Universität zu Köln

Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät

Masterarbeit
zur Erlangung des akademischen Grades
Master of Education

Elektrochemische Messungen mit Technetium

Lehramt an Gymnasien und Gesamtschulen
Unterrichtsfach Chemie

Erstgutachter*in: Dr. Erik Strub
Zweitgutachter*in: Prof. Dr. Mathias Wickleder

vorgelegt von:
Max Hartz (Matrikelnummer: 6062563)
S-Mail: mhartz@smail.uni-koeln.de

Universität zu Köln
Zentrum für LehrerInnenbildung
Albertus-Magnus-Platz
50923 Köln

Versicherung an Eides Statt

(Abgabe Abschlussarbeit)

Ich,

Vor- und Nachname:	Max Hartz	
Straße, Hausnr.:	Markusstraße, 48	
PLZ, Stadt:	50968	Köln
Matrikelnummer:	6062563	

versichere an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig und ohne die Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe.
Alle Stellen, die wörtlich oder sinngemäß aus veröffentlichten und nicht veröffentlichten Schriften entnommen wurden, sind als solche kenntlich gemacht.
Die Arbeit ist in gleicher oder ähnlicher Form oder auszugsweise im Rahmen einer anderen Prüfung noch nicht vorgelegt worden.
Falls meine Prüfer*in von mir zu Begutachtungszwecken zusätzlich zur elektronischen Fassung der Arbeit eine Druckfassung erhält, versichere ich, dass letztere vollständig mit der eingereichten elektronischen Fassung übereinstimmt.

Die Strafbarkeit einer falschen eidesstattlichen Versicherung ist mir bekannt, namentlich die Strafandrohung gemäß § 156 StGB mit bis zu drei Jahren Freiheitsstrafe oder Geldstrafe bei vorsätzlicher Begehung der Tat bzw. gemäß § 163 Abs. 1 StGB mit bis zu einem Jahr Freiheitsstrafe oder Geldstrafe bei fahrlässiger Begehung.

Köln, 19.09.2024	
Ort, Datum	Unterschrift

Inhalt

Abstract 1

1. Einleitung 2

2. Kenntnisstand 3

2.1 Grundlegende Chemie von Rhenium und Technetium 3

2.2 Cyclovoltammetrie im Allgemeinen 6

2.3 Vorausgegangene Arbeiten Cyclovoltammetrie 8

2.4 Vorausgegangene Arbeiten Elektrodeposition 10

3. Motivation 11

4. Experimentelles und Ergebnisse 13

4.1 Kalibrierung der Elektroden und Vergleich 13

4.2 Cyclovoltammetrische Messungen von Eisen 14

4.3 Cyclovoltammetrische Messungen von Rhenium und Eisen 16

4.4 Cyclovoltammetrische Messungen von Technetium 32

4.5 Cyclovoltammetrische Messungen von Technetium und Eisen 36

4.5.1 Mit Salpetersäure 36

4.5.2 Mit Schwefelsäure 39

4.6 Elektrodeposition von Technetium 42

4.6.1 Zellaufbau 42

4.6.2 Abscheidung von Technetium auf Kupfer 44

5. Zusammenfassung und Ausblick 49

5.1 Cyclovoltagramme 49

5.2 Elektrodeposition 51

6. Experimenteller Teil 53

7. Abbildungsverzeichnis 54

8. Literaturverzeichnis 57

Danksagung 58

Abstract

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war es, ein Gemisch aus Eisen(III)-Nitrat und Ammoniumpertechnetat auf seine elektrochemischen Eigenschaften in einer wässrigen Lösung zu untersuchen. Dafür wurden Cyclovoltagramme bei verschiedenen Parametern aufgenommen. Die verwendete Konzentration, die Scanrate (mV/s), der Scanbereich und der pH-Wert wurden variiert.

Es konnten erfolgreich Cyclovoltagramme von Technetium vermessen werden. Hierfür wurde ein Potential von -0,1 V bis 0,5 V beziehungsweise bis zu 1 V genutzt. Für die Durchführung wurden Scanraten von 50 mV/s, 100 mV/s und 200 mV/s verwendet. Die Oxidation des Technetiums findet bei einer Spannung von 0,14 V und die Reduktion bei -0,02 V statt.

Darüber hinaus wurden sowohl mit Schwefelsäure als auch mit Salpetersäure die elektrochemischen Eigenschaften von Technetium und Eisen untersucht. Hierfür wurde ein Potentialbereich von -0,1 V bis 1,5 V gewählt. Dies konnte erfolgreich mit Scanraten von 50 mV/s, 100 mV/s und 200 mV/s durchgeführt werden. Mit einer Potentialgrenze unterhalb von 1,5 V konnten die Oxidation und Reduktion der beiden Kationen nicht parallel dargestellt werden.

Des Weiteren wurden Elektrodepositionen aus einer schwefelsauren Ammoniumpertechnetlösung durchgeführt. Der Abscheidungszeitraum wurde auf eine maximal abgeschiedene Masse von Technetium bei minimaler Reaktionslaufzeit untersucht. Es wurde zudem untersucht, ob durch Kühlung der verwendeten Lösung und der Zelle oxidfreie Oberfläche erzielt werden kann.

Die Absenkung der Temperatur hemmte die entropische Bildung von Wasserstoff während des Elektrolyseprozesses. Dies führte zu einer signifikant glatteren Oberfläche des abgeschiedenen Technetiums. Es wurden bis zu 1220 µg Technetium in einer Sequenz auf einer 25 µm dicken Kupferfolie abgeschieden. Hierfür wurde eine Spannung von -0,85 V verwendet. Diese Menge an Technetium bildet eine 1,12 µm starke Schicht.

1. Einleitung

Rhenium (Re) und Technetium (Tc) sind, gemeinsam mit Mangan (Mn) und Bohrium (Bh), Elemente der siebten Nebengruppe des Periodensystems. Eine mögliche Entdeckung von Rhenium wurde erstmals 1871 vermutet und schließlich im Jahr 1925 bestätigt.[1] Das Element zählt zu den seltensten in der Natur vorkommenden und weist eine charakteristische silberne Färbung auf. Rhenium zeichnet sich durch seinen hohen Schmelzpunkt und seine außergewöhnliche Korrosionsbeständigkeit aus, weshalb es unter anderem in der Luft- und Raumfahrt sowie als Katalysator in der Erdölverarbeitung breite Anwendung findet.[2]

Aufgrund der Lanthanoidenkontraktion sind ähnliche Eigenschaften von Rhenium und Technetium zu erwarten. Wie vorausgegangene Arbeiten zeigen, gibt es dennoch zum Teil signifikante Unterschiede zwischen den beiden Homologen.[3],[4] Es bietet sich an Voruntersuchungen mit Rhenium durchzuführen, da die Handhabung nicht in einem Radioaktivlabor durchgeführt werden muss.

Technetium, erstmal synthetisiert im Jahr 1937, war das erste vom Menschen hergestellte Element.[5] Mittlerweile sind 30 Radionuklide des Metalls bekannt. Die vorliegende Arbeit konzentriert sich auf das Isotop ^{99}Tc, welches eine Halbwertszeit von $2{,}11*10^5$ Jahren besitzt.[6] Technetium kann auch in Spuren in der Natur in der Zerfallsreihe des Isotops ^{238}U gefunden werden. Technetium wird hauptsächlich in der Nuklearmedizin und der Radiopharmazie als ^{99m}Tc eingesetzt.

In der folgenden Arbeit werden cyclovoltammetrische Messungen einer Ammoniumpertechnetatlösung$_{(aq)}$ durchgeführt. Anschließend werden cyclovoltammetrische Messungen von Rhenium und Technetium durch die Zugabe von Eisen(III)nitrat erweitert. Dies erfolgt zu variierenden Potentialen und bei verschiedenen Scanraten. Abschließend werden die gewonnen Erkenntnisse genutzt, um Technetium mittels Elektrodeposition aus einer schwefelsauren Lösung in der Oxidationsstufe 0 darzustellen.

2. Kenntnisstand

2.1 Grundlegende Chemie von Rhenium und Technetium

Der Großteil des jährlich produzierten Technetiums entsteht bei neutroneninduzierten Spaltung von ^{235}U.[7] Wenn Technetium aus den Spaltprodukten abgetrennt wird, liegt es üblicherweise als Pertechnetat-Ion mit der Oxidationsstufe +VII vor. Ausgehend von dieser Oxidationsstufe ist es möglich neue Kristallstrukturen zu synthetisieren.[8]

Einen grundlegenden Überblick über die Elektrochemie von Rhenium und Technetium stellt *Boyd* in seiner Veröffentlichung aus dem Jahr 1959 dar.[9] Aufgrund ihres homologen Verhaltens liegen die Standardpotentiale von Rhenium und Technetium sowie die der Pertechnetat- und Perrhenat-Ionen dicht beieinander (siehe Abbildung 1). Sowohl ihre elektrochemische Aktivität als auch ihr Verhalten während einer Elektrodeposition sollten sich somit stark ähneln. Dies zeigt sich beispielsweise in den sehr ähnlichen Cyclovoltagrammen der Elemente (siehe Abbildung 2).

Abbildung 1: Ausgewählte Standardpotentiale von Mangan, Technetium und Rhenium im Vergleich. [6]

Mangan	E^0 [V]	Technetium	E^0 [V]	Rhenium	E^0 [V]
MnO_4^-/MnO_2	+1,679	TcO_4^-/TcO_2	+0,747	ReO_4^-/ReO_2	+0,510
MnO_4^-/Mn	+1,781	TcO_4^-/Tc	+0,477	ReO_4^-/Re	+0,368
MnO_2/Mn	+0,115	TcO_2/Tc	+0,281	ReO_2/Re	+0,251

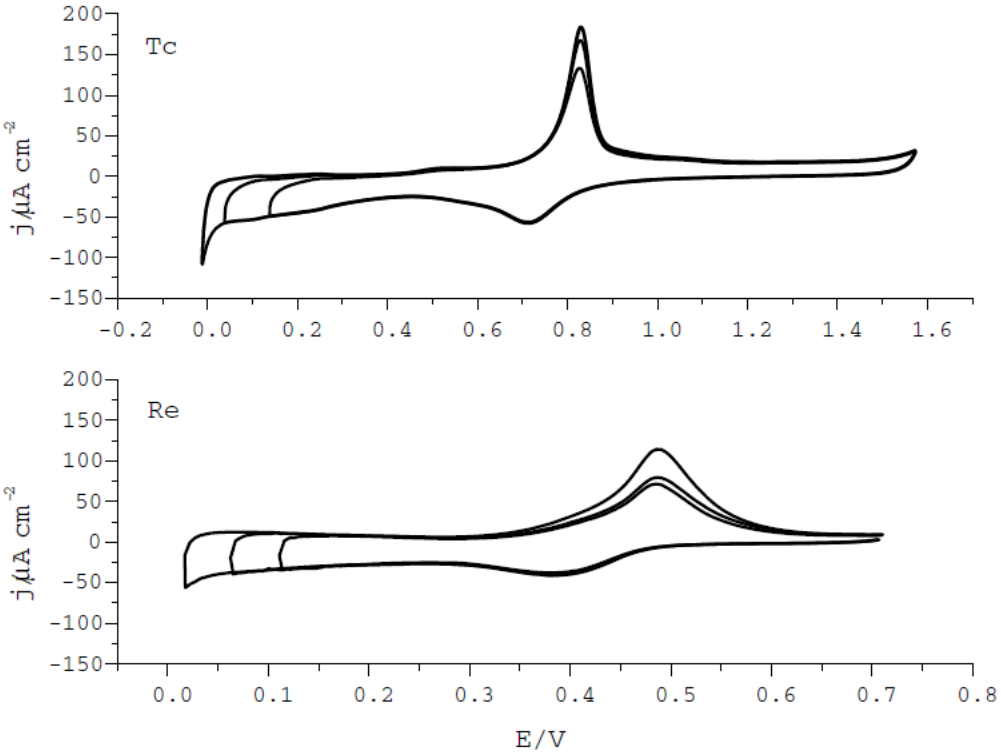

Abbildung 2: Cyclovoltagrammkurven von 1 mM $KReO_4$ und 1 mM $KTcO_4$ + 0,5 M H_2SO_4 bei 50 mV/s^{-1} und verschiedenen Scheitelpotentialen.[10]

Aus einer Pertechnetatlösung kann metallisches Technetium elektrolytisch abgeschieden werden. Dies wurde bereits von *Box* gezeigt.[11] Diese Methode wurde anschließend von *Voltz* und *Holt* aufgegriffen und erweitert.[12] Auch neuere Ansätze, wie der von *Ciorciaro* aus dem Jahr 2012 wurden beschrieben.[13]

Bei der Verwendung von Kupfer als Kathodenmaterial variieren die in der Literatur erwähnten Stromstärken von 25-30 mA/cm^2 [14] bis zu einem Wert von 1,3 A/cm^2 [9]. Grundsätzlich lassen sich einige Parameter wie Stromstärke, Kathodenmaterial, Dauer der Elektrolyse, pH-Wert und Zusammensetzung des Elektrolyten verändern, um die gewünschten Resultate zu erzielen. Das zentrale Problem besteht in der Vermeidung der Abscheidung von Tc(IV)-Oxid, TcO_2.

Box beobachtete eine maximale Abscheidung von 25 % der Technetiumionen in der Lösung. Bei einer höheren abgeschiedenen Masse störten oxidische Spezies den weiteren Abscheidungsprozess. Danach konnte keine weitere Elektrodeposition mehr durchgeführt werden.[11] Diese Beobachtung gilt jedoch nur für die spezifischen Parameter dieses Versuchsaufbaus, bei dem Technetium auf Kupfer abgeschieden wurde, und zwar unter Verwendung einer Ammoniumpertechnetat-Lösung und Schwefelsäure. Diese Beobachtung konnte bei der Verwendung von Ammoniumperrhenat nicht gemacht werden, was sich auf die unterschiedlichen Redoxpotentiale von Rhenium und Technetium zurückführen lässt.[15]

Diverse Parameter können die Abscheidung beeinflussen. So kann beispielsweise ein breites Spektrum an pH-Werten genutzt werden, um aus wässrigen Lösungen Abscheidungen auf verschiedenen Trägermaterialien durchzuführen.[16] Auch organische Lösungen können verwendet werden, um elektrochemische Vorgänge des Technetiums und seiner Oxidationsstufen zu analysieren.[17]

Cyclovoltammetrische Messungen mit Rhenium wurden unter anderem von *Vargas-Uscategui*, *Mosquera* und *Cifuentes* durchgeführt. Sie nutzten verschiedene Parameter und Anpassungen sowie eine rotierende Platinelektrode. Durch die daraus resultierende homogene Verteilung der Ionen im Elektrolyten konnte eine konstante Spannung gewährleistet werden.[18] Die katalytischen Eigenschaften des Rheniums werden aufgrund der Seltenheit des Metalls eher mit dünnen Schichten genutzt. Diese werden mittels Elektrodeposition erstellt und sind verunreinigt mit verschiedenen oxidischen Spezies.[19]

Laut *Mendez et al.* entsteht zunächst ReO_2 als Intermediat bevor eine anschließende Reduktion zu metallischem Rhenium erfolgt. Die verwendete Platinelektrode ist in der Lage Wasserstoff zu absorbieren. Dieser Prozess wirkt katalytische auf die Reduktion des Rheniums. Andere Edelmetalle wie Gold sind nicht in der Lage Wasserstoff zu absorbieren, können durch die Bildung von Hydriden Rhenium jedoch zu seiner metallischen Form reduzieren.[20] Des Weiteren kann sich metallisches Rhenium bei Potenzialen, die der Wasserstoffentwicklungsreaktion vorausgehen, an Elektrodenmaterialien ablagern, die keine Wasserstoffadsorption unterstützen. Dieser Prozess wird durch die Anwesenheit von Sulfatanionen (SO_4^{2-}) begünstigt.[21] Sulfatanionen können der Elektrolytlösung mittels Zugabe von Schwefelsäure zugeführt werden. Dieser Vorgang ermöglicht eine Steuerung und Anpassung des pH-Werts der Lösung, was entscheidend ist für die Effizienz der Elektrodeposition.[4]

Ein negativer Einfluss auf die Abscheidung hochreiner metallischer Schichten wäre eine Rückreaktion zu ReO_2 oder die Bildung von Spezies wie Re(III). Dies könnte durch die Bildung von elementarem Wasserstoff begünstigt werden.[15] Zusätzlich könnte die Bildung von Wasserstoff zu Unebenheiten in der abgeschiedenen Rheniumschicht führen und somit die Oberflächenstruktur negativ beeinflussen.[21]

Kernreaktionen an Technetium sind, abgesehen von $^{99}Tc(p,3n)^{97}Ru$ wenig erforscht. Für das Isotop ^{98}Molybdän lassen sich in der Datenbank JANIS über 1300 Datensätze finden.[22] Durch weitere Bestrahlungsversuche und die Möglichkeit Technetium der Oxidationsstufe 0 auf eine

Kupferfolie abzuscheiden, könnte diese Lücke zumindest teilweise geschlossen werden.[23] Eine Abscheidung von metallischem Technetium auf variierenden Metallfolien wäre ein geeignetes Targetmaterial für die Untersuchung der Wirkungsquerschnitte von ^{99}Technetium mit Protonen. Alpha-Teilchen oder schwereren Ionen.

2.2 Cyclovoltammetrie im Allgemeinen

Die Übertragung von Elektronen stellt einen essenziellen Bestandteil chemischer Reaktionen dar. Insbesondere für den Ablauf von Redoxreaktionen. Der spontane oder durch einen externen Strom erzwungene Elektronentransport bildet die Grundlage für zahlreiche bedeutende Anwendungen in der chemischen Industrie.

Ein gängiges Mittel zur Analyse solcher Prozesse ist die Cyclovoltammetrie. Der Name ergibt sich aus der Anlegung eines cyclisch variierenden Potentials.[24] Für diese Methode werden drei Elektroden mittels eines Potentiostaten gesteuert. Die Anlegung einer äußeren Spannung sorgt für einen Ionentransport innerhalb der elektrochemischen Zelle.

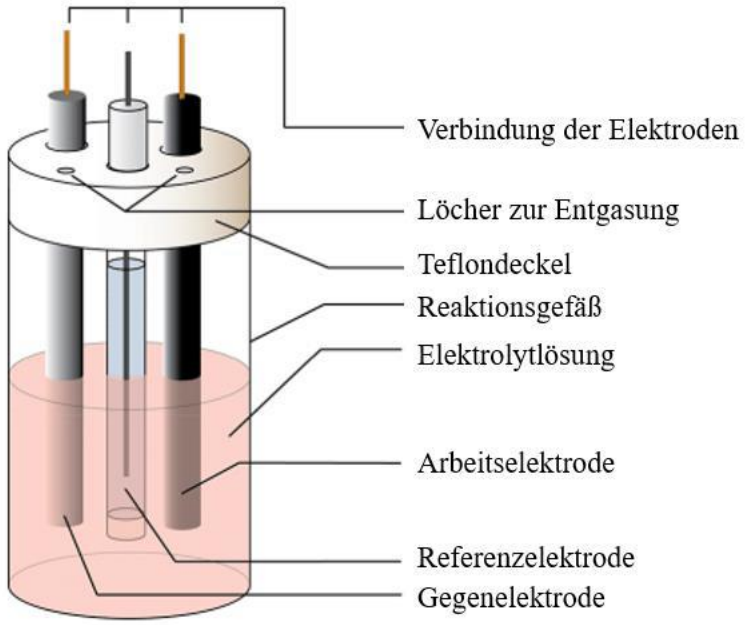

Abbildung 3: Schematische Darstellung einer elektrochemischen Zelle für Cyclovoltammetrie.[25]

Der Standardaufbau einer cyclovoltammetrischen Zelle ist in Abbildung 3 dargestellt. Die zu beobachtende Reaktion findet an der Arbeitselektrode statt. Dort werden die Elektronen aufgenommen oder abgeben. Damit es zu keinen unerwünschten Nebenreaktionen kommt, besteht die Arbeitselektrode aus einem inerten Material.

Als Referenzelektrode wird in diesem Aufbau eine Silber/Silberchlorid (Ag/AgCl) Elektrode verwendet. Diese wird durch ein poröses Material von der umliegenden Lösung separiert. Das an der Arbeitselektrode vorliegende Potential wird mit Hilfe der Referenzelektrode genau bestimmt. Die dritte Elektrode des verwendeten Aufbaus ist die Gegenelektrode. Durch sie wird der Stromkreis geschlossen. Die gemessene Stromstärke leitet sich aus dem Elektronenfluss zwischen Arbeits- und Gegenelektrode ab. Kommt es zu einer Oxidation an der Gegenelektrode findet eine Reduktion an der Arbeitselektrode statt. Zwischen der Arbeits- und der Referenzelektrode wird eine Spannung angelegt. Der Strom wird zwischen der Gegen- und der Arbeitselektrode gemessen.[26]

Bei einer cyclovoltammetrischen Messung wird die Arbeitsspannung cyclisch zwischen zwei festgelegten Extremwerten variiert. Auch die Scanrate, also die Änderung des Potenzials mit der Zeit, kann dabei variiert werden. Der Bereich der Messung ergibt sich aus der erwarteten Lage der Oxidations- und Reduktionsprozesse. Dieser wird durch das maximale Potential (V) beschrieben. Die Geschwindigkeit oder Scanrate beschreibt den Bereich der Voltzahl (V), der pro Sekunde gemessen wird.

