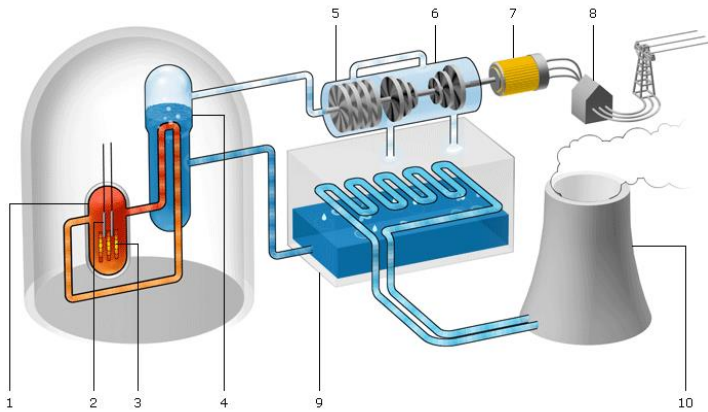
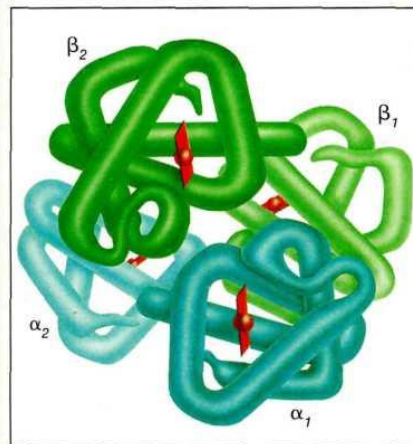


Kernchemie



Komplexchemie

B5 Modell des Hämoglobinmoleküls.
Rot: Häm-Moleküle

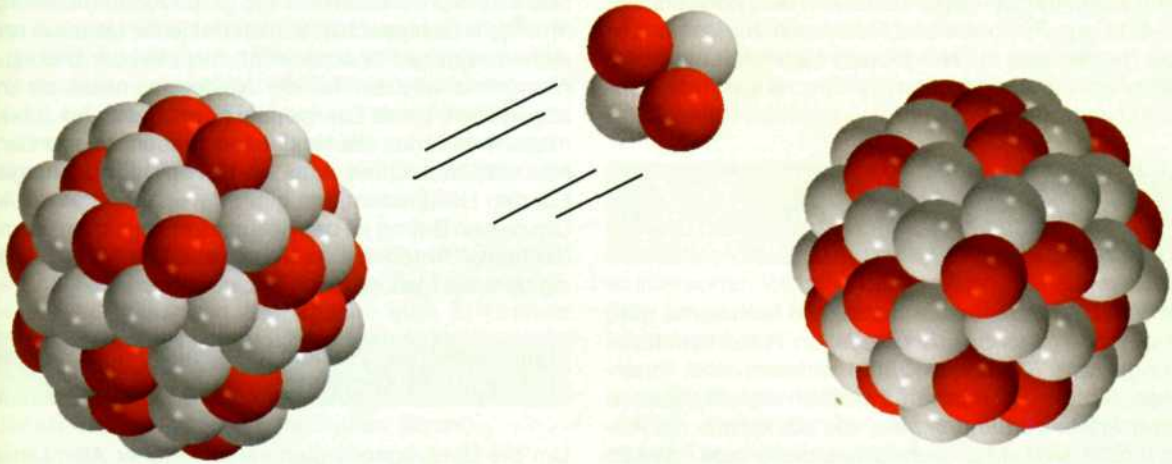


Stoffchemie



k10	2
Altersbestimmung	18
Isotopentafel - Übersicht mit Zerfallsarten	20
Isotopentafel-Dorn-Bader	21
Komplexe	22
Weitere Übungsaufgaben Komplexe	41
Beispiel Handout	46
Vorgaben für Präsentation	60

