahre beträgt, unsere Erde aber bereits ca. 4,6 Mrd. Jahre alt ist.

Im Vergleich zum natürlich vorkommenden Technetium ist die vom Menschen erzeugte Menge enorm [5], weil es bei Kernwaffentests und als Spaltprodukt in Kernkraftwerken anfällt.

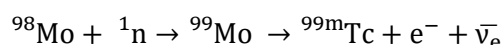
Gewinnung

Wird ^{235}U mittels thermischer Neutronen gespalten, entsteht zu 6 % Technetium [8]. Nach einer gewissen Abklingzeit können die radioaktiven Abfälle wässrig, oxidativ aufgearbeitet werden. Das dabei entstandene Ammoniumpertechnetat ($\text{NH}_4^{99}\text{TcO}_4$) kann bei hohen Temperaturen durch Wasserstoff zu metallischem Technetium reduziert werden [5].



Ein zweiter Darstellungsweg ist die Elektrolyse einer schwefelsauren, wasserstoffperoxidhaltigen Lösung von Ammoniumpertechnetat [5].

Soll Technetium in der Medizin eingesetzt werden, so beschießt man Molybdän mit Neutronen [5]. Das daraus entstandene Molybdän zerfällt als β -Strahler in das metastabile Technetium-99.



Eigenschaften

Technetium ist insofern interessant, als dass es mit Promethium das einzige Element ist, das eine kleinere Ordnungszahl als Polonium hat und trotzdem keine stabilen Isotope besitzt. Aufgrund der langen Halbwertszeit bestimmter Technetium-Isotope ist es möglich, chemische und physikalische Eigenschaften zu bestimmen. Die stabilsten Isotope sind:



6	7	8
24 52,00 Cr Chrom 1,7 7,14	25 54,94 Mn Mangan 1,8 7,44	26 55,85 Fe Eisen 1,8 7,87
42 95,95 Mo Molybdän 1,6 10,28	43 98 Tc Technetium 1,9 11,49	44 101,07 Ru Ruthenium 2,2 12,45
74 183,84 W Wolfram 2,4 19,26	75 186,21 Re Rhenium 1,9 21,03	76 190,23 Os Osmium 2,2 22,59
106 ~266 Sg Seaborgium ??	107 ~264 Bh Bohrium ??	108 ~269 Hs Hassium ??

Abbildung 7 Technetium und seine Nachbarn im PSE [10]

Neben den bereits genannten Isotopen sind zahlreiche weitere Isotope bekannt, deren Halbwertszeit von Millisekunden bis Tagen reicht.

Technetium ist ein silber glänzendes Metall, mit einem relativ hohem Schmelzpunkt 2157 °C [5]. Es liegt damit zwischen den Elementen seiner Gruppe, Mangan und Rhenium (Bohrium sei einmal außenvor gelassen). In seinem chemischen Verhalten ähnelt es eher Rhenium als Mangan, da die häufige Oxidationsstufe +2 des Mangans bei Technetium nicht stabil ist. Dafür bildet es analog zu Permanganaten und Perrhenaten das Pertechnetat-Ion (TcO_4^-), das jedoch im Gegensatz zum Permanganat nur ein schwaches Oxidationsmittel ist.

Für die Bestimmung in Sternen sind die Spektrallinien, die bei 363, 403, 410, 426, 430 und 485 nm liegen, entscheidend [5]. Daraus ergibt sich eine blauviolette Farbe für das vom Technetium emittierte Licht.

Verwendung

Der Nutzen einer Legierung aus Technetium und einem anderen Metall müsste die Risiken aufwiegen können, die durch die Radioaktivität entstehen. Daher kommt es als Legierungsbestandteil oder als Katalysator zurzeit noch nicht in Frage [8].

Der große Vorteil des Technetiums liegt in seinem Vermögen, γ -Strahlung zu emittieren, ohne dabei toxikologisch bedenklich für den menschlichen Körper zu sein. Daraus ergeben sich in der Nuklearmedizin viele Anwendungsmöglichkeiten. In erster Linie wird es zur diagnostischen Bildgebung in der Medizin, der Szintigraphie, eingesetzt. Wie unter Gewinnung bereits erwähnt, wird Technetium für medizinische Zwecke aus einem Molybdän-Nuklid hergestellt, in den meisten Fällen als Molybdat-Ion (MoO_4^{2-}). Das ^{99}Mo -Nuklid hat mit ca. 60 Stunden eine Halbwertszeit, die es erlaubt, es von der Produktionsstätte zum Einsatzort zu transportieren.