Die elektrochemischen Prozesse an der Arbeitselektrode setzen sich bei einer vollständig ablaufenden Reaktion zusammen aus Oxidation und Reduktion. Das genutzte Potential wird variiert und der resultierende Strom, der durch die Zelle fließt, wird gemessen. Anschließend wird der gemessene Strom gegen das Elektrodenpotential aufgetragen, wodurch die typische Strom-Potential-Kurve entsteht.

Es können drei Arten von Reaktionstypen als cyclovoltammetrische Messung dargestellt werden. Die verschiedenen Arten sind durch ihre charakteristische Form der Voltagramme zu erkennen. Man unterscheidet zwischen einer reversiblen Reaktion (a), einer quasi-reversiblen Reaktion (b) und einer irreversiblen Reaktion (c) (siehe Abbildung 4).

Bei einer reversiblen Reaktion liegt eine genau definierte Potentialdifferenz vor. Die Elektronentransferkinetik und die gemessenen Ergebnisse sollten, unabhängig von der Anzahl der Messungen, reproduzierbar sein. Des Weiteren sollte die Intensität oder die gemessene Stromstärke bei Oxidation und Reduktion vergleichbar sein. Oxidations- und Reduktionspeak sollten in etwa 57/z mV auseinanderliegen.[27]

Ein quasi-reversibles Cyclovoltagramm zeichnet sich durch einen ungleichmäßigen Kurvenverlauf aus. Der Elektronentransfer findet bei niedrigeren Geschwindigkeiten statt,

woraus eine niedrigere gemessene Stromstärke (I) resultiert. Außerdem ist der Reduktionspeak häufig breiter und nicht symmetrisch im Verglich zu dem der Oxidation.

Bei einer irreversiblen Reaktion (c) kann keine ungestörte Elektronenaufnahme oder -abgabe beobachtet werden. Bei welchem der beiden Prozesse ist zunächst nicht klar. Dies führt zu einem unsymmetrischen Kurvenverlauf.[28] In dem Beispiel aus Abbildung 4 findet eine Oxidation, aber keine Reduktion statt.

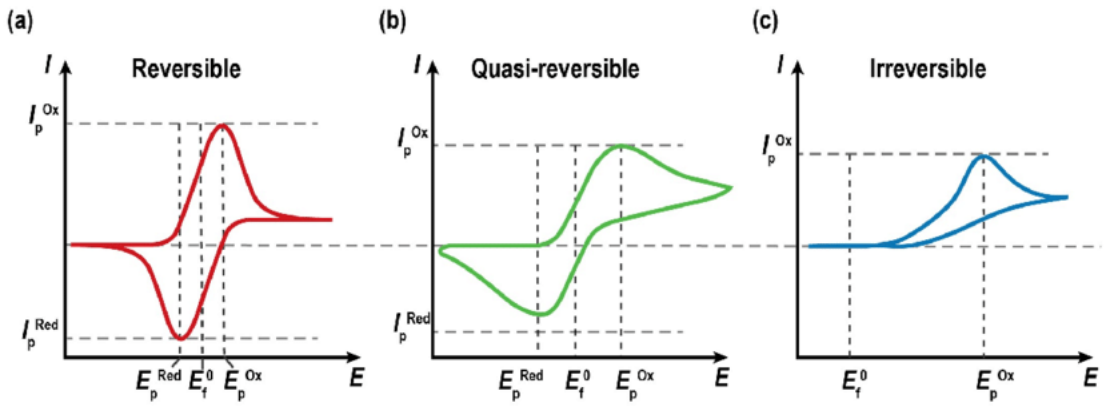

Abbildung 4: Cyclovoltagramme einer (a) reversiblen, (b) quasi-reversiblen und (c) irreversiblen Reaktion.[29]

2.3 Vorausgegangene Arbeiten Cyclovoltammetrie

Im Rahmen vorausgegangener Arbeiten in der Abteilung Nuklearchemie der Universität zu Köln wurden bereits Experimente zur elektrolytischen Abscheidung von Rhenium und Technetium als auch zu cyclovoltammetrischen Messungen der beiden Elemente durchgeführt. Zunächst führte *Edelmann* cyclovoltammetrische Messungen mit Rhenium unter verschiedenen Bedingungen durch (siehe Abbildung 5).[30]

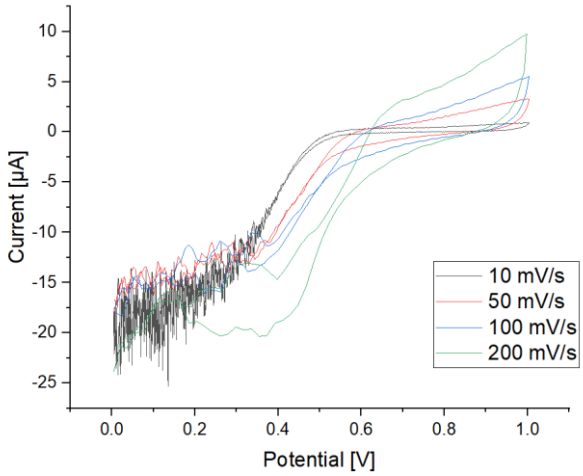

Abbildung 5: Cyclovoltagramme einer wässrigen NH_4ReO_4 -Lösung (0,1 mM) bei 10 mV/s 50 mV/s, 100 mV/s und 200 mV/s 1 V; angesäuert mit Salpetersäure.

Die dabei auftretenden Schwierigkeiten konnten nicht genauer definiert werden und wurden weiterführend in einem Experimentalmodul untersucht.[31] Nach einer erfolgreichen Etablierung des Systems, wurden weitere systematische Messungen mit Rhenium und mit Technetium bei geringeren Konzentrationen durchgeführt. Die Ergebnisse können Abbildung 6 entnommen werden. Sowohl Schwefelsäure als auch Salpetersäure wurden als Ansäuerungsmittel verwendet.

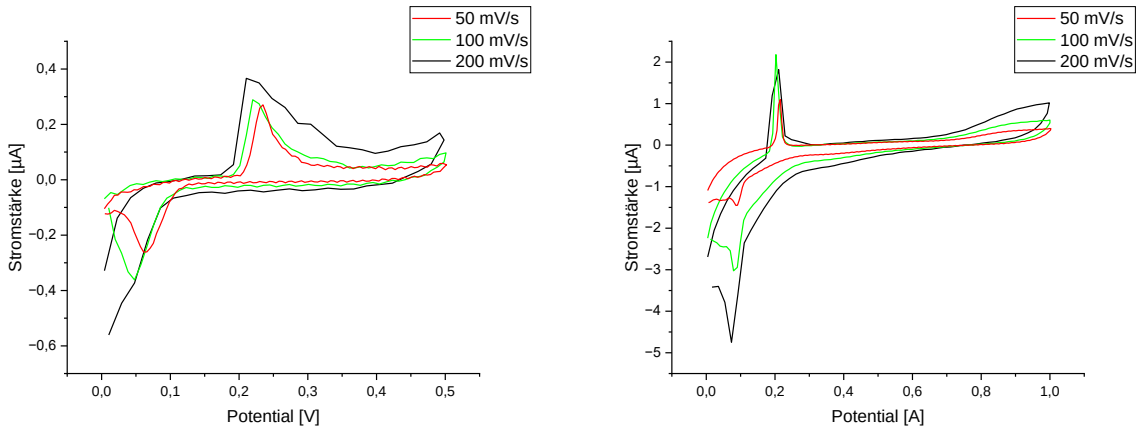

Abbildung 6: Cyclovoltagramme einer wässrigen NH_4TcO_4 -Lösung (1 mM) bei 50 mV/s, 100 mV/s und 200 mV/s bis 0,5 V (links) und 1 V (rechts).

Gegen Ende des Moduls tauchten erneut Schwierigkeiten auf, die den bereits bekannten ähnelten (siehe Abbildung 7). Die Reproduzierbarkeit einzelner Cyclovoltagramme war nicht gegeben. Das „spikey behaviour“ könnte auf eine Gasentwicklung hindeuten, die die Messung stört. Auch eine Verunreinigung der Elektroden wäre denkbar. Es könnten sich Fremdionen in der permeablen Membran der Referenzelektrode eingelagert haben.

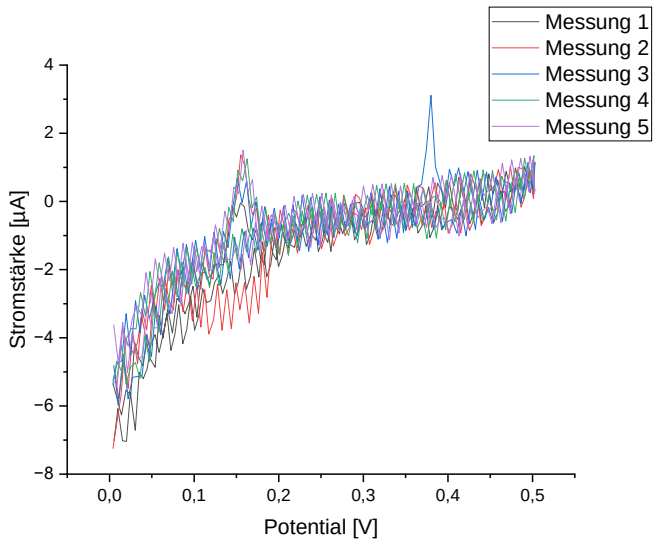

Abbildung 7: Cyclovoltagramm einer wässrigen NH_4TcO_4 -Lösung (1 mM) bei 50 mV/s angesäuert mit Schwefelsäure; "Spikey behaviour" sichtbar.

Die dabei festgestellten Schwierigkeiten sollen nun in der vorliegenden Arbeit durch weitere cyclovoltammetrische Messungen von Technetium und Rhenium genauer untersucht werden.

2.4 Vorausgegangene Arbeiten Elektrodeposition

Ein weiterer Teil dieser Arbeit stellt die Elektrodeposition von Technetium dar. Auch hierzu waren in der Arbeitsgruppe schon Vorversuche durchgeführt worden, allerdings mit einem einfachen Strom/Spannungsregler und ohne Verwendung einer Referenzelektrode. Sowohl die Größe der Abscheidefläche, die Kathodenmaterialien und der Aufbau der verwendeten Zellen wurde hierfür variiert. So wurde Technetium bereits auf Aluminium, Kupfer, Gold und Graphit abgeschieden (siehe Abbildung 8).[3], [32]

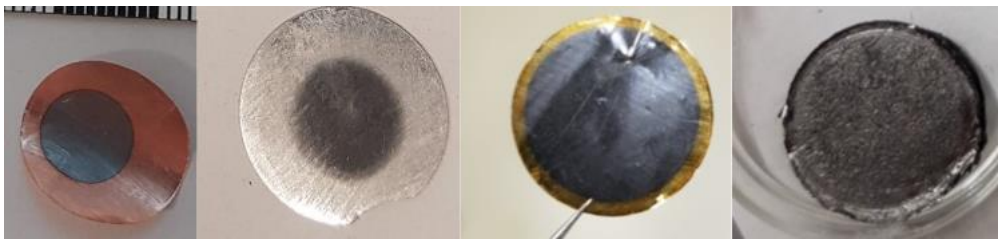

Abbildung 8: Abgeschiedenes Technetium auf Kupfer, Aluminium, Gold und Graphit.[3], [32]

Im Bereich der Elektrodeposition wurde auf die Ergebnisse von *Ortiz* aufgebaut.[32] Dieser führte die Elektrodeposition in verschiedenen Zellen durch. Eine gravimetrische Überprüfung der abgeschiedenen Masse erfolgte via LSC.

3. Motivation

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sollen verschiedene cyclovoltammetrische Messungen im neutralen und sauren Milieu durchgeführt werden. Hierbei sollen zunächst die Konzentrationen von Ammoniumperrhenat und Eisen(III)-nitrat als auch die elektrochemischen Parameter, die pH-Werte der Lösungen und die Art der eingesetzten Säure variiert werden. Die Versuche im Bereich der Potentialanalyse bauen auf den bisherigen Arbeiten von *Edelmann* auf.[30]

Die Aufzeichnung von Cyclovoltagrammen eines Gemisches aus Ammoniumperrhenat und Eisen(III)-Nitrat könnten das Potential eines vielschichtigen Erkenntnisgewinns bieten. Die verschiedenen Parameter der durchgeführten Reaktionen und Konzentrationen beeinflussen möglicherweise die elektrochemischen Eigenschaften der Kationen. Zudem sollen Redoxprozesse von Technetium in Gegenwart von Eisen erforscht werden, um eine Grundlage zur Synthese von Eisenpertechnetaten und -perrhenaten in definierten Oxidationsstufen zu schaffen. Hierfür soll ein systematischer Vergleich der Potentiale der Pertechnetate und Perrhenate durchgeführt werden.

Bisher sind gemäß *Strub* lediglich $Fe(II)(TcO_4)_2$ und $Fe(III)(ReO_4)_3$ bekannt.[8] Diese Untersuchungen wären auch für die Synthese weiterer Pertechnetate und Perrhenate von Interesse, bei denen das Kation in unterschiedlichen Oxidationsstufen vorliegen könnte. In wässrigen Lösungen wären beispielsweise Cu(I)/Cu(II), Cr(II)/Cr(III), Eu(II)/Eu(III) oder Sm(II)/Sm(III) denkbar.

Des Weiterem ist die Elektrolyse ein Verfahren, welches genutzt werden kann, um Technetium in der Oxidationsstufe 0 zurückzugewinnen. Dabei sollten Parameter wie Konzentrationen, pH-Werte und Mengen der vorliegenden Lösungen nur eine untergeordnete Rolle spielen.

Die Abscheidung von Technetium auf Kupfer bietet eine Möglichkeit, Bestrahlungsexperimente durchzuführen, die zur Untersuchung der Wirkungsquerschnitte verschiedener Kernreaktionen in der Kernphysik beitragen könnten. Beispielsweise sind in der JANIS-Datenbank über 1300 Datensätze für protoneninduzierte Reaktionen von ^{98}Molybdän verzeichnet, wohingegen für ^{99}Technetium nur 125 Datensätze verfügbar sind. Die Anzahl der Datensätze für Alphateilchenreaktionen mit Technetium ist noch geringer, was auf erhebliche Wissenslücken in diesem Forschungsbereich hinweist. Das Ziel ist die Optimierung der Abscheidung von metallischem Technetium auf Metallfolien zur Verwendung als Bestrahlungstargets. Da die Morphologie von TcO_2 sich als ungeeignet für Bestrahlungszwecke erweist, soll die abgeschiedene Schicht Technetium möglichst oxidfrei sein. Zudem lässt sich

die abgeschiedene Masse von Technetium präziser bestimmen, wenn es in reiner metallischer Form vorliegt.

Des Weiteren könnte elementares Technetium als alternatives Ausgangsmaterial für grundlegende chemische Studien verwendet werden. Bisher wird häufig Technetium in der Oxidationsstufe +VII verwendet, beispielsweise in der Synthese neuer Verbindungen. Diese könnten ebenfalls für neue Kristallstrukturen genutzt werden. Ein möglicher Recyclingprozesse aus anfallenden Lösungen wäre mittels Elektrodeposition darstellbar.

4. Experimentelles und Ergebnisse

4.1 Kalibrierung der Elektroden und Vergleich

Das vorausgegangene Experimentalmodul endete mit nicht reproduzierbaren Messungen, die von den vorherigen Ergebnissen abwichen. Zur Überprüfung der grundsätzlichen Funktion der Elektroden wurden diese erneut gereinigt. Hierfür wurde die Arbeitselektrode in einem Wasserbad auf 70 °C erhitzt und anschließend für 48 Stunden gewässert, um etwaige Verunreinigungen aus der separierenden Schicht auszuschwemmen. Anschließend wurde die Elektrode mit einer 3 M Kaliumchlorid-Lösung nach Angaben des Herstellers *Ossila* befüllt.

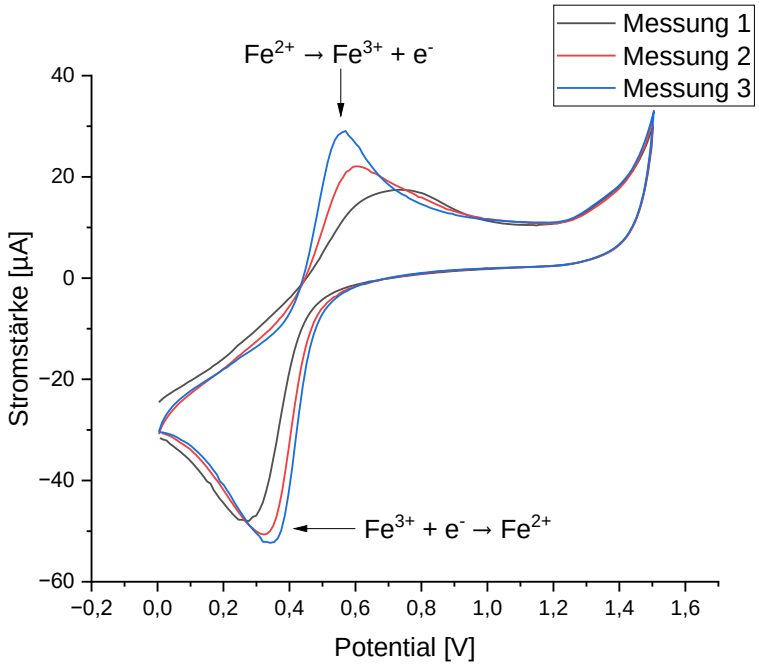

Abbildung 9: Cyclovoltagramm einer wässrigen $Fe(NO_3)_3$- Lösung und NH_4ReO_4-Lösung (10 mM) bei 100 mV/s.

Da eine weitere Verunreinigung auf den Elektroden nicht komplett ausgeschlossen werden konnte, wurden Messungen mit bisher ungenutzten Elektroden durchgeführt und die Ergebnisse verglichen. Es zeigte sich, dass die bereits genutzten Elektroden voll funktionsfähig waren, den Ergebnissen vorausgegangener Arbeiten entsprachen und somit für weitere Messungen genutzt werden konnten (siehe Abbildung 9).

Da nur eine Oxidation beziehungsweise Reduktion beobachtet werden konnte, trotz zwei potentiell elektrochemisch aktiven Spezies, wird die weitere Reaktion vermutlich überlagert. Verglichen mit den kommenden Versuchen handelt es sich in Abbildung 9 vermutlich um die Oxidation und Reduktion von Eisen. Die Oxidation lag bei 0,60 V und die Reduktion bei

0,32 V. Daraus ergibt sich ein Standardpotential von 0,46 V. Dieses weicht um etwa 0,31 V vom in der Literatur angegebenen Standardpotential des Eisens von 0,771 V ab.[33]

4.2 Cyclovoltammetrische Messungen von Eisen

Ein Ziel dieser Arbeit ist es ein Gemisch von Eisen- und Technetiumkationen cyclovoltammetrisch zu vermessen. Da in vorausgegangenen Arbeiten wiederholt Schwierigkeiten mit der Reproduktion der Ergebnisse auftraten, wurden zunächst Vorversuche mit Eisen(III)-nitrat durchgeführt, um bei den Messungen keine Bestimmungen des Strahlenschutzes beachten zu müssen.

Für die ersten Messungen wurden 0,5 g Eisen(III)-nitrat in 5 ml destilliertem Wasser gelöst. Grundsätzlich sollte eine erhöhte Scanrate zu deutlicheren Ausschlägen im Bereich der Oxidation und Reduktion führen. Dies konnte jedoch bei einer Konzentration von 0,25 M und einem Scanbereich bis zu 1,0 V nicht beobachtet werden. Bei den gewählten Parametern konnte keine vollständige Reaktion beobachtet werden, da keine Oxidation im Scanbereich dargestellt wurde.

Im Folgenden wurde der Scanbereich auf 1,5 V erweitert, um einen möglichen Oxidationsprozess erfolgreich im Cyclovoltagramm darstellen zu können. Es wurde eine Messung bestehend aus drei Zyklen durchgeführt in der sowohl Oxidation als auch Reduktion zu erkennen sind.

Aus der Reduktion bei 0,32 V und der Oxidation bei 0,74 V ergibt sich ein Standardpotential für das beschriebene System gemessen mit einer Ag/AgCl-Referenzelektrode von 0,53 V (siehe Abbildung 10). Verglichen mit dem Literaturwert von 0,771 V stellt dies eine deutliche Abweichung von 0,24 V dar.[33] Dieser Umstand könnte auf unterschiedlich Versuchsaufbauten zurückzuführen sein. Hierfür kämen beispielsweise verschiedene Referenzelektroden in Frage. Im Vergleich zu den vorherigen Messungen fiel die Abweichung vom Standardpotential geringer aus und das System war in der Lage reproduzierbare Ergebnisse darzustellen.