Radioaktivität und Kernreaktionen

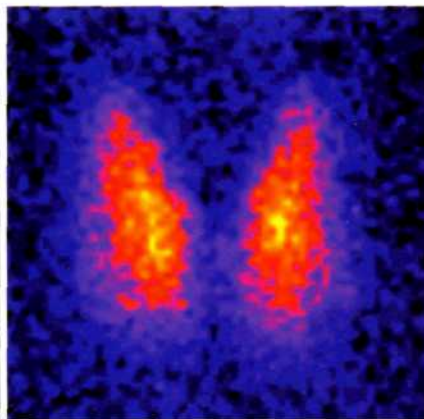


Für die chemischen Vorgänge sind die Elektronenhüllen der Atome, Moleküle und Ionen von ausschlaggebender Bedeutung. Bei chemischen Reaktionen werden nicht die Atomkerne selbst, sondern nur die Struktur der Elektronenhüllen und die Anordnung der Kerne zueinander verändert. Von den Kerneigenschaften sind für die Chemie in der Regel nur die Kernladung und die Kernmasse von Belang. Die Kernladung bestimmt die Anzahl der Elektronen, die zu-

sammen mit dem Kern ein neutrales Atom bilden. Die Kernmasse schlägt sich in den Massenverhältnissen bei chemischen Reaktionen nieder.

Dennoch besitzen die Atomkerne wichtige weitere Eigenschaften und eine komplizierte Innenstruktur. Ihre Erforschung stellt an die Wissenschaft hohe Anforderungen, auch in experimenteller Hinsicht. Die Kerneigenschaften lassen sich in vielen Anwendungen nutzen. So ist der Einsatz der von Atomkernen

ausgehenden Strahlung ein zentraler Bestandteil medizinischer Diagnostik und Therapie geworden. Die Energiefreisetzung bei Kernreaktionen in Kernkraftwerken trägt zur Deckung des Energiebedarfs der Menschheit bei. Aber auch diese Form der Gewinnung nutzbarer Energie ist mit Problemen verknüpft, die teilweise als ungelöst betrachtet werden. Die Kernfusion wird von vielen als wichtigste zukünftige Energiequelle der Menschheit angesehen.



10.1 Bindung in Atomkernen

Die Kerne aller Atome – mit Ausnahme des Wasserstoffatoms – sind aus Protonen und Neutronen zusammengesetzt, die gemeinsam als **Nukleonen** bezeichnet werden. Die Nukleonenzahl A ergibt sich als Summe aus Protonenzahl Z und Neutronenzahl N .

Als Nuklid bezeichnet man einen Atomkern bzw. ein Atom mit einer ganz bestimmten Protonenzahl und Nukleonenzahl.

Es stellt sich die Frage, warum es stabile Atomkerne gibt, obwohl zwischen den positiv geladenen Protonen starke Abstoßungskräfte (Coulomb-Kräfte) wirksam sind. Innerhalb eines Atomkerns müssen zwischen den Nukleonen Anziehungskräfte vorhanden sein, die stärker als die Abstoßungskräfte sind. Man bezeichnet diese sehr starken und nur auf kurze Entfernungen (etwa 10^{-15} m) wirkenden Kräfte als **Kernkräfte**. Die Klärung der Natur der Kernkräfte, die unabhängig von der elektrischen Ladung zwischen allen Nukleonen wirksam sind, ist Ziel der Forschung.

Massendefekt und Kernbindungsenergie. Auch ohne genaue Kenntnisse über die Kernkräfte sind zuverlässige Aussagen über die Energie möglich, mit der die Nukleonen gebunden sind. Ein Heliumatomkern, der aus 2 Protonen und 2 Neutronen besteht, müsste die Masse $m = 2 \cdot 1,0073 \text{ u} + 2 \cdot 1,0087 \text{ u} = 4,0320 \text{ u}$ besitzen. Sehr genaue massenspektroskopische Untersuchungen haben jedoch ergeben, dass ein Heliumatomkern nur die Masse $m = 4,0015 \text{ u}$ besitzt. Ähnliche Feststellungen bei allen anderen Atomkernen zeigen: Die Masse eines Atomkerns ist kleiner als die Summe der Massen seiner Nukleonen. Diese Massendifferenz bezeichnet man als **Massendefekt** Δm .

Nach der von A. EINSTEIN 1905 gefundenen Beziehung $W = m \cdot c^2$ ($c =$ Lichtgeschwindigkeit) ist jeder Masse m eine bestimmte Energie W äquivalent, d. h., bei der Bildung eines Atomkerns wird ein Teil der Nukleonenmasse als Energie abgegeben. Diese Energie, die man umgekehrt aufwenden muss, wenn man die Nukleonen wieder voneinander trennen will, bezeichnet man als **Kernbindungsenergie** W_b . Für den Heliumatomkern gilt: $W_b = \Delta m \cdot c^2 \approx -28,4 \text{ MeV}$. Um diesen Betrag ist der Heliumatomkern energieärmer als die freien Protonen und Neutronen. Der Massendefekt ist ein direktes Maß für die Kernbindungsenergie.