Am Einsatzort kann aus der Muttersubstanz, die sowohl aus Technetium und Molybdän besteht, das Technetat-Ion

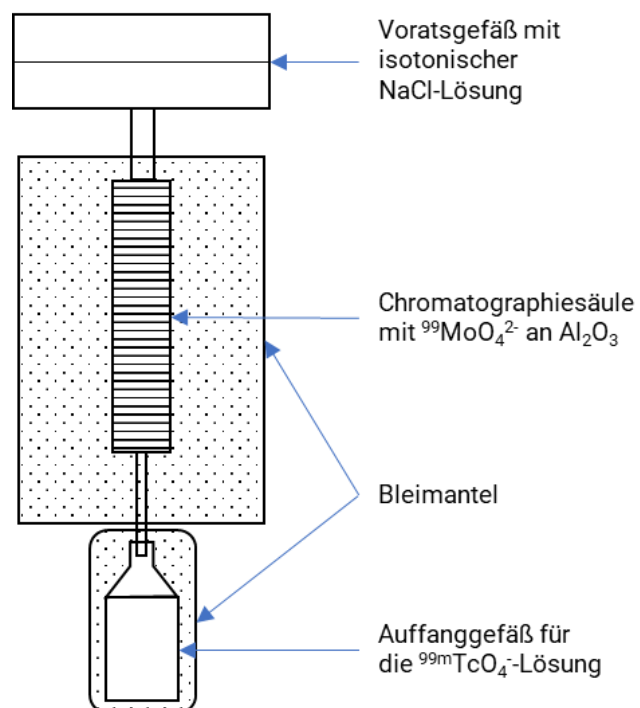
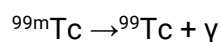


Abbildung 8: Skizze der Chromatographie [eigene Darstellung]



abgetrennt werden, indem es einer Säulenchromatographie unterzogen wird. Als stationäre Phase dient beispielsweise Al_2O_3 [8][9], als Elutionsmittel eine isotonische Kochsalzlösung. Das Molybdat-Ion wird aufgrund seiner höheren Ionenladung stärker adsorbiert [9] und ermöglicht damit eine gute Trennung, da es in der Chromatographiesäule verweilt, während das Technetium „herausgespült“ wird.

Anschließend kann das Pertechnetat-Ion als Lösung intravenös verabreicht werden [9]. Diese reichert sich in Regionen mit hoher Stoffwechselrate, zum Beispiel in Karzinomen, an. Im Körper zerfällt das metastabile Technetiumnuklid unter Gammazerfall mit einer Halbwertszeit von ca. 6 Stunden [9].



Mit einer Gammakamera kann die vom Technetium emittierte Strahlung aufgenommen werden und daraus ein sogenanntes Szintigramm erstellt werden. Eine typische Anwendung ist die Diagnose einer Schilddrüsenvergrößerung beziehungsweise allgemein die Funktionsüberprüfung von Organen. Für die Schilddrüsen-Szintigraphie wurde früher Iod-131 verwendet, das aber aufgrund der hohen Energie der ausgestrahlten Gammastrahlung und der Tatsache, dass es ebenfalls ein Beta-Strahler ist, weniger geeignet ist. Technetium stoffwechselt in der Schilddrüse ähnlich wie Iod und ist deswegen dort detektierbar.

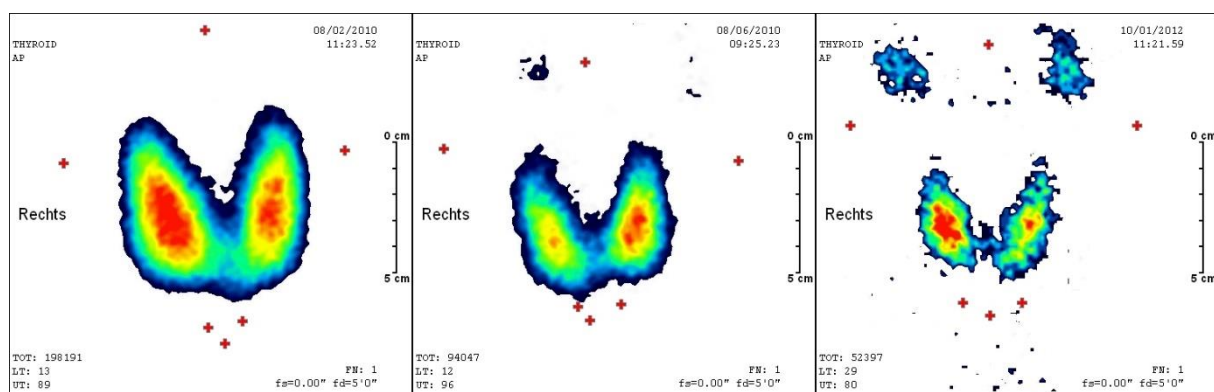


Abbildung 9 Szintigramm einer vergrößerten Schilddrüse vor, während und nach der Behandlung. Das obere rote Kreuz gibt die Position des Kinns, links und rechts die des Halses und die unteren drei die Position der Drosselgrube an. [11]

Die Schilddrüsen-Szintigraphie ist jedoch nicht die einzige Möglichkeit, Technetium als Radiopharmakon einzusetzen. Durch gezielte Auswahl der Liganden lässt sich Technetium in beinahe jedem beliebigen Bereich des menschlichen Körpers anreichern. Das Technetium muss dafür zunächst oft von Tc(VII) zu niedrigeren Oxidationsstufen reduziert werden. Anschließend kann es mit Chelatliganden versehen werden. Im Falle der Oxidationsstufe V kann es als DMSA-Komplex (Abbildung 11) zur Untersuchung der Niere verwendet werden [9]. DMSA wird normalerweise als Komplexbildner gegen Schwermetallvergiftungen eingesetzt.