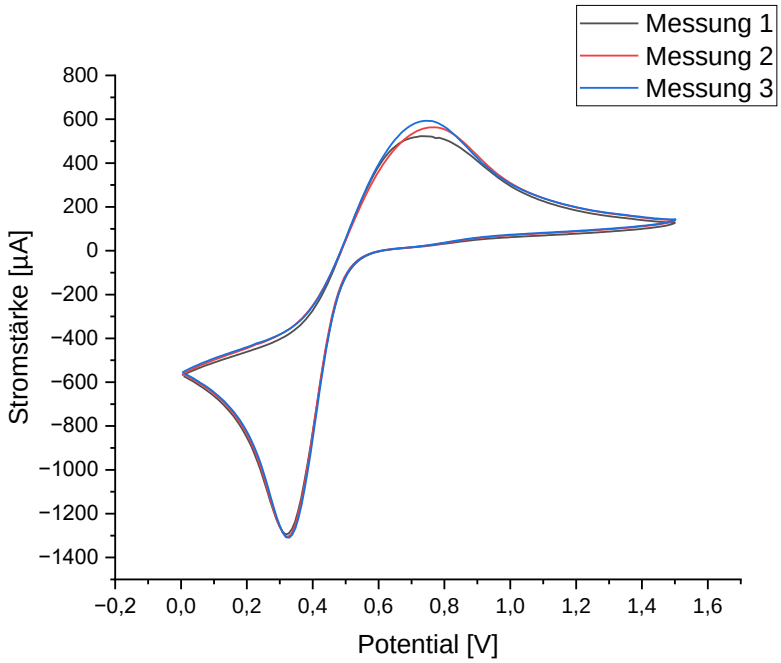

Abbildung 10: Cyclovoltagramm einer wässrigen $Fe(NO_3)_3$ -Lösung (0,25 M) bei 100 mV/s.

4.3 Cyclovoltammetrische Messungen von Rhenium und Eisen

Nach erfolgreicher Durchführung der initialen Messungen mit Eisen, wurde nun Rhenium als homologes Element zu Technetium in Kombination mit Eisen eingesetzt. Grundsätzlich sollten die Cyclovoltagramme Ähnlichkeit zu Abbildung 11 aufweisen.

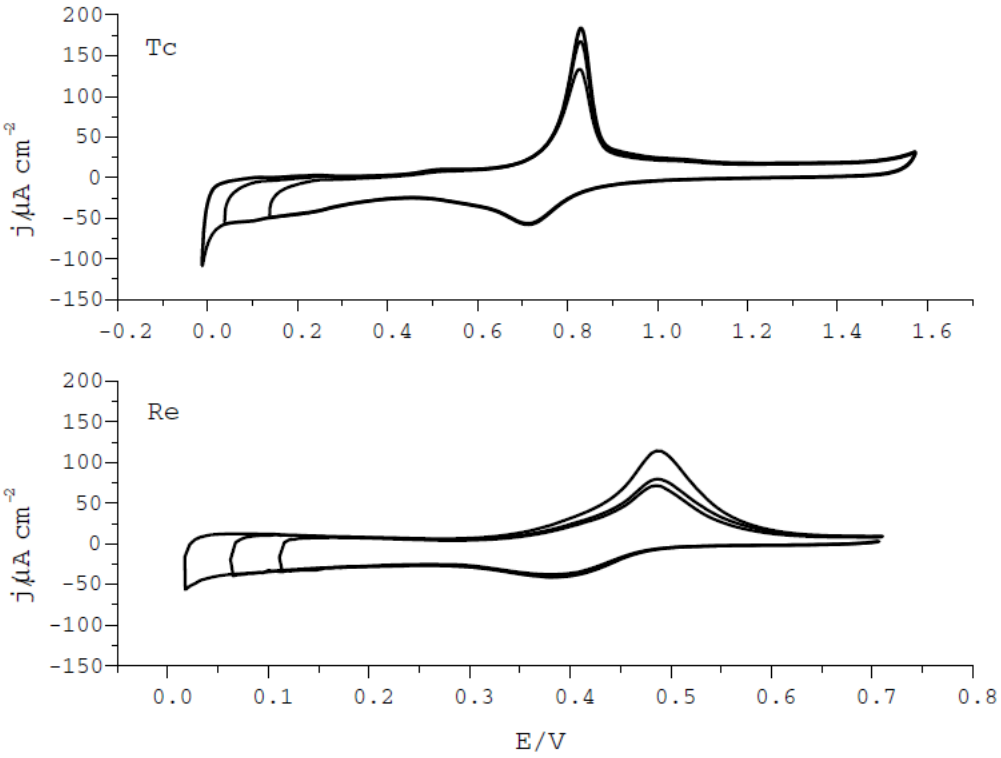

Abbildung 11: Cyclovoltagrammkurven von 1 mM KReO4 und 1 mM KTcO4 + 0,5 M H2SO4 bei 50 mV/s-1 und verschiedenen Scheitelpotentialen.[10]

Für die folgenden Messungen wurde eine Lösung bestehend aus Ammoniumperrhenat und Eisen(III)-nitrat hergestellt, wobei beide Komponenten in einer Konzentration von 0,25 mM vorlagen. Der Scanbereich der Messungen wurde jeweils um 0,5 V erhöht. Wie in Abbildung 12 ersichtlich, unterscheiden sich die Formen der einzelnen Cyclovoltagramme deutlich.

Bei der Messung bis 0,5 V ist keine Oxidation des Eisens sichtbar, während die Reduktion bereits erkennbar ist. Wird der Scanbereich nun erweitert, so fällt die Reduktion deutlicher aus, aber die Oxidation wird unterbrochen. Bei einer Messung bis 1,5 V sind Oxidation und Reduktion des Eisens komplett dargestellt. Die Maxima dieser Messung liegen bei 1 V und 0,3 V, was einem Standardpotential von 0,65 V entspricht und somit die geringste Differenz zu dem in der Literatur angegebenen Standardpotential darstellt.

In dieser Messung konnte keine elektrochemische Aktivität des gelösten Rheniums festgestellt werden, da weder Oxidations- noch Reduktionsprozesse beobachtet werden konnten. Frühere

Experimente mit ähnlicher Konzentration hatten eine Aktivität im Bereich von 0,1 bis 0,3 V gezeigt. Eine Reduzierung der Konzentrationen könnte dazu führen, dass die Oxidations- und Reduktionsprozesse des Rheniums nicht mehr von denen des Eisens überlagert werden.

Zusätzlich zum Oxidationspeak bei 1 V im Scanbereich von 1,5 V weist die Untersuchung eine weitere Oxidation bei etwa 0,57 V auf (siehe Abbildung 12). Diese ist jedoch weniger ausgeprägt und die dazugehörige Reduktion findet vermutlich ebenfalls bei 0,3 V statt. Diese Reaktion zeigt einen deutlich reversibleren Charakter, da der Abstand zwischen Oxidation und Reduktion wesentlich geringer ist. Insgesamt zeigt sich eine reversible Reaktion nur bei einem Scanbereich bis 1,5 V. Bei geringeren Potentialen zeigt sich keine Reversibilität, was Einfluss auf die Form des Cyclovoltagramms haben könnte.

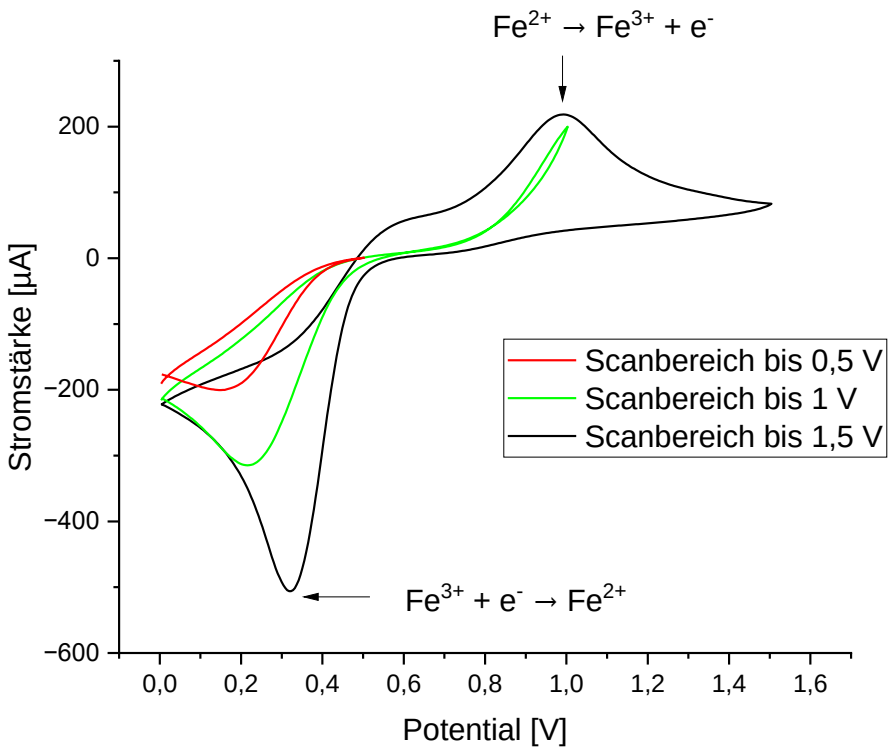

Abbildung 12: Cyclovoltagramm einer wässrigen $Fe(NO_3)_3$-Lösung und NH_4ReO_4-Lösung (25 mM) bei 50 mV/s und verschiedenen Scanbereichen.

Da bei einem Scanbereich von bis zu 1,5 V die Gesamtheit der elektrochemischen Prozesse dargestellt werden konnte, wurden in diesem Bereich weitere Messungen mit verschiedenen Scanraten durchgeführt (siehe Abbildung 13).

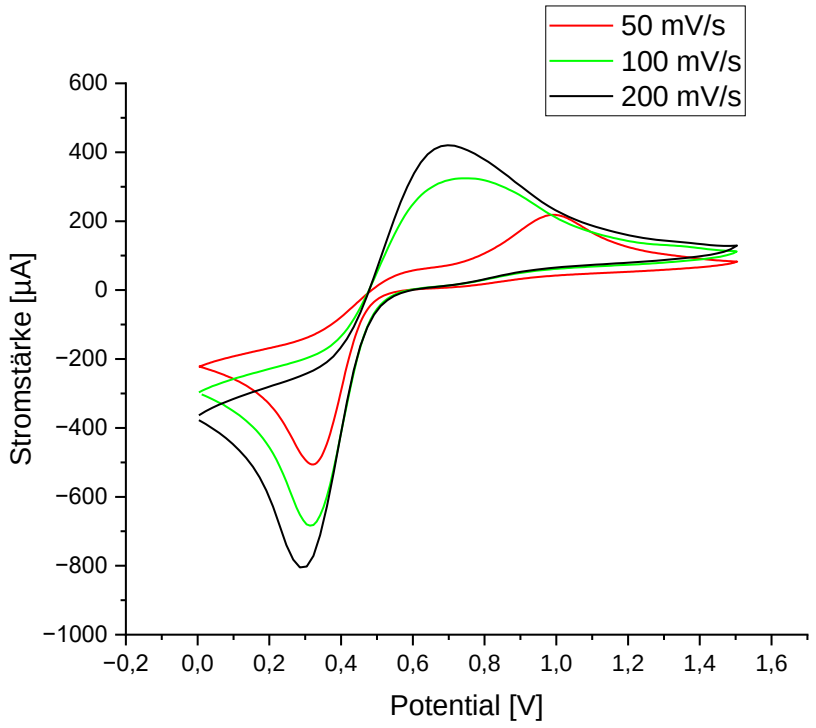

Abbildung 13: Cyclovoltagramm einer wässrigen $Fe(NO_3)_3$-Lösung und NH_4ReO_4-Lösung (25 mM) bei 50 mV/s, 100 mV/s und 200 mV/s.

Wie aus Abbildung 13 zu entnehmen ist, verhalten sich die Kurvenverläufe, bezogen auf ihre Intensität, wie in den vorherigen Messungen. Auch die Oxidations- und Reduktionsreaktionen sind identisch und aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht erneut aufgetragen.

Die höchste gemessene Stromstärke, sowohl im positiven als auch im negativen Bereich, wird bei der höchsten Scanrate gemessen. Bei 100 mV/s und bei 200 mV/s liegen die Hochpunkte in einem vergleichbaren Gebiet. So findet die Oxidation, gemessen mit einer Scanrate von 200 mV/s, bei 0,70 V und die Reduktion bei 0,29 V statt. Bei der niedrigsten Scanrate kann keine Oxidation in einem einstufigen Prozess beobachtet werden, was allerdings den gezeigten Messungen aus Abbildung 12 entspricht. Es scheint, als würde die Elektronenabgabe in zwei Schritten verlaufen. Ausgehend von einem zweistufigen Prozess lägen die Punkte der Oxidationen bei 0,57 V und 1,0 V. Durch eine höhere Scanrate und somit höhere Geschwindigkeit der Messung wäre es möglich, dass die beiden Prozesse in der Darstellung als simultane Elektronenübertragung dargestellt werden.

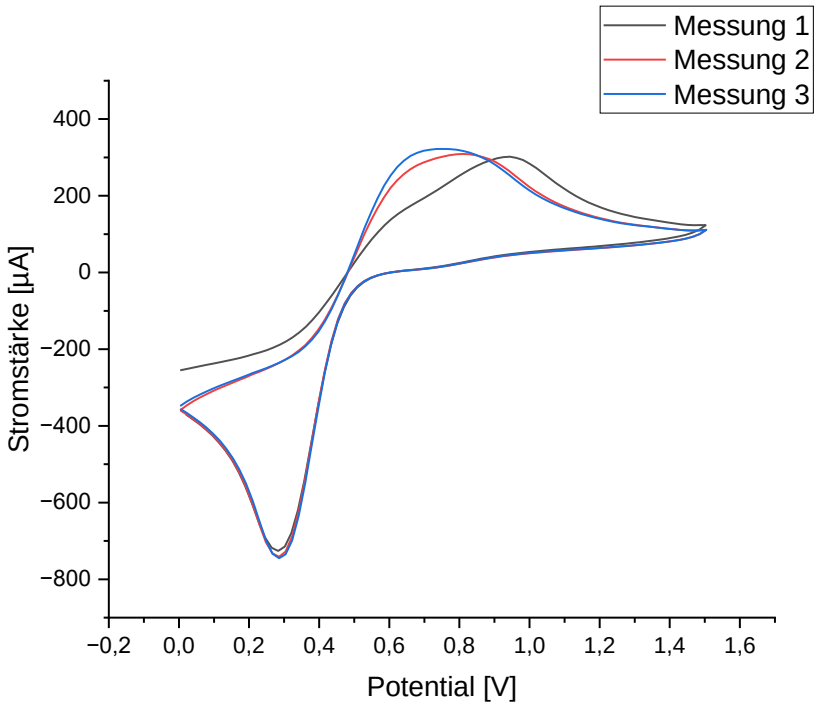

Abbildung 14: Cyclovoltagramm einer wässrigen $Fe(NO_3)_3$-Lösung (25 mM) und NH_4ReO_4-Lösung (30 mM) bei 200 mV/s.

Aufgrund der bisher fehlenden Nachweise von Rhenium in den Messungen wurde die Konzentration des zugesetzten Ammoniumperrhenats erhöht. Die Eisenionenkonzentration wurde konstant bei 25 mM gehalten, während die Rheniumkonzentration auf 30 mM angehoben wurde. Jede Messung bestand aus drei Zyklen, wobei der erste Zyklus häufig vom folgenden abwich. Die Maxima der Messungen entsprachen den zuvor erzielten Ergebnissen.

Sowohl die Oxidation als auch die Reduktion des Rheniums waren weiterhin nicht nachweisbar (siehe Abbildung 14). Die Elektronen sollten im Bereich von bis zu 0,5 V übertragen werden, wie es bereits in vorherigen Experimenten beobachtet wurde.

Da Rhenium weiterhin nicht durch eine elektrochemische Reaktion detektierbar war, wurde die Konzentration weiter erhöht. Für die folgende Messung blieb die Konzentration des Eisens konstant bei 25 mM und die des Rheniums wurde auf 40 mM erhöht. Sowohl die Oxidation als auch die Reduktion des Eisens blieben konstant, wobei weiterhin kein Elektronenübertragung unterhalb von 0,5 V gemessen werden konnte (siehe Abbildung 15).

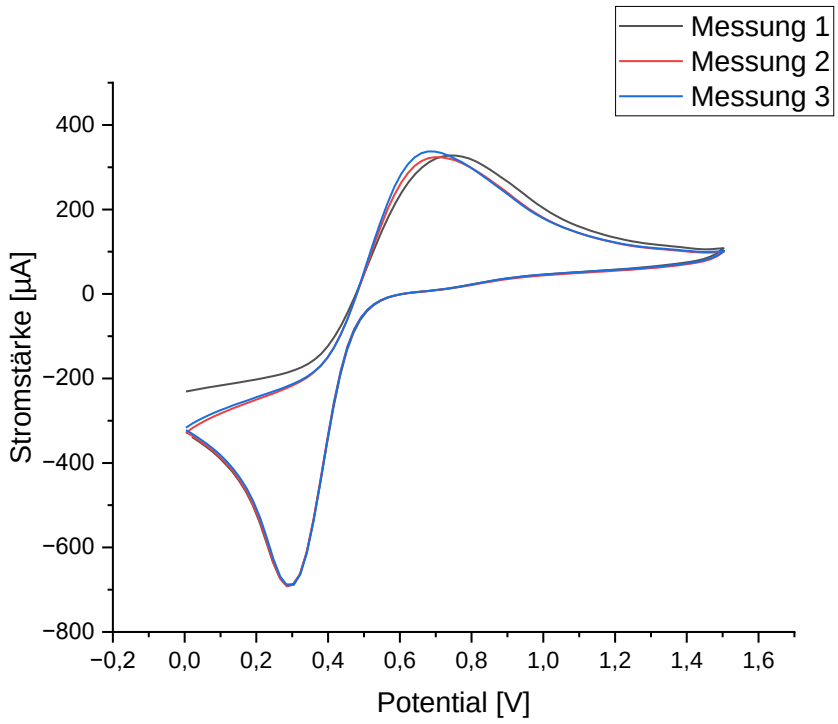

Abbildung 15: Cyclovoltagramm einer wässrigen $Fe(NO_3)_3$-Lösung (25 mM) und NH_4ReO_4-Lösung (40 mM) bei 200 mV/s.

Da in vorherigen Versuchen als auch in der Literatur angesäuerte Lösungen verwendet wurden, um Cyclovoltagramm zu vermessen, wurde Schwefelsäure (98%) bis zu einem pH-Wert von 1 hinzugegeben.[4] Dies könnte die Bildung der elektrochemischen Doppelschicht fördern und so die Reaktivität des Rheniums begünstigen.

Wie in Abbildung 16 ersichtlich ist, konnte weiterhin keine elektrochemische Aktivität von Rhenium detektiert werden. Auf die bereits mehrfach vermessenen elektrochemischen Eigenschaften hat die Verringerung des pH-Wertes nur einen untergeordneten Einfluss. Die Oxidation läuft ohne Schwefelsäure mit leicht erhöhter Geschwindigkeit ab, da die gemessenen Stromwerte erhöht sind. Die Reduktion hingegen verläuft mit Schwelsäure schneller, so dass insgesamt keine signifikante Geschwindigkeitsänderung durch eine Veränderung des pH-Wertes beobachtet werden kann.

Die Verringerung des pH-Wertes sorgt jedoch dafür, dass Oxidation und Reduktion des Eisens näher beieinander liegen. Das Standardpotential ohne Schwefelsäure liegt etwa bei 0,5 V und die Maxima bei 0,3 V und 0,7 V. Mit Schwelsäure liegen die Maxima bei 0,64 V und 0,4 V. daraus ergibt sich ein Standardpotential von 0,52 V. Die Abweichung der Daten verhält sich konsistent zu den bereits durchgeführten Messungen. Die Differenz der Werte ist mit Schwefelsäure deutlich geringer, was für eine erhöhte Reversibilität der Reaktion spricht.

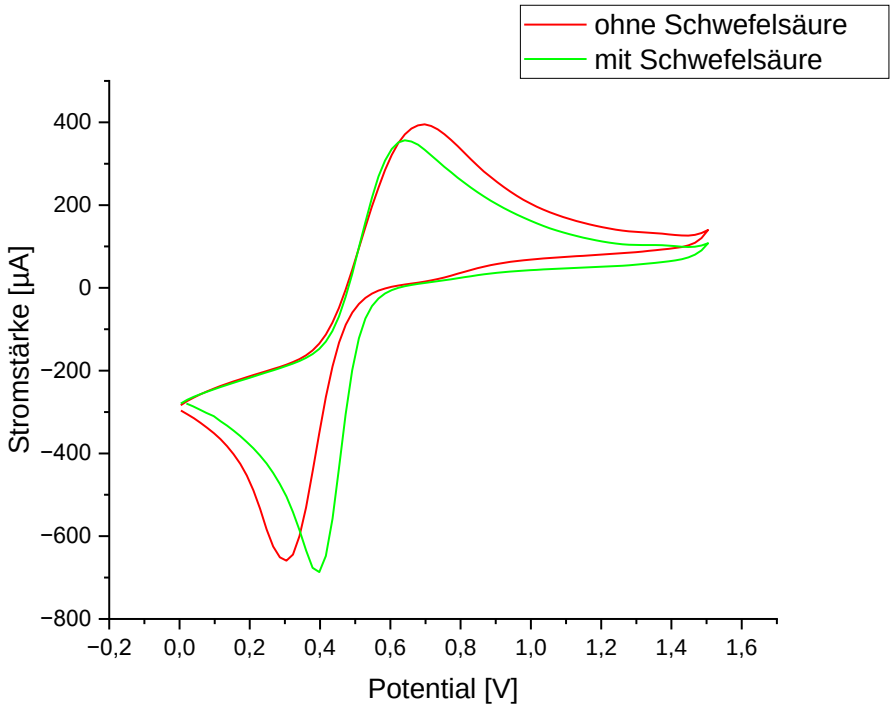

Abbildung 16: Cyclovoltagramm einer wässrigen $Fe(NO_3)_3$-Lösung (25 mM) und NH_4ReO_4-Lösung (40 mM) bei 200 mV/s mit und ohne Schwefelsäure.