Man bezeichnet die dem Massendefekt Δm äquivalente Energie als Kernbindungsenergie W_b .

Um die Bindungsenergien verschiedener Atomkerne vergleichen zu können, ist es zweckmäßig, nicht die gesamte Bindungsenergie, sondern den auf ein Nukleon entfallenden Anteil der Bindungsenergie anzugeben.

Die Abhängigkeit der Bindungsenergie je Nukleon W_b/A von der Nukleonenzahl A zeigt \triangleright B 1. In dieser Darstellung wird W_b/A mit negativem Vorzeichen angegeben (einem ungebundenen Nukleon wird die Bindungsenergie null zugeordnet). Je tiefer in der Kurve W_b/A liegt, umso mehr Energie wurde bei der Bildung des betreffenden Atomkerns frei, d. h., desto energieärmer und somit stabiler ist der Atomkern.

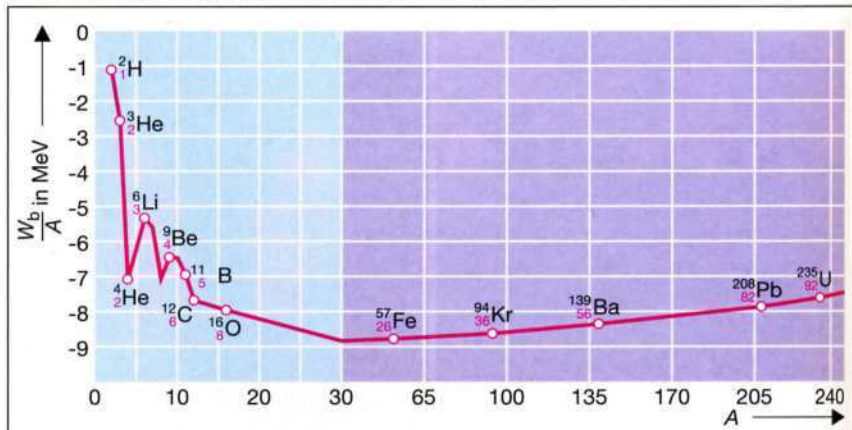
Auffallend ist die vergleichsweise große Stabilität des Heliumatomkerns ($W_b/A \approx -7,1 \text{ MeV}$). W_b/A liegt am tiefsten bei Nukleonenzahlen um 60 (Elemente: Eisen, Nickel). Sowohl zu kleineren als auch zu größeren Nukleonenzahlen hin nimmt W_b/A zu.

A 1 Berechnen Sie: a) den Massendefekt (in mg) und die Kernbindungsenergie (in J und kW·h) bei der Bildung von 1 mol Heliumatomkernen aus freien Nukleonen; b) die der atomaren Masseneinheit 1 u äquivalente Energie (in J und MeV).

Atomare Masseneinheit	1 u = $1,66 \cdot 10^{-27}$ kg
Elektronvolt*	1 eV = $1,60 \cdot 10^{-19}$ J
Megaelektronvolt	1 MeV = 10^6 eV
Kilowattstunde	1 kW·h = $3,60 \cdot 10^6$ J

*1 eV ist die Energie, die ein Elektron beim Durchlaufen einer Potentialdifferenz von 1V im Vakuum gewinnt.

B 1 Bindungsenergie je Nukleon W_b/A in Abhängigkeit von der Nukleonenzahl A



10.2 Die natürliche Radioaktivität

Im Jahre 1896 entdeckte H. BECQUEREL, dass von Uranmineralien dauernd unsichtbare Strahlen ausgehen, die in der Lage sind, fotografische Platten durch schwarzes Papier hindurch zu schwärzen, die Luft zu ionisieren, ein elektrisch aufgeladenes Elektroskop zu entladen und sogar dünne Bleche z. B. aus Aluminium zu durchdringen. Die Natur dieser Strahlung konnte von H. BECQUEREL nicht geklärt werden.

Radioaktivität. Das Ehepaar M. und P. CURIE fand 1898 bei der Untersuchung von Uranpechblende zwei neue Elemente, das *Polonium* und das *Radium* (Aus 2t Uranerz konnten 0,1g Radiumchlorid gewonnen werden!), welche noch viel stärker als Uran Strahlen aussenden. Die Eigenschaft von Stoffen, Strahlen auszusenden, bezeichnete M. CURIE als *Radioaktivität* (von lat. radius, Strahl).