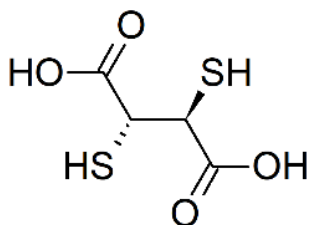


Abbildung 10 meso-DMSA [eigene Darstellung]

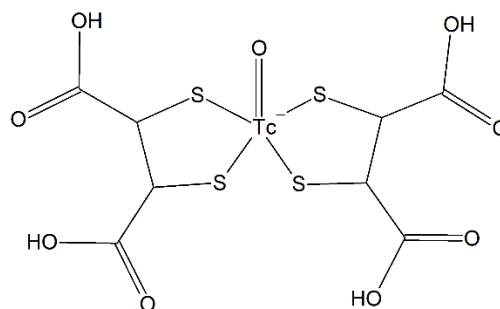


Abbildung 11 meso-DMSA-Technetium(V)komplex [eigene Darstellung]

Vorteile von Technetium:

^{99}Tc ist ein weicher β -Strahler ($^{99}\text{Tc} \rightarrow ^{99}\text{Ru} + e^- + \bar{\nu}_e$) der den menschlichen Körper weniger schadet, als beispielsweise eine Röntgenuntersuchung [5]. Außerdem ist Technetium als Metall weniger giftig als andere Metalle [5], die zur Szintigraphie eingesetzt werden könnten.

Nachteile von Technetium:

Bei der Herstellung entsteht neben den eigentlichen Isotopen weiterer radioaktiver Abfall [9]. Mit seiner langen Halbwertszeit von 211100 a kann es für lange Zeit zu einer Strahlenbelastung kommen.

Fazit

Grundlagenforschung steht häufig in der Kritik, eine „Geldverschwendung“ zu sein, da ihr unmittelbarer Nutzen oft nicht direkt ersichtlich ist. Der Fall des Technetiums zeigt, dass es sich lohnen kann, dass Wissenschaftler über Jahrzehnte Irrwege beschreiten. Schließlich führte es dazu, dass der Weg für die moderne Nuklearmedizin geebnet wurde.



Literaturverzeichnis

1. *Lexikon der Naturwissenschaftler. Astronomen, Biologen, Chemiker, Geologen, Mediziner, Physiker* (Spektrum, Akad. Verl, 2000).
2. H. H. Binder, *Lexikon der chemischen Elemente. Das Periodensystem in Fakten, Zahlen und Daten ; mit vielen tabellarischen Zusammenstellungen* (Hirzel, Stuttgart, Leipzig, 1999).
3. B. T. Kenna, *Journal of Chemical Education* **39**, 436 (1962).
4. I. Tacke, *Angewandte Chemie* **38**, 1157 (1925).
5. H. Sicius, *Mangangruppe: Elemente der siebten Nebengruppe* (Springer Fachmedien Wiesbaden, Wiesbaden, 2016).
6. DAZ Wissenswert, *DAZ- Deutsche Apotheker Zeitung* **32**, S. 64 (2009).
7. F. Habashi, *J. Chem. Educ.* **83**, 213 (2006).
8. *Technetium - RÖMPP, Thieme*, <<https://roempp-1thieme-1de-1002dcfut095b.han.ulb.uni-jena.de/roempp4.0/do/data/RD-20-00408>>.
9. I. Zolle, *Technetium-99m Pharmaceuticals. Preparation and Quality Control in Nuclear Medicine*, 1. Aufl. (Springer-Verlag, s.l., 2007).
10. Pnyx, *Periodensystem. Periodensystem der Elemente mit Atommasse, Dichte und Elektronegativität* <<https://de.wikipedia.org/wiki/Datei:Periodensystem.svg>>.
11. Draheg01, *Serie Radiojodtherapie Basedow*, <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Serie_Radiojodtherapie_Basedow.jpg>.

Abbildungsverzeichnis

- | | | |
|-----------|-----|---|
| Abbildung | 1: | [eigene Darstellung] |
| Abbildung | 2: | https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/1/14/Mendeleeev_Phographische_Gesellschaft_3.jpg , 21.01.2019. |
| Abbildung | 3: | https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/7/74/Periodensystem_Mendelejews.jpg , 21.01.2019. |
| Abbildung | 4: | https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/f/f4/Ida_Noddack-Tacke.png , 21.01.2019. |
| Abbildung | 5: | https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/4/41/Segre.jpg , 21.01.2019. |
| Abbildung | 6: | https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/b/be/27-inch_cyclotron.jpg , 31.01.2019 |
| Abbildung | 7: | https://de.wikipedia.org/wiki/Datei:Periodensystem.svg 01.02.2019 |
| Abbildung | 8: | [eigene Darstellung] |
| Abbildung | 9: | https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/a/a1/Serie_Radiojodtherapie_Basedow.jpg , 02.02.2019 |
| Abbildung | 10: | [eigene Darstellung] |
| Abbildung | 11: | [eigene Darstellung] |