Im weiteren Verlauf der Messreihe wurde die Konzentration an Rhenium weiter systematisch erhöht. So wurden weitere Messungen bei 50 mM und 60 mM durchgeführt. Auch eine deutlich erhöhte Konzentration an Ammoniumperrhenat führte zu keiner Detektion des elektrochemischen Verhaltens von Rhenium. Um mögliche Konkurrenzreaktionen des Eisens ausschließen zu können, wurde ein Scanbereich bis 0,5 V gewählt.

Da weiterhin keine elektrochemische Aktivität des Rheniums gemessen werden konnte, wurde der gesamte Aufbau in Hinblick auf mögliche Fehlerquellen geprüft. Ähnliche Schwierigkeiten der Detektion waren bereits bei *Edelmann* bekannt geworden, aber wurden im Rahmen eines Experimentalmoduls gelöst, ohne eine abschließende Ursache zu finden.

Nach Reinigung der Elektroden, Verwendung neuer Chemikalien und der erneuten Herstellung frischer Lösungen, konnte eine Oxidation, vermutlich des Rheniums, detektiert werden. Diese kann bei 0,2 V und die Reduktion bei etwa 0,03 V gemessen werden. Die grundsätzliche Form des Cyclovoltagramms unterscheidet sich von denen der vorausgegangenen Arbeiten. Dies könnte an einem zu niedrig gewählten Potential liegen, was eine Reversibilität der Reaktion verhindert. Im Folgenden wurde der Potentialbereich, wie in Abbildung 17 ersichtlich, auf 1 V vergrößert.

Der Bereich der Oxidation und Reduktion des Rheniums decken sich mit den bereits durchgeführten Messungen des Experimentalmoduls. Die Oxidation findet bei 0,2 V und die Reduktion bei einem Wert von 0,07 V statt (siehe Abbildung 17). Das Standardpotential beträgt demnach 0,135 V, was einer Abweichung von etwa 0,2 V im Vergleich zu den in der Literatur angegebenen Werten entspricht, ähnlich der Abweichungen vom Standardpotential des Eisens.

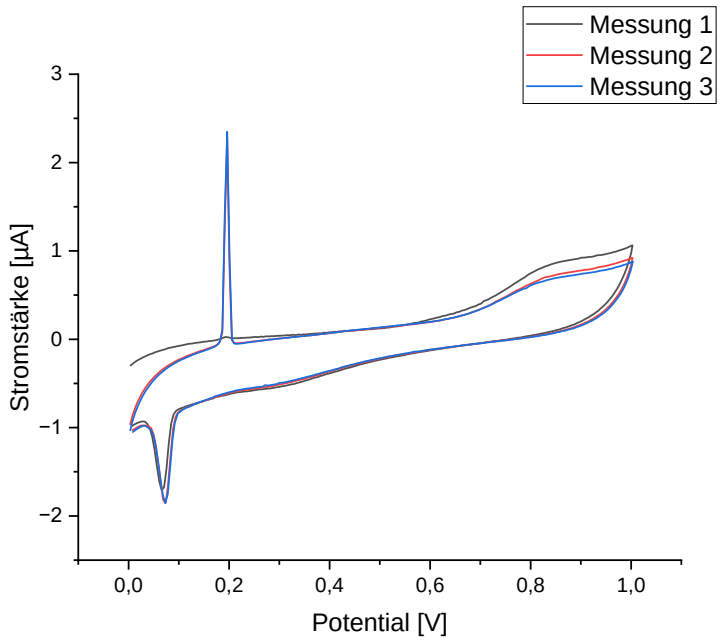

Abbildung 17: Cyclovoltagramm einer wässrigen NH_4ReO_4-Lösung (80 mM) bei 50 mV/s mit Schwefelsäure.

Da die Oxidation und Reduktion des Rheniums nun detektiert werden konnten, wurde anschließend erneut Eisen(III)-nitrat zu der Lösung hinzugegeben (siehe Abbildung 18). Hierfür wurde eine Konzentration von 25 mM verwendet. Es zeigt sich erneut, dass die verwendetet Scanrate von 50 mV/s den Oxidationsprozess verlängert oder dieser doppelstufig abläuft. Die Scanbereich von 0,5 V und 1 V zeigen nicht den gesamten Elektronenübertragungsprozess des Eisens, der nur bei einem Potential von bis zu 1,5 V beobachtet werden konnte.

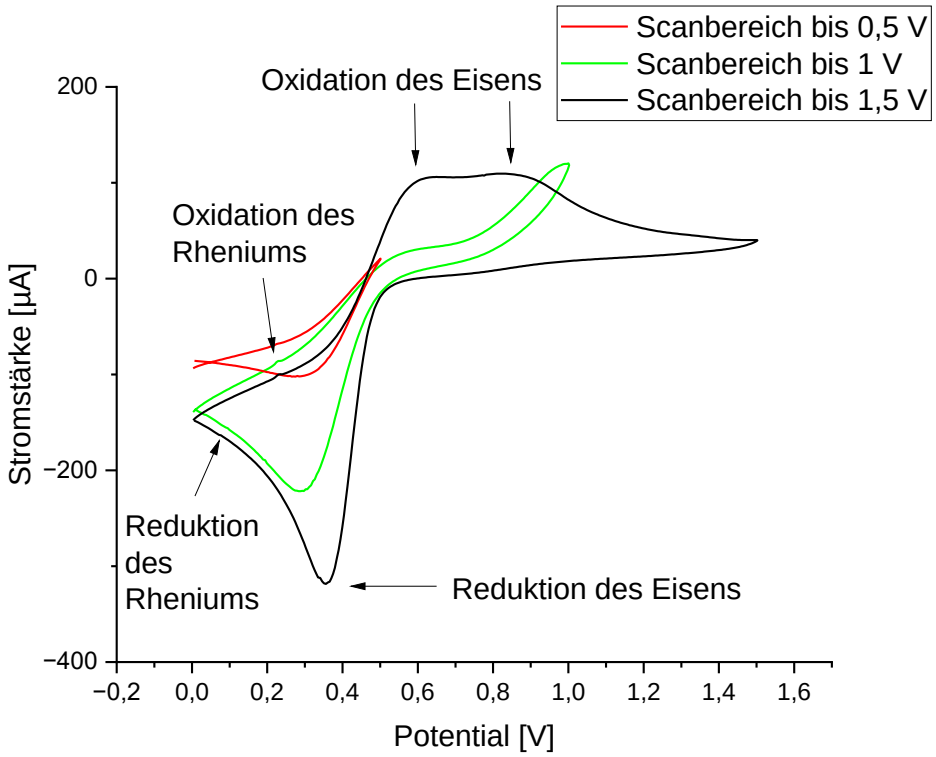

Abbildung 18: Cyclovoltagramm einer wässrigen $Fe(NO_3)_3$-Lösung (25 mM) und NH_4ReO_4-Lösung (80 mM) bei 50 mV/s und verschiedenen Scanbereichen.

Im Vergleich zu den bereits durchgeführten Messungen ist in Abbildung 18 erstmalig die Oxidation und Reduktion von sowohl Eisen als auch Rhenium zu beobachten. Die Oxidation des Eisens findet bei 0,6 V und 0,8 V statt. Die Reduktion hingegen bei 0,36 V. Dies ist vergleichbar zu den bereits durchgeführten Messungen (siehe beispielsweise Abbildung 14). Die schwachen, aber sichtbaren Maxima des Rheniums befinden sich für die Oxidation bei 0,23 V und für die Reduktion bei 0,08. Dies entspricht ebenfalls den bereits erhaltenen Ergebnissen beispielsweise dargestellt in Abbildung 17.

Aufgrund der Schwierigkeiten die Oxidation und Reduktion des Rheniums zu vermessen, wurde im Folgenden eine Messung aus dem vorherigen Experimentalmodul wiederholt. Hierfür wurde eine bereits angesetzt Ammoniumperrhenat-Lösung verwendet. Die Konzentration lag bei 1 mM. Auch im Scanbereich bis 0,5 V sollten sowohl Oxidation und Reduktion des Rheniums zu sehen sein. Es konnte jedoch nur die Oxidation beobachtet werden.

Zum Vergleich sind in Abbildung 19 die vorherigen Ergebnisse des Experimentalmoduls aufgetragen. Hier sind sowohl die Elektronenaufnahme als auch die Elektronenabgabe deutlich zu erkennen.

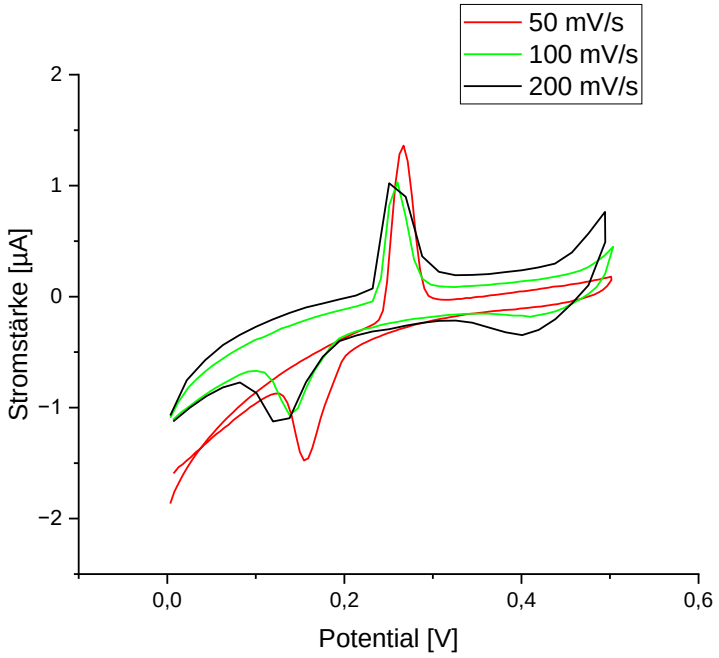

Abbildung 19: Cyclovoltagramm einer wässrigen NH_4ReO_4-Lösung (1 mM) bei 50 mV/s, 100 mV/s und 200 mV/s; bereits durchgeführt im vorherigen Experimentalmodul.[31]

Es wurden zusätzliche Experimente durchgeführt, um zu untersuchen, ob der detektierte Rückgang des Rheniums auf einen Messfehler zurückzuführen ist oder auf eine Veränderung der Lösung im Laufe der Zeit.

Nach Reinigung der Elektroden und erneuten Messungen mit einer Konzentration von 25 mM des eingesetzten Rheniums, war es möglich ein Ergebnis zu erzielen, welches den vorausgegangene ähnelte und somit keine Abweichung mehr darstellte. Die Elektronenübertragungen sind in Abbildung 20 deutlich zu erkennen. So liegt die Oxidation bei 0,17 V und die Reduktion 0,04 V.

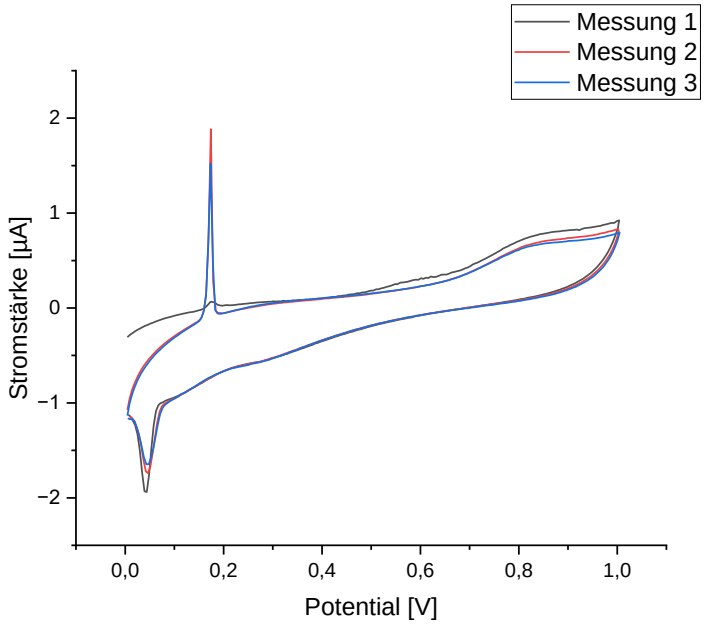

Abbildung 20: Cyclovoltagramm einer wässrigen NH_4ReO_4-Lösung (25 mM) bei 50 mV/s.

Da bei den bereits angesetzten Ammoniumperrhenat-Lösungen elektrochemische Reaktionen gemessen werden konnten, wurden diese im Folgenden mit Eisen(III)-Nitrat versetzt.

Bei einem Potential von 1,0 V liegen die Reduktion des Eisens bei 0,3 V und die Oxidation des Rheniums bei 0,27 V. Es handelt sich jedoch nicht um eine reversible Reaktion, da jeweils die Oxidation beziehungsweise Reduktion fehlt. Die schrittweise Erhöhung der Scanraten führt zu einer verstärkten Messung der Stromstärke. Zur Erfassung der gesamten Reaktion des Eisens wurde der Scanbereich auf einen Wert von bis zu 1,5 V erweitert. (siehe Abbildung 21).

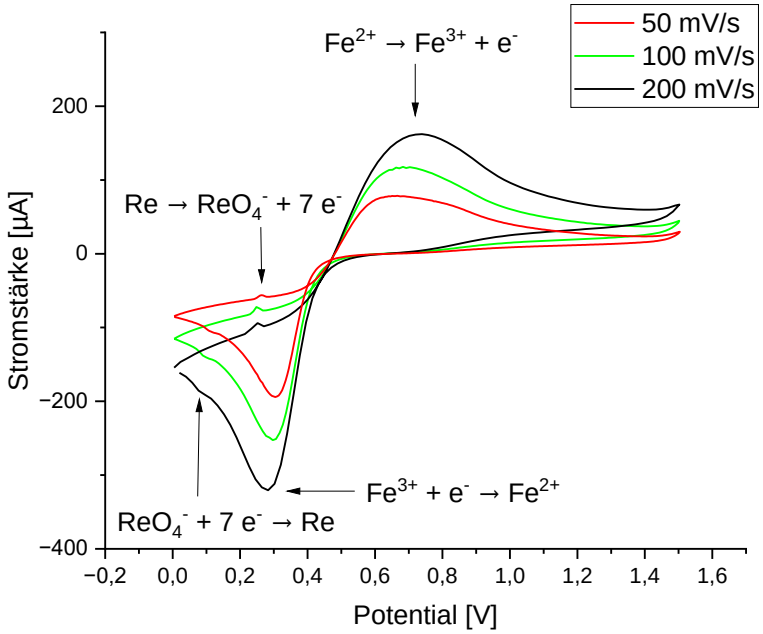

Abbildung 21: Cyclovoltagramm einer wässrigen $Fe(NO_3)_3$-Lösung und NH_4ReO_4-Lösung (50 mM) bei 50 mV/s, 100 mV/s und 200 mV/s.

Nach Anpassung des Scanbereichs und erneutem Ansetzen der Lösung mit einer Konzentration von 50 mM, konnten nun die Oxidation und Reduktion von Eisen und Rhenium in einem Cyclovoltagramm vermessen werden. Auch die Entwicklung der Stromstärke mit steigender Scanrate entspricht den Erwartungen und der Literatur.

Die Proben wurden nun mit Schwefelsäure bis zu einem pH-Wert von 1 versetzt und unter verschiedenen Potenzialen vermessen, wie in Abbildung 22 dargestellt. Im Vergleich zu Abbildung 21 erschwert die Verringerung des pH-Wertes die Detektion von Rhenium. Des

Weiteren ist bei einem Potenzial von 1,5 V keine eindeutige Oxidation des Eisens erkennbar, was möglicherweise auf eine doppelte Elektronenabgabe hindeutet.

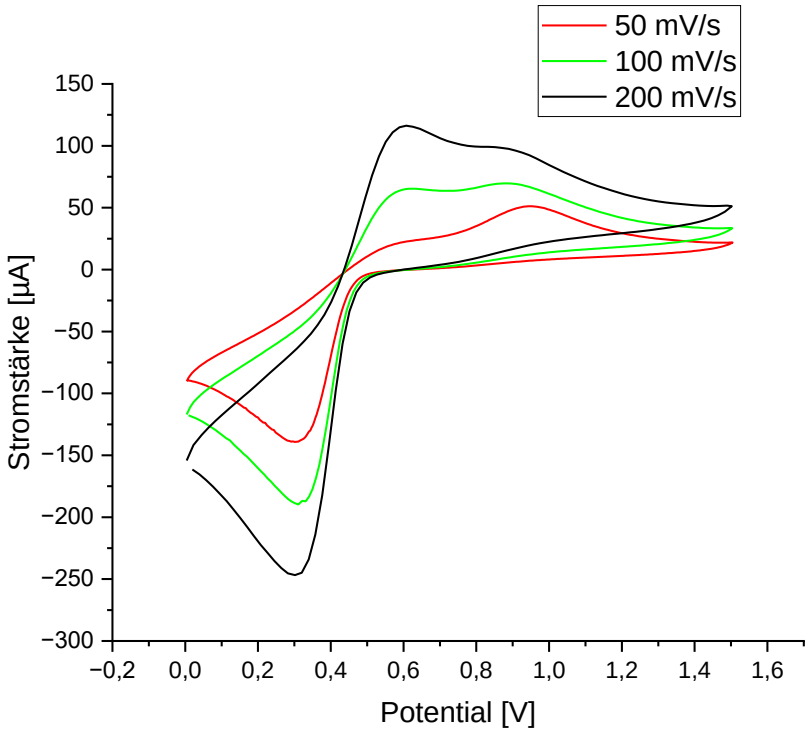

Abbildung 22 Messung: Cyclovoltagramme einer wässrigen $Fe(NO_3)_3$-Lösung und NH_4ReO_4-Lösung (50 mM) bei 50 mV/s, 100 mV/s und 200 mV/s bis 1,5 V; angesäuert mit Schwefelsäure.

Aufgrund der Durchführung der folgenden Messungen des Technetium-Eisen-Gemisches bei niedrigeren Konzentrationen wurde die Konzentration der Lösung systematisch weiter reduziert. Im Vergleich dazu ist die jeweils identische Messung mit Schwelsäure als Ansäuerungsmittel dargestellt. Dadurch sollen zusätzliche Erkenntnisse über das Verhalten der Ionen bei variierender Konzentration, unterschiedlichen Scanraten und variablen Scanbereichen gewonnen werden.

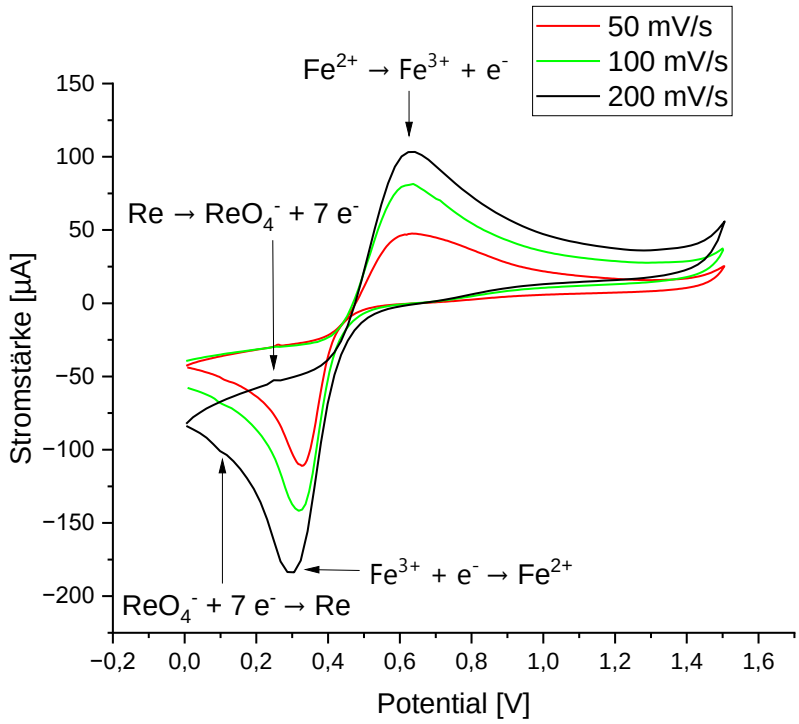

Abbildung 23: Cyclovoltagramme einer wässrigen $Fe(NO_3)_3$-Lösung und NH_4ReO_4-Lösung (25 mM) bei 50 mV/s, 100 mV/s und 200 mV/s und Potentialen von 0,5 V, 1 V und 1,5 V.