Zwei Jahre später stellte E. RUTHERFORD fest, dass die von radioaktiven Stoffen ausgehende Strahlung nicht einheitlich ist. Die Ablenkung der Strahlung in einem magnetischen oder elektrischen Feld (\triangleright B1) zeigt, dass sie aus drei Strahlenarten besteht: α -, β - und γ -Strahlen. Genauere Untersuchungen ergaben schließlich, dass es sich bei den α -Strahlen um Heliumatomkerne (${}^4_2\text{He}^{2+}$ -Ionen), bei den β -Strahlen um Elektronen (e^-) und bei den γ -Strahlen um elektromagnetische Wellen sehr kleiner Wellenlängen (0,01 bis 10pm) handelt. Da sich elektromagnetische Wellen in vielen Fällen wie Teilchenstrahlen (Photonenstrahlen) verhalten, spricht man auch von γ -Quanten.

α -Strahlen haben wegen der starken Wechselwirkung mit anderen Atomen in Luft nur eine Reichweite von einigen Zentimetern und werden bereits durch Papier abgeschirmt (\triangleright B4). β -Strahlen besitzen in Luft eine Reichweite von

einigen Metern und werden durch Aluminium von wenigen Millimetern Stärke zurückgehalten.

γ -Strahlen durchdringen noch Blei von einigen Zentimetern Dicke. Für γ -Strahlen kann man keine maximale Reichweite angeben.

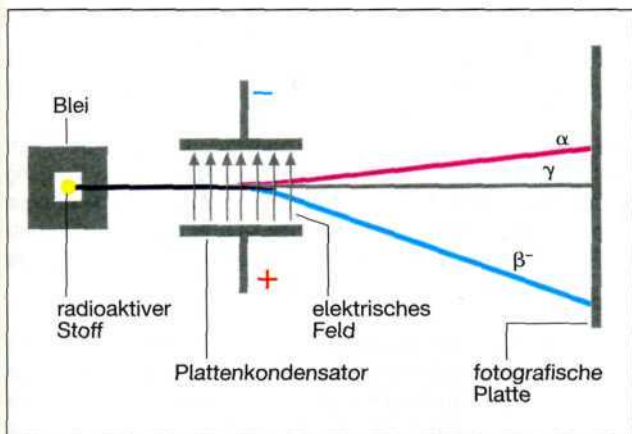
Nachweisverfahren für α -, β - und γ -Strahlen. Die Verfahren zur Identifizierung und quantitativen Bestimmung der verschiedenen Strahlenarten beruhen auf der Wechselwirkung der Strahlen mit Materie, insbesondere auf der ionisierenden Wirkung der Strahlen. Die energiereichen α -Strahlen wirken besonders stark ionisierend, während die Ionisation bei β - und γ -Strahlen wesentlich geringer ist.

In einem **Geiger-Müller-Zähler** (\triangleright B2) werden besonders durch α - und β -Strahlen Gasatome (z. B. Argonatome) ionisiert. Die gebildeten Ionen erzeugen durch Stöße weitere Ionen, sodass schließlich eine „Ladungswave“ entsteht. Die bei den Ionisationsprozessen entstandenen Elektronen erzeugen einen Stromstoß, der gezählt oder hörbar gemacht werden kann.

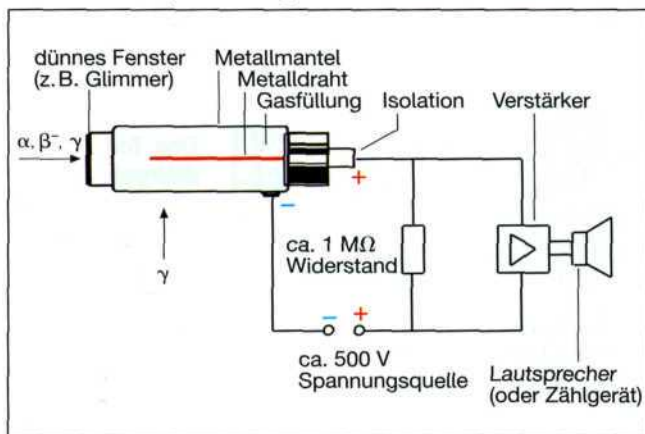
In einer **Nebelkammer**, einer mit übersättigtem Dampf (z. B. Methanoldampf) gefüllten Kammer, kondensiert der Dampf an den von den Teilchen der α - und β -Strahlen erzeugten Ionen zu kleinen Tröpfchen. Die Bahnen der Teilchen werden als Nebelspuren sichtbar.