Zunächst wurde die Konzentration auf 25 mM verringert. Im Folgenden wurden Messungen bis 0,5 V, 1 V und 1,5 V durchgeführt. Wie schon bei den vorherigen Messungen ist die elektrochemische Aktivität des Rheniums nur bei einem Scanbereich bis 1,5 V zu erkennen (siehe Abbildung 23). Die komplette Oxidation und Reduktion der Kationen ist nur in diesem Scanbereich zu erkennen, obwohl die Oxidation des Eisens unterhalb eines Wertes von 1 V liegt. Trotzdem scheint ein erweiterter Bereich benötigt zu werden, um die Gesamtheit der Reaktion darzustellen. Dies erklärt auch die verschiedenen Formen der jeweiligen Cyclovoltagramme. Durch unterschiedliche Scanraten verändert sich die Form jedoch nur im erwarteten Ausmaß.

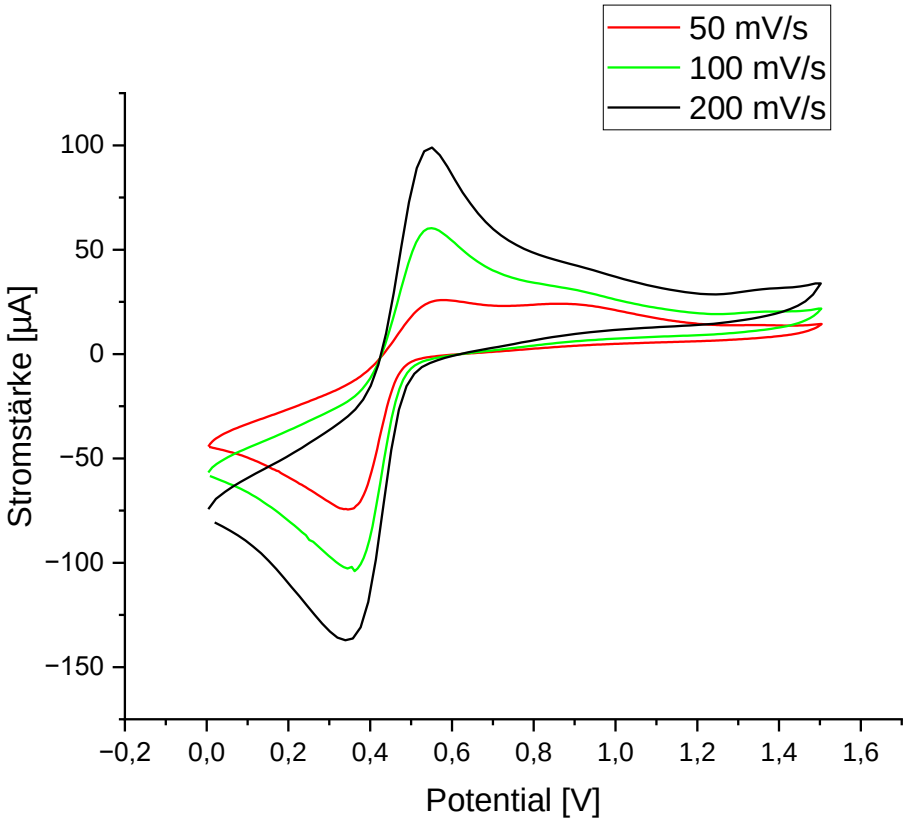

Abbildung 24: Cyclovoltagramme einer wässrigen $Fe(NO_3)_3$-Lösung und NH_4ReO_4-Lösung (25 mM) bei 50 mV/s, 100 mV/s und 200 mV/s und Potentialen bis 1,5 V; angesäuert mit Schwefelsäure.

In Abbildung 24 ist die Messung bei einer Konzentration von 25 mM dargestellt. Bei einer Spannung von 1,5 V ist keine Reaktion des Rheniums festzustellen. Es scheint, dass die Reduktion des pH-Wertes die elektrochemischen Eigenschaften der Ionen beeinflusst und möglicherweise sogar unterdrückt. Die zuvor gut nachweisbare Reduktion des Eisens bei 0,5 V und 1 V ist im Vergleich zu den Messungen ohne Schwefelsäure nicht mehr nachweisbar. Wird der Scanbereich auf einen Wert von bis zu 1,5 V festgelegt, so unterscheiden sich die Ergebnisse deutlich weniger.

Im weiteren Verlauf der Verdünnungsreihe wurde eine Konzentration von 10 mM gewählt. Verglichen mit den Messungen der 2,5-fachen Konzentration unterscheiden sich die Ergebnisse kaum. Sowohl Oxidation als auch Reduktion von Eisen und Rhenium sind bei einem maximalen Potential von 1,5 V zu erkennen. Bei niedrigeren Potentialen ist nicht die Gesamtheit der Reaktion zu erkennen, obwohl Oxidation und Reduktion bereits in einem Bereich unter 1 V stattfinden.

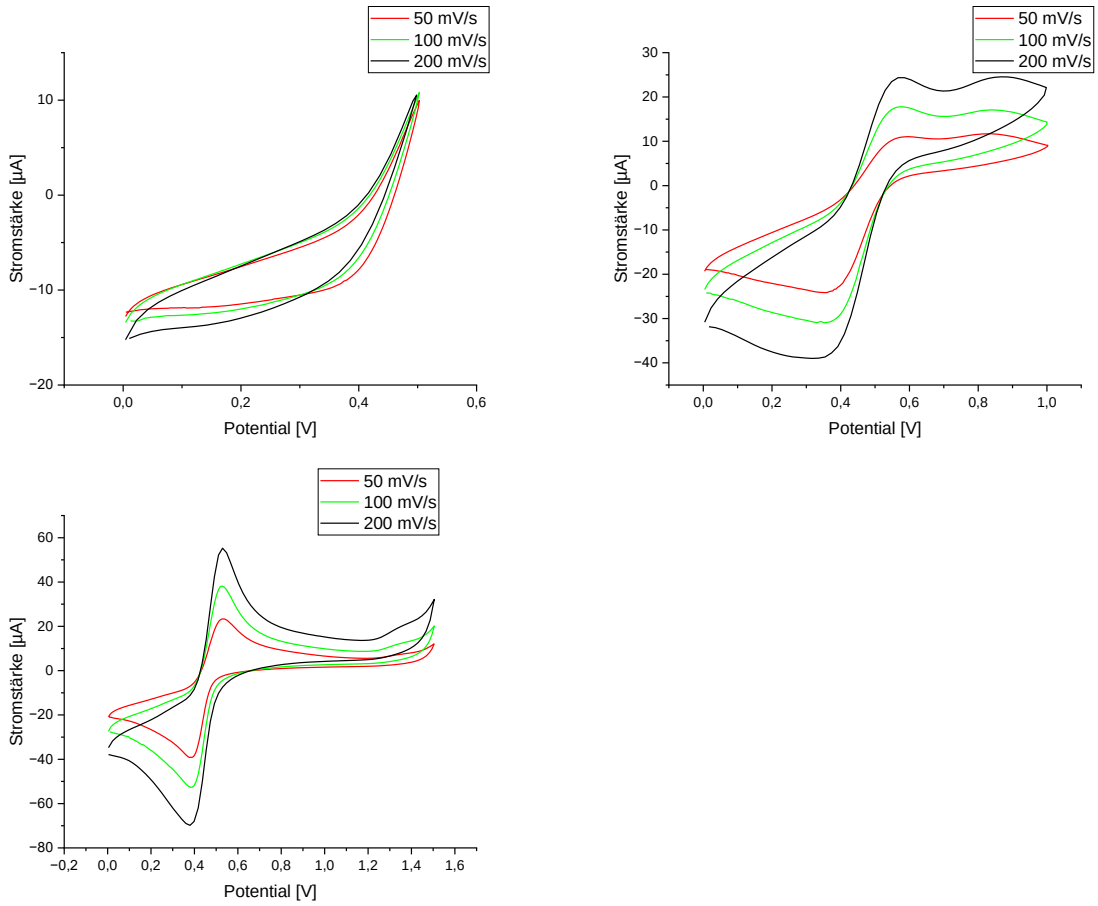

Abbildung 25: Cyclovoltagramme einer wässrigen $Fe(NO_3)_3$-Lösung und NH_4ReO_4-Lösung (10 mM) bei 50 mV/s, 100 mV/s und 200 mV/s und Potentialen von 0,5 V, 1 V und 1,5 V; angesäuert mit Schwefelsäure.

Bei einer Konzentration von 10 mM und einem pH-Wert von 1, welcher mit Schwelsäure eingestellt wurde, sind sowohl Oxidation und Reduktion des Eisens bei 1 V erkennbar (siehe Abbildung 25). Dies war bei einer Konzentration von 25 mM nicht möglich. Eine Reaktion des Rheniums ist durch die Mischung mit Eisenionen weiterhin nicht zu beobachten. Bei einer Messung von Ammoniumperrhenat ohne die Zugabe des Eisen(III)-nitrats ist dies bereits bei einem Potential von 0,5 V möglich.

Bei einer weiteren Senkung der Konzentration auf 1 mM ist die Detektion von Oxidation und Reduktion des Eisens und Rheniums deutlich erschwert. Bei Potentialen von 1 V und 1,5 V lassen sich im Bereich von 0,15 V und 0,23 V Reduktionen erkennen, aber die dazugehörigen Oxidationen fallen deutlich schwächer aus. Hierbei handelt es sich um eine irreversible Reaktion, da die Maxima von Oxidation und Reduktion einen zu großen Abstand aufweisen.

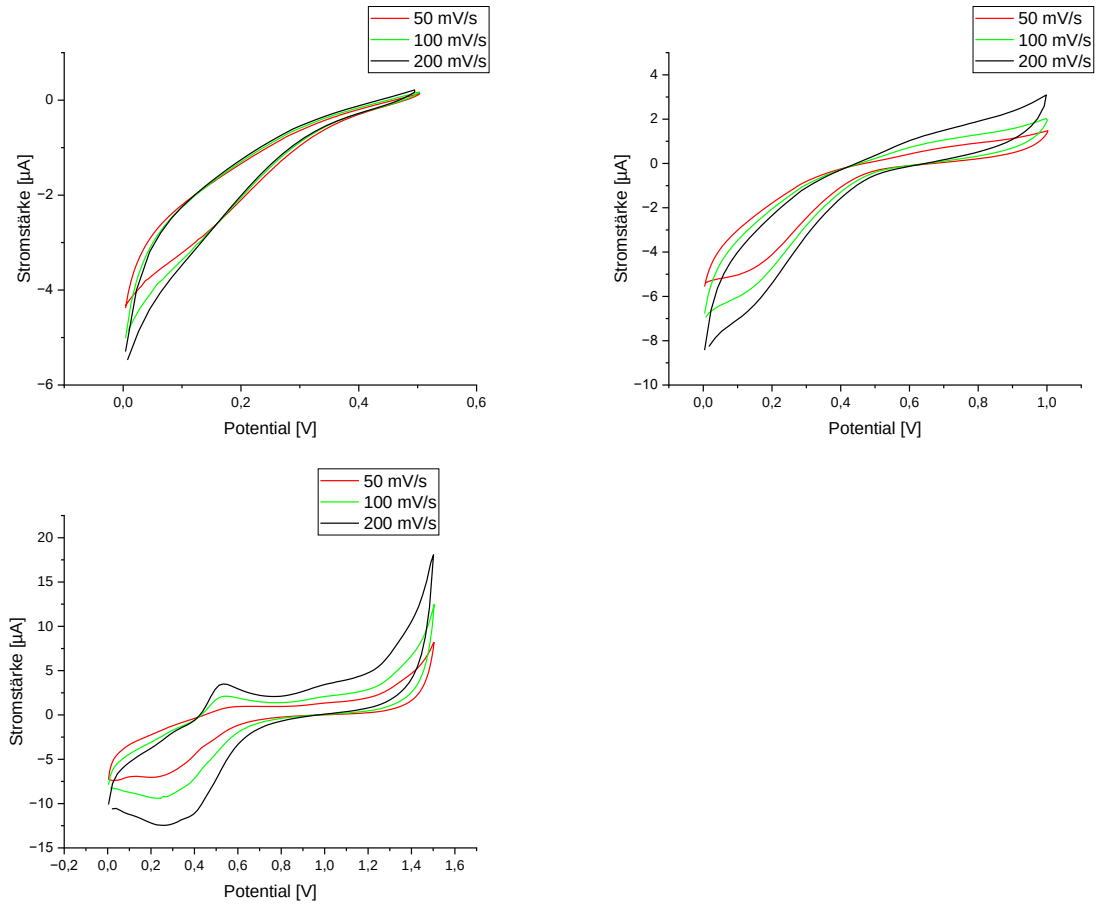

Abbildung 26: Cyclovoltagramme einer wässrigen $Fe(NO_3)_3$-Lösung und NH_4ReO_4-Lösung (1 mM) bei 50 mV/s, 100 mV/s und 200 mV/s und Potentialen von 0,5 V, 1 V und 1,5 V; angesäuert mit Schwefelsäure.

Die Zugabe von Schwefelsäure bei der geringsten Konzentration führt nur bei einem Potential von 1,5 V zu einer sichtbaren Oxidation (siehe Abbildung 26). Wird ein kleinerer Scanbereich gewählt, kann kein elektrochemisch aktives Verhalten mehr beobachtet werden, da in diesem Bereich keine Elektronenübertragungen stattfinden.

In der vorliegenden Arbeit wurden erfolgreiche cyclovoltammetrische Messungen an einer wässrigen Lösung von Ammoniumperrhenat und Eisen(III)-nitrat durchgeführt. Dabei wurden sowohl der pH-Wert als auch die Konzentrationen der Komponenten variiert. Durch die Zugabe von Eisen wird die Oxidation und Reduktion des Rheniums überlagert, was die Detektion erschwert. Selbst eine Anpassung des Scanbereichs auf 0,5 V oder 1 V führte nicht zu einer eindeutigen Darstellung der Elektronenübertragung des Rheniums.

Die Ergebnisse zeigten, dass die unterschiedlichen Konzentrationen von Eisen und Rhenium (im Bereich von 1 mM bis 50 mM) signifikanten Einfluss auf die Cyclovoltammetrie-Kurven hatten. Sowohl eine zu niedrige als auch eine zu hohe Konzentration erschwerten die Detektion. Es wurde festgestellt, dass ein Potential von 1 V oder 1,5 V und eine Konzentration von 10 mM

die besten Ergebnisse lieferten (siehe Abbildung 25). Des Weiteren führte die Zugabe von Schwefelsäure zu einer verbesserten Darstellung der Elektronenübertragung. Außerdem führte eine Verringerung des pH-Wertes zu einer Erhöhung der Reversibilität der Reaktion.

Auch eine Reproduktion sowohl der vorherigen Ergebnisse als auch der erstmalig durchgeführten Messungen gelang erfolgreich. Eine Abweichung für das gewählte System konnte zwar beobachtet werden, aber blieb konstant über alle Messungen hinweg.

Insgesamt konnte das elektrochemische Verhalten von Rhenium und Eisen parallel in Cyclovoltagrammen gezeigt werden. Die Oxidations- und Reduktionsprozesse konnten bei variierenden pH-Werten und Konzentrationen erfolgreich dargestellt werden. Hieraus könnte sich die Möglichkeit ergeben die jeweiligen Oxidationsstufen genau anzusteuern. Die Synthese neuer Verbindungen, wie beispielsweise $Fe(II)(ReO_4)_2$, wäre somit möglich.

4.4 Cyclovoltammetrische Messungen von Technetium

Nach den erfolgreich durchgeführten Vermessungen von Rhenium und Eisen wurden zunächst weitere Cyclovoltagramme von Technetium angefertigt. Im vorausgegangene Experimentalmodul wurden bereits Messungen von Technetium, einer Konzentration von 1 mM und einem pH-Wert von 1, eingestellt durch Schwefelsäure, durchgeführt.[31] Im Folgenden wurde Salpetersäure als Ansäuerungsmittel verwendet.

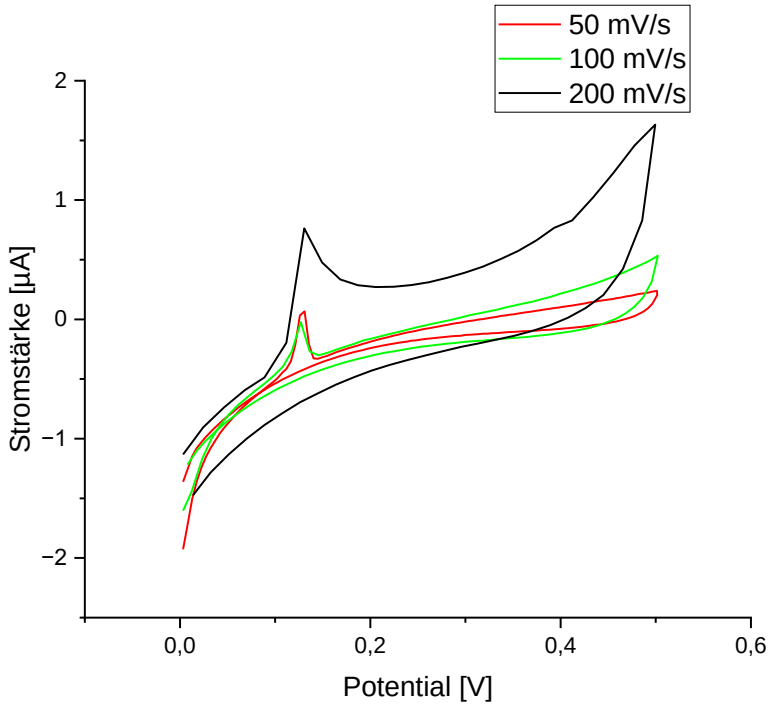

Abbildung 27: Cyclovoltagramm einer wässrigen NH_4TcO_4-Lösung (1 mM) bei 50 mV/s, 100 mV/s und 200 mV/s; angesäuert mit Salpetersäure.

Bei einem Potenzial von bis zu 0,5 V ist die Oxidation des Technetiums deutlich nachweisbar, wobei diese bei 0,13 V auftritt. Trotz des gewählten Scanbereichs in Abbildung 27 konnte keine Reduktion beobachtet werden. Im Vergleich zu den bisherigen Messungen mit Rhenium (Abbildung 17) liegt die Oxidation des Technetiums etwas unterhalb der des Rheniums, die bei 0,2 V gemessen wurde. Möglicherweise ist dies auf die Wahl des Ansäuerungsmittels zurückzuführen. Wie in Abbildung 16 ersichtlich, beeinflusst die Zugabe von Schwefelsäure die Potenziale von Oxidation und Reduktion geringfügig.

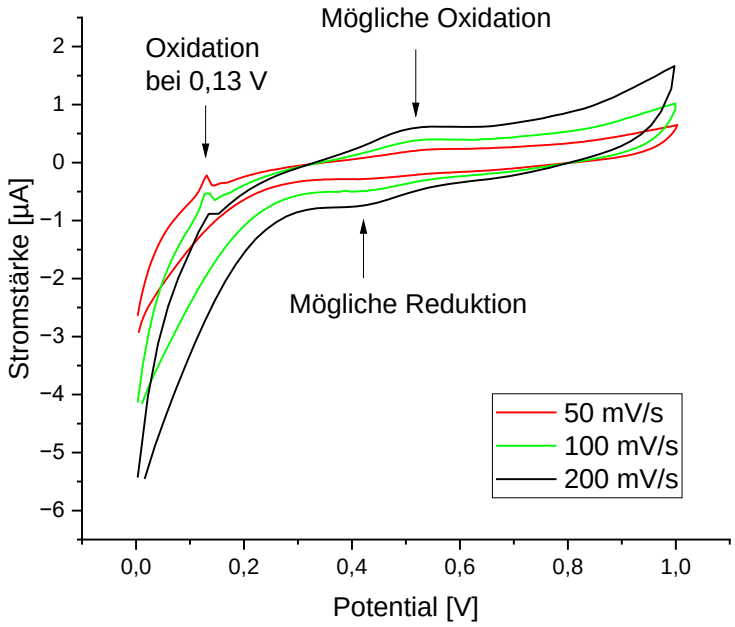

Abbildung 28: Cyclovoltagramm einer wässrigen NH_4TcO_4-Lösung (1 mM) bei 50 mV/s, 100 mV/s und 200 mV/s; angesäuert mit Salpetersäure.

Im Folgenden wurde der Scanbereich der Messung auf 1 V vergrößert. Die Lage des Oxidationspeaks blieb dabei konstant. Dieser lag bei 0,13 V (siehe Abbildung 28). Eine Reduktion konnte weiterhin nicht gemessen werden. Eventuell konnte in diesem Bereich ein weiterer elektrochemischer Prozess beobachtet werden. Im Bereich von 0,51 V ist eine mögliche Oxidation und die dazugehörige Reduktion bei 0,4 V ersichtlich. Daraus ergibt sich ein Standardpotential von 0,46 V. Hierbei könnte es sich um das Standardpotential des Pertechnetats zu Technetium (TcO_4^-/Tc) handeln, welches mit 0,477 V beschrieben wird.

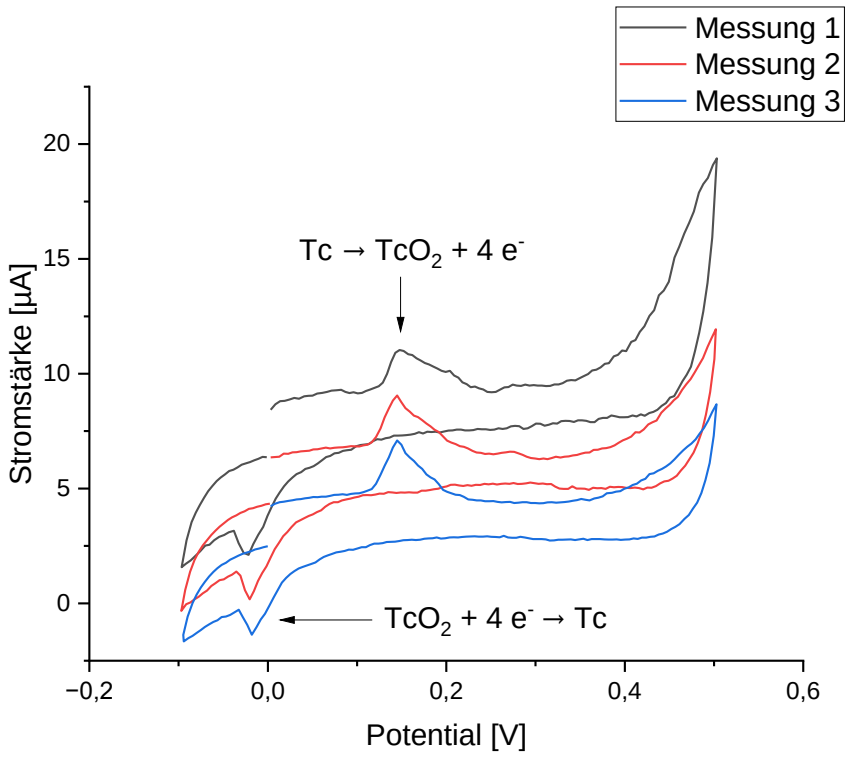

Abbildung 29: Cyclovoltagramm einer wässrigen NH_4TcO_4-Lösung (1 mM) bei 50 mV/s; angesäuert mit Salpetersäure.

Da in den vorherigen Messungen keine Reduktion beobachtet werden konnte, wurde der Scanbereich auf bis zu -0,1 V erweitert. Wie in Abbildung 29 dargestellt, sind nun Oxidation und Reduktion klar erkennbar. Die Oxidation liegt bei 0,14 V und die Reduktion bei -0,02 V, was ein gemessenes Standardpotential von 0,08 V ergibt. Verglichen mit den angegebenen Daten der Literatur liegt eine Differenz von etwa 0,40 V für das Redoxpaar von TcO_4^-/Tc (E^0 = 0,477 V) oder von 0,20 V für TcO2/Tc (E^0 = 0,281 V) vor. In Abbildung 29 wurde die Reaktion verkürzt dargestellt. Folgende Reaktion laufen als Oxidation beziehungsweise Reduktion ab:

Oxidation: $Tc + 2\ H_2O \rightarrow TcO_2 + 4\ H^+ + 4\ e^-$

Reduktion: $TcO_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow Tc + 2\ H_2O$

Es konnte somit eine Lösung des Ammoniumpertechnetats bei einer Konzentration von 1 mM erfolgreich auf die elektrochemischen Eigenschaften hin untersucht werden.

4.5 Cyclovoltammetrische Messungen von Technetium und Eisen

4.5.1 Mit Salpetersäure

Basierend auf den bisher erlangten Ergebnissen sollen nun Messungen aus einem Gemisch von Technetium und Eisen, welches mit Salpetersäure angesäuert wird, durchgeführt werden.

Um eine Konzentration von 1 mM an Eisenionen zu erhalten, wurde Eisen(III)-nitrat verwendet. Für die identische Konzentration an Technetiumionen wurde Ammoniumpertechnetat verwendet. Da die Detektion der Rheniumionen von den Eisenionen zum Teil überlagert wurde, wurde zunächst ein möglichst geringer Scanbereich gewählt. In Abbildung 30 ist der Scanbereich von -0,1 V bis 0,5 V dargestellt.

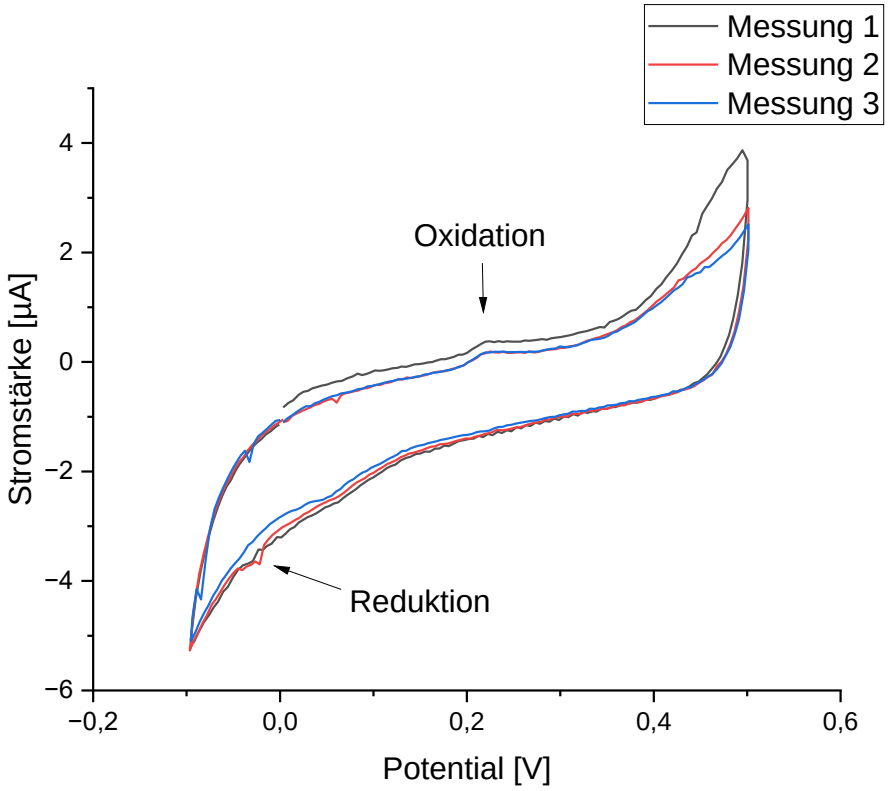

Abbildung 30: Cyclovoltagramm einer wässrigen $Fe(NO_3)_3$-Lösung und NH_4TcO_4-Lösung (1 mM) bei 50 mV/s; angesäuert mit Salpetersäure und einem Scanbereich von -0,1 V bis 0,5 V.

Die Werte der Oxidation und einem maximalen Potential von 0,5 V liegen bei 0,22 V, wobei eine Reduktion bei -0,03 V beobachtet werden kann. Dies führt zu einem Standardpotential von 0,125 V. aus den vorherigen Messungen ergibt sich, dass es sich hierbei um das elektrochemische Verhalten des Technetiums handeln muss. Das Standardpotential der nächstliegenden Redoxreaktion von Technetium beträgt 0,281 V und bezieht sich auf die

Umwandlung von TcO_2 zu metallischem Technetium. Aus den Werten ergibt sich eine Differenz der tatsächlichen Werte verglichen mit der Literatur von 0,156 V.

Im Vergleich zu den Messungen in Abbildung 29 blieb der Wert der Reduktion konstant wohingegen sich der Wert der Oxidation um etwa 0,1 V verschiebt. Da die zugefügten Eisenionen den einzigen Unterschied zu der vorherigen Messung ausmachen, könnten diese eine mögliche Erklärung für die Verschiebung darstellen.

Bisher wurden nur die elektrochemischen Prozesse des Technetiums betrachtet. Daher wurde ein breiterer Scanbereich von 1 V gewählt und Messungen bei verschiedenen Scanraten durchgeführt (siehe Abbildung 31). Oxidation und Reduktion des Eisens, sowie die Oxidation des Technetiums sind deutlich erkennbar. So liegt die Oxidation des Eisens bei 0,55 V und die Reduktion bei 0,48 V. Die Oxidation des Technetiums erfolgt bei 0,23 V. Basierend auf früheren Messungen war zu erwarten, dass eine Reduktion im Bereich von -0,03 V bis 0,04 V auftritt. Da keine eindeutige Reduktion bei allen drei Scanraten beobachtet werden konnte, kann hierzu keine definitive Aussage getroffen werden. Eventuell wird diese von weiteren elektrochemischen Prozessen überlagert.

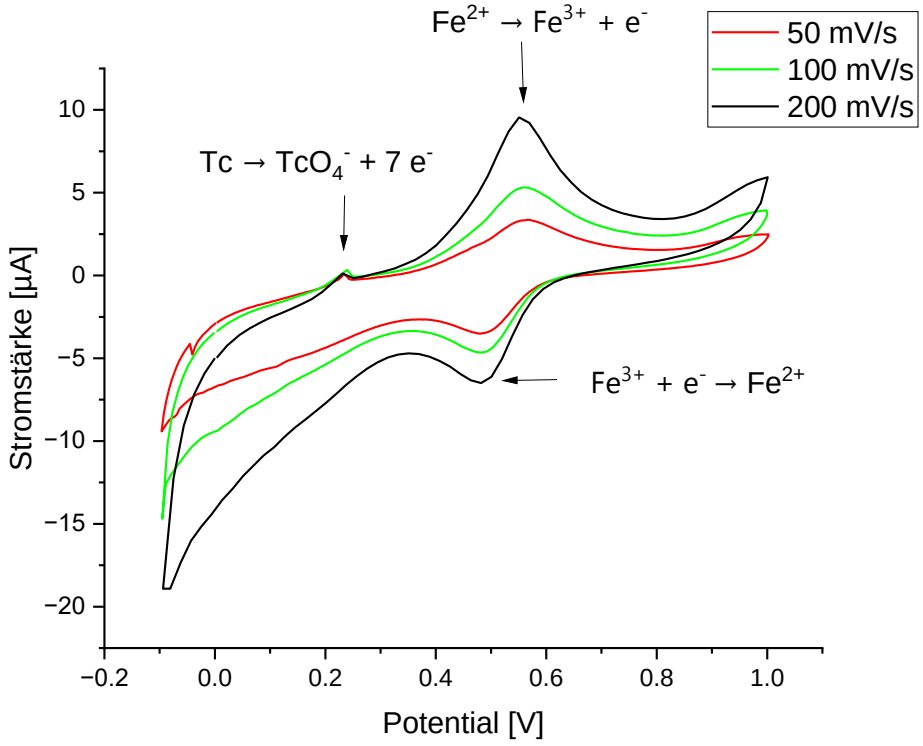

Abbildung 31: Cyclovoltagramm einer wässrigen $Fe(NO_3)_3$-Lösung und NH_4TcO_4-Lösung (1 mM) bei 50 mV/s, 100 mV/s und 200 mV/s; angesäuert mit Salpetersäure.

Da die bisherigen Versuche zeigten, dass der Scanbereich einen Einfluss auf die Form des Cyclovoltagramms und die Detektion hat, wurde abschließend eine Messung mit einem Potential von bis zu 1,5 V durchgeführt. Hierfür wurden erneut Scanraten von 50 mV/s, 100 V und 200 mV/s verwendet. Durch die Wahl der Optionen gelang es die Elektronenaufnahme und -abgabe von Eisen und Technetium in einem Cyclovoltagramm darzustellen (siehe Abbildung 32). Aus Gründen der übersichtlicheren Darstellung wurden die Oxidations- und Reduktionsgleichung nicht in Gänze in der Abbildung dargestellt.

Die Oxidation des Eisens liegt bei 0,53 V und die Reduktion bei 0,45 V. Hieraus folgt ein Standardpotential von 0,49 V. Diese Daten entsprechen denen aus Abbildung 31. Die Elektronenabgabe des Technetiums liegt bei 0,23 V und die -aufnahme bei 0,05 V, was zu einem Standardpotential von 0,14 V führt. In den vorliegenden Messungen zeigte sich nur eine geringfügige Reduktion. Zudem liegen die Daten zur elektrochemischen Aktivität des Technetiums innerhalb des erwarteten Bereichs, wie es auf Basis früherer Messungen prognostiziert werden konnte.

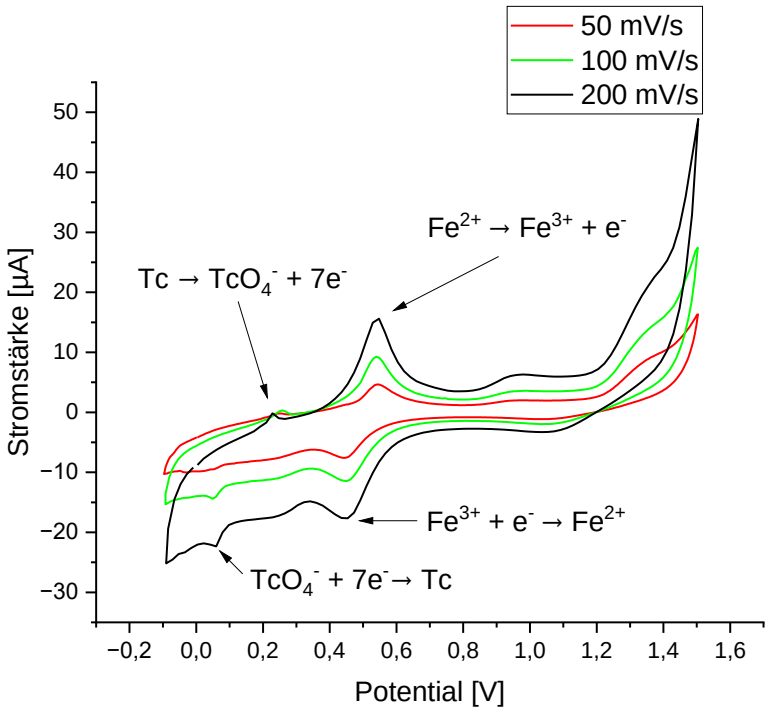

Abbildung 32: Cyclovoltagramm einer wässrigen $Fe(NO_3)_3$-Lösung und NH_4TcO_4-Lösung (1 mM) bei 50 mV/s, 100 mV/s und 200 mV/s; angesäuert mit Salpetersäure.

Neben der bereits diskutierten Reaktion der Metallkationen konnte eventuell noch ein weiteres Oxidations- und Reduktionspaar beobachtet werden. Die Maxima der Reaktion liegen bei 1,07 V und 0,96 V. Das Standardpotential dieser Reaktion liegt somit bei 1,02 V. In dieser

Größenordnung lassen sich keine Standardpotentiale von Eisen oder Technetium finden. Das höchste denkbare Redoxpaar des Technetiums ist TcO_4^-/TcO_2 mit einem Standardpotential von 0,747 V.[10] Bei Eisen ist es die Reduktion von Fe^{3+} zu Fe^{2+}, welche mit 0,771 V angegeben ist.[33]

Insgesamt konnte eine Mischung aus Lösungen von Eisen und Technetium erfolgreich cyclovoltammetrisch vermessen werden. Hierfür wurde Salpetersäure als Ansäuerungsmittel verwendet. Bei einem Potential von 1,5 V konnten sowohl Oxidation als auch Reduktion der beiden Metalle beobachtet werden.

4.5.2 Mit Schwefelsäure

In vorausgegangene Arbeiten wurde Schwefelsäure als Ansäuerungsmittel genutzt. Da bereits Cyclovoltagramme des Technetiums sowohl mit Schwefelsäure als auch mit Salpetersäure angefertigt wurden, sollte dies auch für Messungen des Technetium-Eisen-Gemisches durchgeführt werden. Der Ansatz der Lösung erfolgt identisch zu den bereits durchgeführten Versuchen. Es wurde Eisen(III)-nitrat und Ammoniumpertechnetat in 5 ml H_2O bei einer Konzentration von 1 mM gelöst und mit Schwefelsäure ein pH-Wert von 1 eingestellt.

Da aus den Versuchen mit Salpetersäure bei einem Scanbereich von bis zu 1 V die Oxidation und Reduktion der beiden Kationen beobachtet werden konnte, wurde dieser für die ersten Messungen gewählt (siehe Abbildung 33).

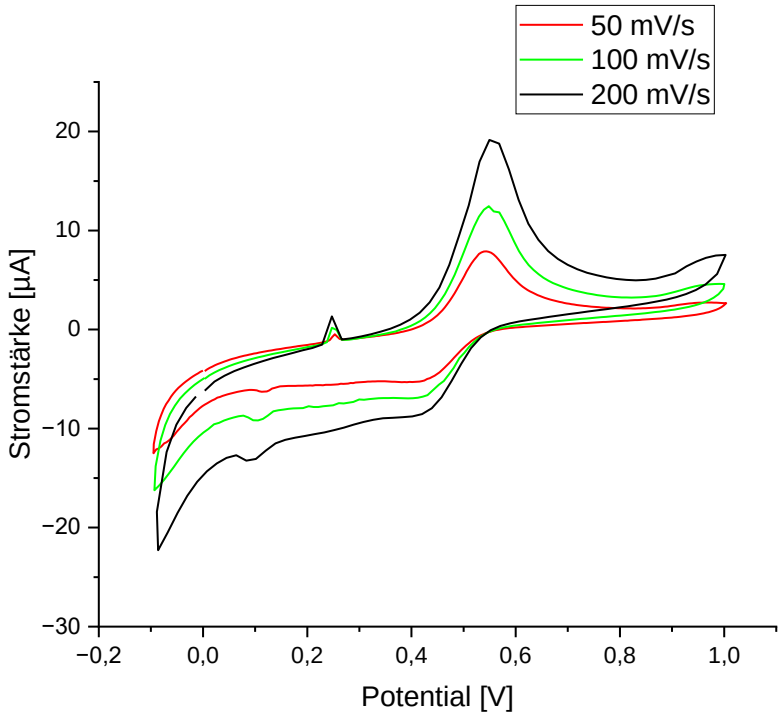

Abbildung 33: Cyclovoltagramm einer wässrigen $Fe(NO_3)_3$-Lösung und NH_4TcO_4-Lösung (1 mM) bei 50 mV/s, 100 mV/s und 200 mV/s; angesäuert mit Schwefelsäure.

Auch mit Schwefelsäure können die Oxidation und Reduktion sowohl von Eisen als auch Technetium dargestellt werden. Die Werte liegen bei 0,55 V und 0,42 V. Die Oxidation des Technetiums findet bei 0,25 V und die Reduktion bei 0,1 V statt. Verglichen mit den Messungen aus Abbildung 31 in der Salpetersäure als Ansäuerungsmittel genutzt, aber ein identischer Scanbereich verwendet wurde, zeigen sich kaum Unterscheidungen. Die genauen Oxidations- und Reduktionsgleichungen können Abbildung 32 entnommen werden.

Abschließend wurde der Scanbereich, wie in Abbildung 34 dargestellt, auf 1,5 V erweitert. Auch mit diesen Parametern ist das volle elektrochemische Verhalten von Eisen und Technetium beobachtbar. So liegt die Oxidation des Eisens bei 0,55 V und die Reduktion bei 0,4 V. Vergleichen mit dem kleineren Scanbereich aus Abbildung 33 ändern sich die gemessenen Werte nur marginal. Gleiches gilt für die Oxidation und Reduktion des Technetiums, diese liegen bei 0,27 V und 0,07 V.

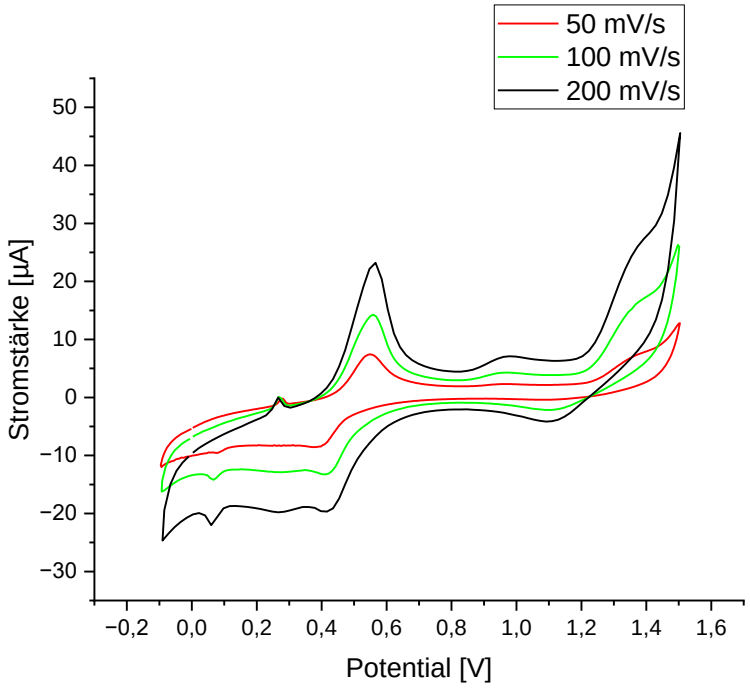

Abbildung 34: Cyclovoltagramm einer wässrigen $Fe(NO_3)_3$-Lösung und NH_4TcO_4-Lösung (1 mM) bei 50 mV/s, 100 mV/s und 200 mV/s; angesäuert mit Schwefelsäure.

Wie in Abbildung 32 zeigt sich in Abbildung 34 eine weitere Elektronenübertragung. Die Maxima der Reaktion liegen bei 0,98 V und 1,11 V. Die Beobachtung, dass diese Werte unabhängig von den unterschiedlichen Ansäuerungsmitteln auftreten, legt nahe, dass die Reaktion nicht von den verwendeten Säuren beeinflusst wird. Möglicherweise handelt es sich hierbei um Teile des Potentialfensters des für die Reaktion verwendeten Mediums, in diesem Fall Wasser. Es würde sich um die Oxidation von Wasser handeln, welche mit einem Standardpotential von 1,23 V angegeben ist. Ausgehend von der bereits festgestellten Verschiebung der bisherigen Ergebnisse von etwa 0,2 V erscheint diese Reaktion

$$2\ H_2O_{(l)} \rightarrow O_{2(g)} + 4H^+_{(aq)} + 4e^-$$

vom Ergebnis der Messung her eine mögliche Erklärung darzustellen.

Insgesamt konnten verschiedenste Cyclovoltagramme von Technetium und Eisen aufgenommen werden. Dabei wurden Schwelsäure und Salpetersäure zum Einstellen des pH-Wertes genutzt. Mit beiden Säuren konnten erfolgreich die jeweilige Elektronenaufnahme und -abgabe detektiert werden. Die Konzentration lag bei 1 mM und als maximales Potential wurden 1,5 V verwendet. Die Scanraten wurden zwischen 50 mV/s, 100 mV/s und 200 mV/s variiert. Das Standardpotential des Technetiums liegt, bei dem vorliegenden Aufbau, in einem Bereich von 0,14 V bis 0,18 V.

4.6 Elektrodeposition von Technetium

Nach der erfolgreichen Messung der Lösung aus Technetium und Eisen sollten die gewonnenen Erkenntnisse genutzt werden, um Technetium via Deposition darzustellen. Hierfür wurden erneut Lösungen aus Ammoniumpertechnetat verwendet. Es wurde sich dabei an den vorausgegangenen Arbeiten von *Ortiz* orientiert.[32]

4.6.1 Zellaufbau

Die Elektrolyse wurde in einer Zelle aus Polychlortrifluorethylen durchgeführt. Diese ist schematisch in Abbildung 35 dargestellt. Die Seitenwände der Zelle wurden auf einen Sockel aufgeschraubt, der als Arbeitselektrode fungiert. Dazwischen wurde mit Hilfe eines Dichtungsringes eine Kupferfolie mit einer Stärke von 25 µm eingespannt.

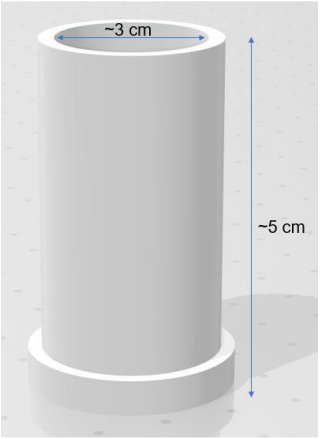

Abbildung 35: Schematische Darstellung der Zelle zur Elektrodeposition.

In die wässrige Lösung des Ammoniumpertechnetats wurde zusätzlich ein leitender Platindraht (Gegenelektrode), hier links (schwarze Klemme) eingeführt. Eine Ag/AgCl-Referenzelektrode wurde direkt in das Gefäß der Abscheidung hineingegeben. Dies ist in Abbildung 36 auf der rechten Seite gezeigt. Die Referenzelektrode befindet sich an der blauen Klemme. Der Sockel des Gefäßes ist ebenfalls leitend verbunden und stellt die Arbeitselektrode dar (rote Klemme).

Abbildung 36: Verwendeter Zellaufbau für die Elektrodeposition.

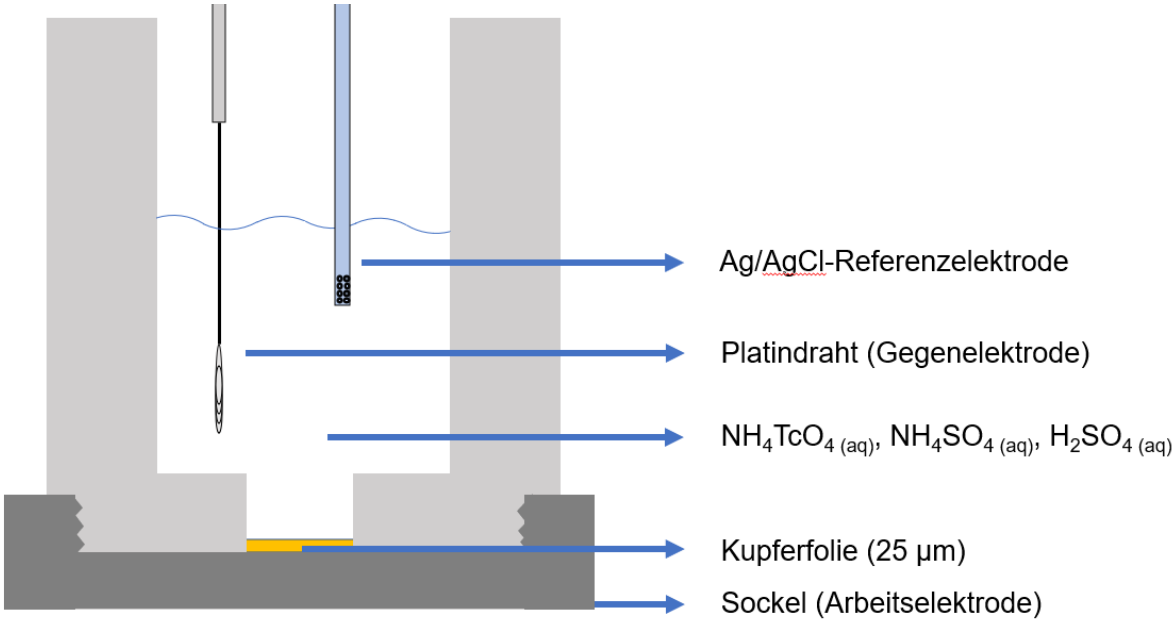

Abbildung 37: Schematischer Aufbau der Elektrodepositionszelle.

In Abbildung 37 ist ein schematischer Querschnitt der Zelle abgebildet, um eine veranschaulichende Darstellung zu bieten. Eine detaillierte Beschreibung der Funktion und Bedeutung der einzelnen Bestandteile kann aus Kapitel 2.2 Cyclovoltammetrie im Allgemeinen entnommen werden.

Die gesamte Elektrodeposition wurde mit Hilfe des Potentiostaten der Firma *Ossila* gesteuert. Über einen angeschlossenen Computer wurden die Signale des Potentiostaten aufgenommen und als Voltagramme dargestellt. Die Verwendung einer Referenzelektrode stellt die wesentliche Verbesserung des zuvor von *Ortiz* verwendeten Aufbaus dar.

4.6.2 Abscheidung von Technetium auf Kupfer

Für die Abscheidung wurden die bereits vorhandenen Lösungen von *Ortiz* verwendet.[32] Diese wurden nach einer Anleitung von *Voltz* und *Holt* hergestellt.[12] Zu Beginn wurden Vorversuche der Abscheidung von Rhenium auf Kupfer durchgeführt, um etwaige Schwierigkeiten des gewählten Aufbaus aufzudecken. Nachdem diese erfolgreich durchgeführt werden konnten, wurde mit der Abscheidung von Technetium begonnen.

Für die Elektrodeposition wurde eine Spannung von -0,85 V angelegt, da diese von *Ortiz* bereits verwendet wurde, um Abscheidungen mit Technetium durchzuführen. Es wurde jeweils der Zeitraum der Abscheidung und die verwendete Lösung variiert, um das sich bereits in Lösung befindliche Technetium vollumfänglich zu nutzen. Die abgeschiedene Masse wurde mittels wiederholter Wägung und anschließender Mittelung der Ergebnisse bestimmt. Die Dauer der Abscheidungen wurde systematisch erhöht.

Wie in Abbildung 38 dargestellt, erscheint das abgeschiedene Technetium silbrig-metallisch. Die Färbung ist zwar in der Mitte, wo die hauptsächliche Abscheidung stattfindet, etwas dunkler, aber dies kann auf eine erhöhte Materialstärke zurückgeführt werden. Technetium(IV)dioxid würde durch seine charakteristische schwarze Färbung deutlich zu erkennen sein.

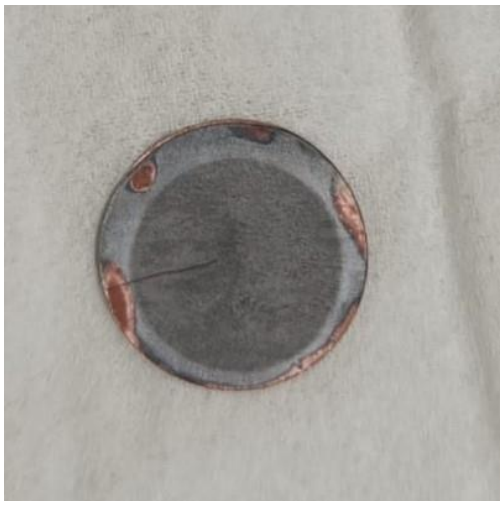

Abbildung 38: Abgeschiedenes Technetium auf Kupferfolie bei -0,85 V über 0,5 h.

Im weiteren Verlauf wurde der Zeitraum der Abscheidung erhöht. Damit sollten die abgeschiedene Masse und somit die Stärke der abgeschiedenen Schicht Technetium erhöht werden. Wie in Abbildung 39 ersichtlich ist, führte dies jedoch zu einer deutlichen Steigerung des oxidischen Anteils. Die Oberfläche des Technetiums ist uneben und porös. Da das Potential

der Abscheidung nicht verändert wurde, muss die eintretende Veränderung auf den Zeitraum der Abscheidung zurückzuführen sein.

Abbildung 39: Abgeschiedenes Technetium auf Kupferfolie bei -0,85 V über 2 h.

Möglicherweise ist die raue Oberfläche auf die Bildung von elementarem Wasserstoff zurückzuführen, wie aus dem entsprechenden Voltamogramm (Abbildung 40) ersichtlich ist. Die beobachteten Schwankungen der gemessenen Stromstärke könnten auf die Bildung des Gases zurückzuführen sein und die Abscheidung im Allgemeinen beeinträchtigt haben.

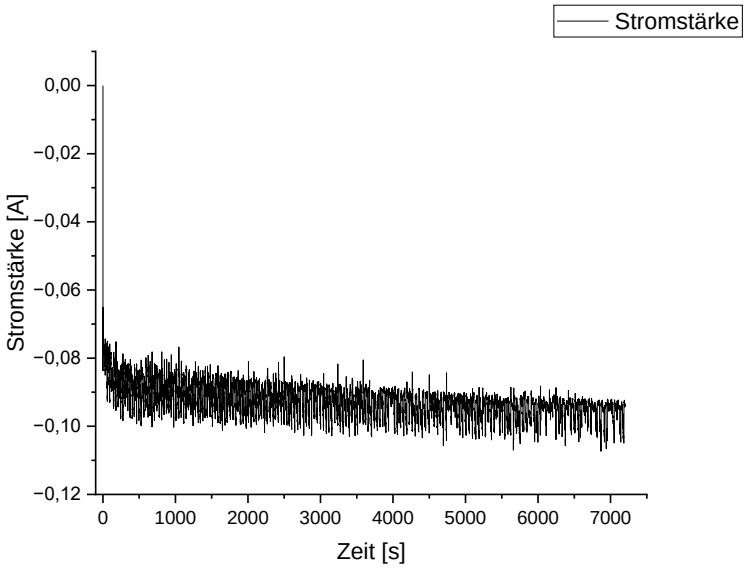

Abbildung 40: Voltagramm der Abscheidung von Technetium auf Kupfer bei -0,85 V über einen Zeitraum von 2 h.

Um den Effekt der Wasserstoffentwicklung zu unterdrücken wurden die folgenden Elektrodepositionen mit einer auf etwa 7 °C gekühlten NH_4TcO_4-Lösung durchgeführt. Zusätzlich wurde der Sockel der Zelle auf -18 °C gekühlt. Aufgrund des entropiegetriebenen

Charakters der Gasbildung führt eine Absenkung der Temperatur zu einer verringerten Masse an gebildetem Wasserstoff.

Abbildung 41: Abgeschiedenes Technetium auf Kupferfolie bei -0,85 V über 4 h mit gekühltem Sockel und Lösung.

Wie in Abbildung 41 ersichtlich ist, führte die Kühlung des Sockels und der Lösung zu einer deutlichen Reduktion des Oxides. Außerdem erscheint die Oberfläche deutlich glatter als die Abscheidung aus Abbildung 39.

Bei Vergleichen der beiden Voltammogramme der Abscheidung ergibt sich, dass eine Verringerung der Temperatur zu einem ruhigeren Abscheideverhalten führt, wie in Abbildung 40 im Vergleich zu Abbildung 42 dargestellt. Es zeigen sich auffällig weniger Schwankungen der Stromstärke, was auf eine Reduktion der gebildeten Wasserstoffmenge zurückzuführen ist.

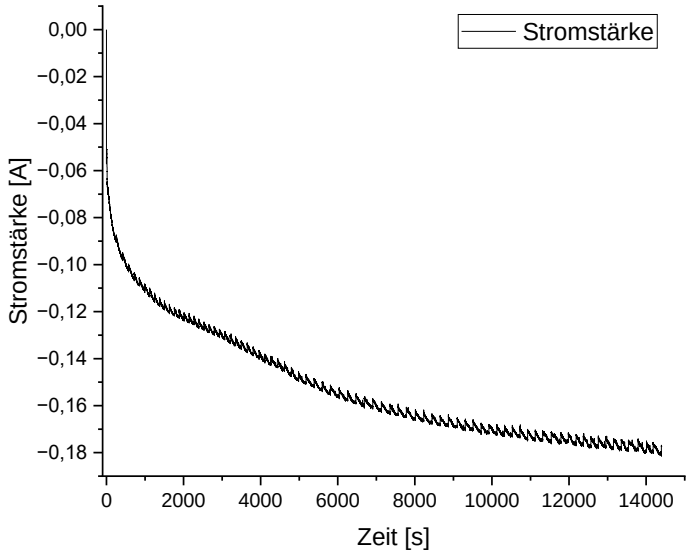

Abbildung 42: Voltagramm der Abscheidung von Technetium auf Kupfer bei -0,85 V über einen Zeitraum von 4 h mit gekühltem Sockel und Lösung.

In Bezug auf die verschiedenen Zeiten der Abscheidung konnte keine klare Tendenz hinsichtlich der abgeschiedenen Masse an Technetium festgestellt werden. Weder eine Sättigung der Abscheidungsgeschwindigkeit noch eine maximale abgeschiedene Masse ließen sich identifizieren, da die abgeschiedene Masse schwarz war, was auf einen hohen Oxidgehalt hindeutet. Die höchste abgeschiedene Masse lag bei 2670 µg. Die weiteren Abscheidungen können Tabelle 1 entnommen werden.

Tabelle 1: Dauer, Masse und Stärke des abgeschiedenen Technetiums.

Zeit [h]	Masse [µg]	Stärke des Technetiums [µm]
0,53333333	460	0,42
1	1220	1,12
1	-290	
2	2670	2,44
2	710	0,65
4	140	0,13
4	560	0,51
4	1020	0,93
6	-440	

Außerdem wurden im Rahmen der Elektrodeposition zwei Folien leichter. Dies geschah trotz sichtbarer Masse des abgeschiedenen Technetiums. Da durch die wiederholte Wägung ein Fehler in diesem Bereich ausgeschlossen werden kann, ist zu vermuten, dass Kupfer der Folien gelöst wurde. Dieser Effekt konnte bei den anderen Abscheidungen nicht beobachtet werden. Schwefelsäure sollte bei der vorliegenden Konzentration Kupfer nicht lösen können. Auch eine bläuliche Färbung der Lösung, die auf Kupfersulfat$_{(aq)}$ hindeutet, konnte nicht beobachtet werden. Die Ursachen für das Verschwinden der Masse konnten daher nicht eindeutig geklärt werden.

Ausgehend von einer runden Fläche der Abscheidung und einer gleichmäßigen Abscheidung auf die gesamte Fläche, kann aus der Masse des Technetiums die Stärke des abgeschiedenen Metalls berechnet werden. Hierfür wird die Formel für die Höhe eines Zylinders verwendet. Aus der Masse und der Dichte des Technetiums ergeben sich Stärken des abgelagerten Metalls. Diese liegen in einem Bereich zwischen 0,13 µm und 1,12 µm.

Insgesamt gelang es elementares Technetium auf einer Kupferfolie abzuscheiden. Hierfür konnte eine Vielzahl an Lösungen genutzt werden. So kann eine vollständige Nutzung der Chemikalien gewährleistet werden. Außerdem zeigte sich, dass eine Kühlung der verwendeten

Lösung und des Sockels zu einer signifikanten Verbesserung der Ergebnisse der Elektrodeposition führte.

5. Zusammenfassung und Ausblick

5.1 Cyclovoltagramme

Da im weiteren Verlauf der vorliegenden Arbeit Eisen mit verschiendenen weiteren Kationen vermessen werden sollte, wurden zunächst cyclovoltammetrische Messungen mit Eisen durchgeführt. Dies geschah bei Potential bis zu 1 V und 1,5 V. Dabei wurden verschiedene Scanraten gewählt. Es konnte ein Standardpotential von 0,53 V, für das in dieser Arbeit etablierte System, ermittelt werden.

Um den weiteren grundlegenden Kenntnisstand auszubauen, wurde im Folgenden Gemische aus Eisen und Rhenium auf ihre elektrochemischen Eigenschaften hin untersucht. Rhenium wurde aufgrund der homologen Eigenschaften zu Technetium verwendet, um ohne weitere Sicherheitsmaßnahmen bezüglich des Strahlenschutzes arbeiten zu können.

Für die weiteren Versuche wurden verschiedene Konzentrationen der beiden Salze verwendet. Des Weiteren wurde 0,5 V, 1 V und 1,5 V als Potentialobergrenze genutzt. Für die Scanrate wurde 50 mV/s, 100 mV/s und 200 mV/s verwendet.

Die ersten Versuche wurden mit einer jeweiligen Konzentration von 25 mM durchgeführt. Die Elektronenübertragung des Eisens war bei einem Potential von 1,5 V sichtbar. Die elektrochemische Aktivität des Rheniums konnte jedoch auch bei einem geringeren Potential von 0,5 V nicht beobachtet werden. Sowohl Oxidation und Reduktion des Rheniums sollten in diesem Bereich stattfinden. Auch variierende Scanraten führten zu keiner Änderung der Resultate.

Auch der Einfluss von Schwefelsäure als Ansäuerungsmittel auf die Messungen wurde untersucht. Rhenium konnte weiterhin nicht detektiert werden, aber es zeigte sich, dass die hinzugefügte Schwefelsäure die Differenz der Maxima von Oxidation und Reduktion verringerte. Dies spricht für eine erhöhte Reversibilität der Reaktion.

Im Folgenden wurde die Konzentration des Rheniums systematisch auf bis zu 80 mM erhöht wohingegen die des Eisens konstant bei 25 mM blieb. Bei dieser Konzentration zeigte sich bei allen drei Scanbereichen eine leichte Aktivität des Rheniums.

Nach einer erneuten Überprüfung des gesamten Systems, Reinigung der Elektroden systematischer Aufarbeitung der bisherigen Ergebnisse und der Verwendung neuer Lösungen

konnten erfolgreiche Messungen von Rhenium und Eisen in einem Cyclovoltagramm durchgeführt werden. Die Konzentration lag jeweils bei 50 mM.

Da Rhenium nur einen zeitweisen Ersatz für Vorversuche des Technetiums darstellt, wurden folgend die Konzentrationen weiter verringert. Es wurde eine systematische Verdünnungsreihe durchgeführt. Beginnend bei 50 mM wurden im weiteren Verlauf 25 mM, 10 mM und 1 mM verwendet. Hierbei wurde zwischen pH-neutralen Lösungen und Lösungen mit pH=1 variiert. Zur Ansäuerung wurde erneut Schwefelsäure verwendet.

Es zeigte sich, dass Rhenium, trotz identischer Konzentration, deutlich schwächer in der Darstellung der Elektronenübertragung zu sein scheint. Die Signale des Eisens überlagern zum Teil die des Rheniums. Selbst bei einem maximalen Potential von 0,5 V, wo nur Rhenium elektrochemische Aktivität aufweisen sollte, kann kein Signal detektiert werden.

Die Senkung des pH-Wertes führte besonders bei einem Potential von 1 V zu signifikanteren Resultaten. So können die Oxidation und Reduktion des Eisens bei einer minimalen Konzentration von 10 mM nach der Zugabe der Schwefelsäure deutlich erkannt werden, was bei einem höheren pH-Wert nicht möglich war.

Nach den Vorversuchen mit Rhenium und Eisen wurde zunächst Technetium einzeln auf seine elektrochemische Aktivität hin untersucht. Wie bereits besprochen, spielt der pH-Wert eine bedeutende Rolle bei der Aufnahme von Cyclovoltagrammen. Im vorausgegangen Experimentalmodul wurden solche Messungen bereits mit Schwefelsäure durchgeführt. Im Folgenden wurde nun Salpetersäure zur Einstellung des pH-Wertes verwendet.

Es wurde eine Lösung aus Ammoniumperrhenat mit einer Konzentration von 1 mM verwendet. Die Scanraten lagen erneut bei 50 mV/s, 100 mV/s und 200 mV/s. die ersten Versuche wurden mit einem maximalen Potential von 0,5 V und 1 V durchgeführt. Die Oxidation konnte erfolgreich beobachtet werden. Im Folgenden wurde der Scanbereich erweitert, um auch die Rückreaktion im Cyclovoltagramm darstellen zu können. Ein Scanbereich von -0,1 V bis 0,5 V bewies sich als bestmögliche Anpassung. Die Oxidation lag bei 0,14 V und die Reduktion bei -0,02 V.

Da diese Versuche den gewünschten Erfolg zeigten, wurde anschließend Eisen(III)-nitrat mit einer Konzentration von 1 mM hinzugegeben. Es wurde weiterhin Salpetersäure zu Einstellung des pH-Wertes verwendet. Da der Scanbereich sich bereits als entscheidender Faktor zur Detektion der Cyclovoltagramme zeigte, wurden erneut Messung mit maximalen Potentialen von 0,5 V, 1 V und 1,5 V durchgeführt. Bei einem Potential von 1,5 V gelang es erfolgreich

sowohl Technetium und Eisen in einem Cyclovoltagramm zu vermessen. Eine zeitgleiche Detektion der Elektronenübertragungen konnte somit erfolgreich durchgeführt werden. Die Elektronenabgabe des Technetiums lag bei 0,23 V und die -aufnahme bei 0,05 V.

Zur Verifizierung der vielversprechenden Resultate wurde nun die Säure variiert. Der Ansatz der Lösung erfolgt identisch zu den bereits durchgeführten Versuchen. Es wurde Eisen(III)-nitrat und Ammoniumpertechnetat in einer Konzentration von 1 mM in 5 ml H_2O gelöst und mit Schwefelsäure ein pH-Wert von 1 eingestellt.

Bei einem Potential von bis zu 1 V war es möglich aussagekräftige Resultate zu erlangen. Die Oxidation des Technetiums fand bei 0,25 V und die Reduktion bei 0,1 V statt. Gleiches galt für einen maximalen Scanbereich von 1,5 V. Dort lag die Oxidation bei 0,27 V und die Reduktion bei 0,07 V.

Durch die gewonnenen Erkenntnisse scheint es möglich die spezifischen Oxidationsstufen von Eisen und Rhenium beziehungsweise Technetium kontrollierter ansteuern zu können. Hieraus ergibt sich die Möglichkeiten neue Verbindungen, wie beispielsweise $Fe(II)(ReO_4)_2$, zu synthetisieren. Des Weiteren waren die durchgeführten Untersuchungen der Pertechnetate und Perrhenate von Interesse für die Synthese weiterer Verbindungen, bei denen das Kation in unterschiedlichen Oxidationsstufen vorliegt.

5.2 Elektrodeposition

Auch die Elektrodeposition wurde erfolgreich durchgeführt. Technetium wurde in der Oxidationsstufe 0 auf Kupferfolien abgeschieden. Hierfür wurden Lösungen mit verschiedenen Konzentrationen verwendet. Es war möglich, beliebige Mengen an Technetium abzuscheiden, was jedoch nicht linear mit der Reaktionsdauer korrelierte. Für die Abscheidung wurde ein Potential von -0,85 V verwendet, welches sich als bestes für die Elektrodeposition erwies.

Darüber hinaus gelang es optisch oxidfreie Schichten an Technetium herzustellen. Eine weitere Verbesserung im Hinblick auf die Reinheit des Technetiums konnte durch eine Kühlung der Arbeitselektrode und der verwendeten Lösung erzielt werden. Diese Anpassungen führten auch zu einer glatteren und gleichmäßigeren Oberfläche, da die reduzierte Wasserstoffproduktion die Entropie der Reaktion beeinflusste und somit die Gasentwicklung hemmte. Mit den gewählten Anpassungen und dem etablierten System sollte es möglich sein weitere Schichten Technetium auf Kupferfolie aufzutragen.

Mit den hergestellten Folien können folgend weitere Versuche durchgeführt werden. Diese können als Target für Bestrahlungsversuche genutzt werden. Eine mögliche Reaktion wäre $^{99}Tc(p,3n)^{97}Ru$. Hierbei werden die ^{99}Tc Atome mit einem Protonenstrahl beschossen. Daraufhin werden 3 Neutronen frei und es entsteht ^{97}Ru.[22]

In zukünftigen Experimenten könnte eine präzise Bestimmung der abgeschiedenen Masse erfolgen. Dabei könnte eine Gammamessung des Technetiums (89,5 keV) durchgeführt werden, um Rückschlüsse auf die abgeschiedene Masse zu erlangen.

6. Experimenteller Teil

Im Rahmen dieses Projekts wurde ein Potentiostat von *Ossila* verwendet. Nach Validierung der Ergebnisse im erwarteten Bereich und ohne detektierbare Abweichungen wurde die anfänglich zugewiesene Zelle nicht weiterverwendet. Stattdessen wurden die Messungen in einem kleineren Gefäß durchgeführt, um mit geringerem Probenvolumen arbeiten zu können. Zur Befestigung der Elektroden und zum Abdecken des Gefäßes wurde eine Halterung bzw. ein Deckel mithilfe eines 3D-Druckers von *Ender* hergestellt.

Die in dieser Arbeit verwendeten Elektroden wurden von der Firma *Ossila* bezogen. Als Arbeitselektrode wurde eine Platinscheibe (Durchmesser 2 mm), die in Polytetrafluorethylen (PTFE) eingebettet war, verwendet. Die Gegenelektrode bestand aus Platindraht (Durchmesser 0,5 mm) und einer Ag/AgCl-Referenzelektrode. Der Aufbau des elektrochemischen Systems erfolgte gemäß den Herstelleranweisungen. Der Potentiostat wurde zur Einstellung der experimentellen Parameter und zur Datenerfassung an einen externen Computer angeschlossen.

Für die cyclovoltammetrischen Messungen wurden Lösungen mit verschiedenen Konzentrationen verwendet. Diesen lagen in einem Bereich von 1 mM bis 250 mM. Die Lösungen wurden mit Ammoniumperrhenat (NH_4ReO_4), Ammoniumpertechnetat (NH_4TcO_4) und Eisen(III)nitrat ($Fe(NO_3)_3$) angesetzt. Zur Ansäuerung wurden Schwefelsäure und Salpetersäure verwendet.

Für die Elektrodepositionen wurden Lösungen nach der Anleitung von *Volz* und *Holt* verwendet. In 960 ml destilliertem Wasser wurden 905 mg NH_4ReO_4 und 70,6 g $(NH_4)_2SO_4$ gelöst. Zur Einstellung eines pH-Wertes von 1 wurden 4.0 ml 96%ige Schwefelsäure hinzugegeben. Die verwendeten Konzentrationen, sowie die genutzte Spannung von -0,85 V wurden bereits zuvor von *Ortiz* verwendet und an die verwendete Zelle angepasst.

7. Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Ausgewählte Standardpotentiale von Mangan, Technetium und Rhenium im Vergleich. [6] 3

Abbildung 2: Cyclovoltagrammkurven von 1 mM $KReO_4$ und 1 mM $KTcO_4$ + 0,5 M H_2SO_4 bei 50 mV/s^{-1} und verschiedenen Scheitelpotentialen.[10] 4

Abbildung 3: Schematische Darstellung einer elektrochemischen Zelle für Cyclovoltammetrie.[25] 6

Abbildung 4: Cyclovoltagramme einer (a) reversiblen, (b) quasi-reversiblen und (c) irreversiblen Reaktion.[29] 8

Abbildung 5: Cyclovoltagramme einer wässrigen NH_4ReO_4 -Lösung (0,1 mM) bei 10 mV/s 50 mV/s, 100 mV/s und 200 mV/s 1 V; angesäuert mit Salpetersäure. 8

Abbildung 6: Cyclovoltagramme einer wässrigen NH_4TcO_4 -Lösung (1 mM) bei 50 mV/s, 100 mV/s und 200 mV/s bis 0,5 V (links) und 1 V (rechts). 9

Abbildung 7: Cyclovoltagramm einer wässrigen NH_4TcO_4 -Lösung (1 mM) bei 50 mV/s angesäuert mit Schwefelsäure; "Spikey behaviour" sichtbar. 10

Abbildung 8: Abgeschiedenes Technetium auf Kupfer, Aluminium, Gold und Graphit.[3], [32] 10

Abbildung 9: Cyclovoltagramm einer wässrigen $Fe(NO_3)_3$- Lösung und NH_4ReO_4-Lösung (10 mM) bei 100 mV/s. 13

Abbildung 10: Cyclovoltagramm einer wässrigen $Fe(NO_3)_3$ -Lösung (0,25 M) bei 100 mV/s. 15

Abbildung 11: Cyclovoltagrammkurven von 1 mM KReO4 und 1 mM KTcO4 + 0,5 M H2SO4 bei 50 mV/s-1 und verschiedenen Scheitelpotentialen.[10] 16

Abbildung 12: Cyclovoltagramm einer wässrigen $Fe(NO_3)_3$-Lösung und NH_4ReO_4-Lösung (25 mM) bei 50 mV/s und verschiedenen Scanbereichen. 17

Abbildung 13: Cyclovoltagramm einer wässrigen $Fe(NO_3)_3$-Lösung und NH_4ReO_4-Lösung (25 mM) bei 50 mV/s, 100 mV/s und 200 mV/s. 18

Abbildung 14: Cyclovoltagramm einer wässrigen $Fe(NO_3)_3$-Lösung (25 mM) und NH_4ReO_4-Lösung (30 mM) bei 200 mV/s. 19

Abbildung 15: Cyclovoltagramm einer wässrigen $Fe(NO_3)_3$-Lösung (25 mM) und NH_4ReO_4-Lösung (40 mM) bei 200 mV/s. 20

Abbildung 16: Cyclovoltagramm einer wässrigen $Fe(NO_3)_3$-Lösung (25 mM) und NH_4ReO_4-Lösung (40 mM) bei 200 mV/s mit und ohne Schwefelsäure. 21

Abbildung 17: Cyclovoltagramm einer wässrigen NH_4ReO_4-Lösung (80 mM) bei 50 mV/s mit Schwefelsäure. 22
Abbildung 18: Cyclovoltagramm einer wässrigen $Fe(NO_3)_3$-Lösung (25 mM) und NH_4ReO_4-Lösung (80 mM) bei 50 mV/s und verschiedenen Scanbereichen. 23
Abbildung 19: Cyclovoltagramm einer wässrigen NH_4ReO_4-Lösung (1 mM) bei 50 mV/s, 100 mV/s und 200 mV/s; bereits durchgeführt im vorherigen Experimentalmodul.[31] 24
Abbildung 20: Cyclovoltagramm einer wässrigen NH_4ReO_4-Lösung (25 mM) bei 50 mV/s. 25
Abbildung 21: Cyclovoltagramm einer wässrigen $Fe(NO_3)_3$-Lösung und NH_4ReO_4-Lösung (50 mM) bei 50 mV/s, 100 mV/s und 200 mV/s. 26
Abbildung 22 Messung: Cyclovoltagramme einer wässrigen $Fe(NO_3)_3$-Lösung und NH_4ReO_4-Lösung (50 mM) bei 50 mV/s, 100 mV/s und 200 mV/s bis 1,5 V; angesäuert mit Schwefelsäure. 27
Abbildung 23: Cyclovoltagramme einer wässrigen $Fe(NO_3)_3$-Lösung und NH_4ReO_4-Lösung (25 mM) bei 50 mV/s, 100 mV/s und 200 mV/s und Potentialen von 0,5 V, 1 V und 1,5 V. 28
Abbildung 24: Cyclovoltagramme einer wässrigen $Fe(NO_3)_3$-Lösung und NH_4ReO_4-Lösung (25 mM) bei 50 mV/s, 100 mV/s und 200 mV/s und Potentialen bis 1,5 V; angesäuert mit Schwefelsäure. 29
Abbildung 25: Cyclovoltagramme einer wässrigen $Fe(NO_3)_3$-Lösung und NH_4ReO_4-Lösung (10 mM) bei 50 mV/s, 100 mV/s und 200 mV/s und Potentialen von 0,5 V, 1 V und 1,5 V; angesäuert mit Schwefelsäure. 30
Abbildung 26: Cyclovoltagramme einer wässrigen $Fe(NO_3)_3$-Lösung und NH_4ReO_4-Lösung (1 mM) bei 50 mV/s, 100 mV/s und 200 mV/s und Potentialen von 0,5 V, 1 V und 1,5 V; angesäuert mit Schwefelsäure. 31
Abbildung 27: Cyclovoltagramm einer wässrigen NH_4TcO_4-Lösung (1 mM) bei 50 mV/s, 100 mV/s und 200 mV/s; angesäuert mit Salpetersäure. 33
Abbildung 28: Cyclovoltagramm einer wässrigen NH_4TcO_4-Lösung (1 mM) bei 50 mV/s, 100 mV/s und 200 mV/s; angesäuert mit Salpetersäure. 34
Abbildung 29: Cyclovoltagramm einer wässrigen NH_4TcO_4-Lösung (1 mM) bei 50 mV/s; angesäuert mit Salpetersäure. 35
Abbildung 30: Cyclovoltagramm einer wässrigen $Fe(NO_3)_3$-Lösung und NH_4TcO_4-Lösung (1 mM) bei 50 mV/s; angesäuert mit Salpetersäure und einem Scanbereich von -0,1 V bis 0,5 V. 36
Abbildung 31: Cyclovoltagramm einer wässrigen $Fe(NO_3)_3$-Lösung und NH_4TcO_4-Lösung (1 mM) bei 50 mV/s, 100 mV/s und 200 mV/s; angesäuert mit Salpetersäure. 37

Abbildung 32: Cyclovoltagramm einer wässrigen $Fe(NO_3)_3$-Lösung und NH_4TcO_4-Lösung (1 mM) bei 50 mV/s, 100 mV/s und 200 mV/s; angesäuert mit Salpetersäure..... 38
Abbildung 33: Cyclovoltagramm einer wässrigen $Fe(NO_3)_3$-Lösung und NH_4TcO_4-Lösung (1 mM) bei 50 mV/s, 100 mV/s und 200 mV/s; angesäuert mit Schwefelsäure..... 40
Abbildung 34: Cyclovoltagramm einer wässrigen $Fe(NO_3)_3$-Lösung und NH_4TcO_4-Lösung (1 mM) bei 50 mV/s, 100 mV/s und 200 mV/s; angesäuert mit Schwefelsäure..... 41
Abbildung 35: Schematische Darstellung der Zelle zur Elektrodeposition. 42
Abbildung 36: Verwendeter Zellaufbau für die Elektrodeposition..... 43
Abbildung 37: Schematischer Aufbau der Elektrodepositionszelle..... 43
Abbildung 38: Abgeschiedenes Technetium auf Kupferfolie bei -0,85 V über 0,5 h..... 44
Abbildung 39: Abgeschiedenes Technetium auf Kupferfolie bei -0,85 V über 2 h..... 45
Abbildung 40: Voltagramm der Abscheidung von Technetium auf Kupfer bei -0,85 V über einen Zeitraum von 2 h..... 45
Abbildung 41: Abgeschiedenes Technetium auf Kupferfolie bei -0,85 V über 4 h mit gekühltem Sockel und Lösung. 46
Abbildung 42: Voltagramm der Abscheidung von Technetium auf Kupfer bei -0,85 V über einen Zeitraum von 4 h mit gekühltem Sockel und Lösung. 46

8. Literaturverzeichnis

[1] H. Georg Nadler, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* **2000**.
[2] T. A. Millensifer, D. Sinclair, I. Jonasson, A. Lipmann, *Critical metals handbook* **2014**, 340-360.
[3] M. Hartz, Bachelor thesis, Universität zu Köln (Köln), **2022**.
[4] P. N. Serrano, **2011**.
[5] C. Perrier, E. Segrè, *J. Chem. Phys.* **1937**, *5*, 712-716.
[6] K. Schwochau, *Technetium- Chemistry and Radiopharmaceutical Applications*, WILEY-VCH, Weinheim, **2000**.
[7] V. Peretroukhine, V. Radchenko, A. Kozar, V. Tarasov, I. Toporov, K. Rotmanov, L. Lebedeva, S. Rovny, V. Ershov, *C R Chim* **2004**, *7*, 1215-1218.
[8] E. Strub, D. Grödler, D. Zaratti, C. Yong, L. Dünnebier, S. Bazhenova, M. Roca Jungfer, M. Breugst, M. Zegke, *Chem. Eur. J* **2024**, *30*, e202400131.
[9] G. E. Boyd, *J. Chem. Educ.* **1959**, *36*, 3.
[10] M. Chotkowski, A. Czerwiński, *Electrochemistry of Technetium*, Springer Nature Switzerland AG, Cham, Switzerland, **2021**.
[11] W. D. Box, *N A* **1965**, *1*, 155-157.
[12] R. E. Voltz, M. L. Holt, *J. Electrochem. Soc.* **1967**, *114*, 128.
[13] L. Ciorciaro, *JUNGE WISSENSCHAFT 98* **2012**, 18-25.
[14] J. Eakins, D. Humphries, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1963**, *25*, 737.
[15] J. O. Zerbino, A. M. Castro Luna, C. F. Zinola, E. Méndez, M. E. Martins, *J. Electroanal. Chem.* **2002**, *521*, 168-174.
[16] A. Maslennikov, M. Masson, V. Peretroukhine, M. Lecomte, *Radiochim. Acta* **1999**, *84*, 53-58.
[17] L. Astheimer, K. Schwochau, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1976**, *38*, 1131-1134.
[18] A. Vargas-Uscategui, E. Mosquera, L. Cifuentes, *Electrochim. Acta* **2013**, *109*, 283-290.
[19] R. Garcia-Garcia, G. Ortega-Zarzosa, M. Rincón, G. Orozco, *Electrocatalysis* **2015**, *6*, 263-273.
[20] E. Méndez, M. a. F. Cerdá, A. M. Castro Luna, C. F. Zinola, C. Kremer, M. a. E. Martins, *J. Colloid Interface Sci.* **2003**, *263*, 119-132.
[21] B. P. Hahn, R. A. May, K. J. Stevenson, *Langmuir* **2007**, *23*, 10837-10845.
[22] OECD / NEA, https://oecd-nea.org/janisweb/, **2024**.
[23] T. Watanabe, S. D. Reeder, *Nuclear Science and Engineering* **1970**, *41*, 188-192.
[24] U. Ritgen, in *Analytische Chemie II*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2020**, pp. 125-136.
[25] N. Elgrishi, K. J. Rountree, B. D. McCarthy, E. S. Rountree, T. T. Eisenhart, J. L. Dempsey, *J. Chem. Educ.* **2018**, *95*, 197-206.
[26] P. Joshi, D. Sutrave, *Int. J. Chemtech Res* **2018**, *11*, 77.
[27] P. Kurzweil, *Angewandte Elektrochemie*, Springer, **2020**.
[28] H. Yamada, K. Yoshii, M. Asahi, M. Chiku, Y. Kitazumi, *Electrochemistry* **2022**, *90*, 102005-102005.
[29] K. Wijeratne, *Conducting Polymer Electrodes for Thermogalvanic Cells, Vol. 1971*, Linköping University Electronic Press, **2019**.
[30] A. Edelmann, in *P-Modul*, Nuklearchemie, Köln, **2023**.
[31] M. Hartz, in *P-Modul*, Nuklearchemie, Köln, **2024**.
[32] K. O. Gonzalez, Bachelor thesis, Universität zu Köln (Köln), **2022**.
[33] P. Vanysek, *CRC handbook of chemistry and physics* **2000**, *8*, 8-33.

Danksagung

Ich bedanke mich bei PD Dr. Erik Strub für die Möglichkeit, auch meine Masterarbeit in der Nuklearchemie zu schreiben, sowie für das Vertrauen, die Hilfe und die Gelegenheit, mein Projekt frei und selbstständig umsetzen zu dürfen.

Außerdem möchte ich mich bei dem gesamten Arbeitskreis bedanken, der mich freundlich aufgenommen und stets unterstützt hat.

Meiner Familie möchte ich besonders für die mir entgegengebrachte Geduld und Unterstützung über all die Jahre des Studiums danken. Ohne euch wäre das alles nicht möglich gewesen. Vielen Dank!

Auch meinen Freunden gilt größter Dank für die Zerstreuung während der letzten beiden Jahre des Masters und die gesamte Studienzeit davor. Hierbei möchte ich besonders die Gruppe der 5. Reihe, die Jungs und meinen langjährigen Mitbewohner erwähnen. Danke euch allen!

Besonders hervorzuheben ist dabei Dr. Lars Hemmersbach: Für *Spass und Freud*, die ein oder andere Flasche Wein, schier unermessliches Fachwissen und die Geduld, mir jede noch so triviale Frage zu beantworten.

Abschließend möchte ich erneut meiner besseren Hälfte danken, für die Motivation, die nötig war, beste Verpflegung, ein immer offenes Ohr, Geduld und Zuneigung. Alles Weitere lässt sich nicht in Worte fassen.