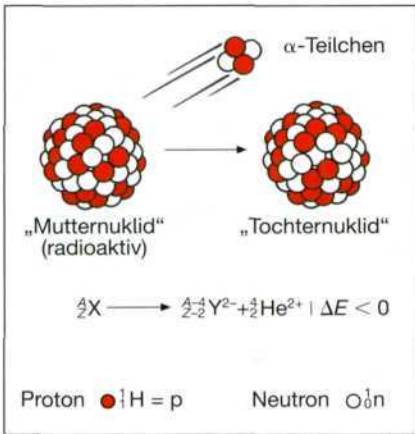
γ -Strahlen können besser mit einem **Scintillationszähler** nachgewiesen werden. In einem mit Thalliumionen dotierten Natriumiodidkristall werden durch die γ -Strahlen zunächst Elektronen energetisch angeregt, welche dann Licht (Photonen) emittieren. Die so erzeugten Lichtblitze („Scintillationen“) werden mithilfe einer Fozelle elektronisch registriert.

B1 Ablenkung der von einem radioaktiven Stoff ausgesandten Strahlen in einem elektrischen Feld (Aufsicht)



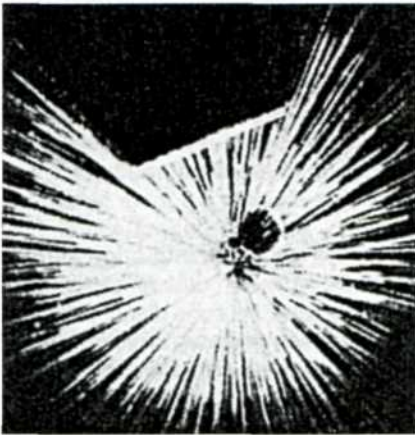
B2 Geiger-Müller-Zähler (schematisch). Jedes Strahlungsteilchen oder -quant erzeugt einen kleinen Stromstoß



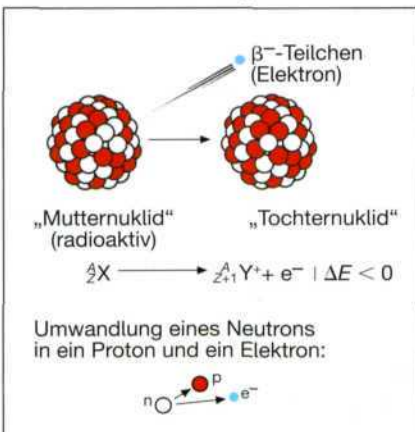


B3 α -Zerfall: Emission eines Heliumatomkerns

B4 Nebelkammerbild von α -Strahlen (oben: Abschirmung durch Papier)



B5 β^- -Zerfall: Emission eines Elektrons (Umwandlung eines Neutrons in ein Proton und ein Elektron)



Bei der Untersuchung natürlicher radioaktiver Elemente stellte man fest, dass in den Proben *neue* Elemente auftraten. Dies ist nur erklärbar, wenn bei der Aussendung von Strahlen die *Atomkerne* der Ausgangselemente verändert werden. Dafür spricht auch das Auftreten der aus Nukleonen zusammengesetzten Heliumionen (α -Strahlen).

Arten des natürlichen radioaktiven Zerfalls. Die natürliche Radioaktivität ist auf den Zerfall *instabiler Atomkerne* zurückzuführen.

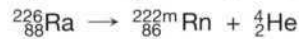
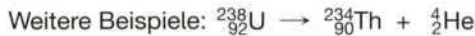
Atomkerne bzw. Atome, die spontan ohne äußere Einwirkung unter Strahlung zerfallen, bezeichnet man als Radionuklide.

Die Atomhülle ist bei den radioaktiven Zerfallsprozessen primär nicht beteiligt. Die Emission von α - und β^- -Strahlen wird weder durch Temperatur- oder Druckänderungen noch durch den Bindungszustand der Atome beeinflusst. Bei den in der Natur vorkommenden radioaktiven Elementen treten hauptsächlich zwei Arten des radioaktiven Zerfalls auf: α -Zerfall und β^- -Zerfall.

Beim **α -Zerfall** wird aus dem Kern eines radioaktiven Atoms, dem „Mutterkern“, ein Heliumatomkern (α -Teilchen, ${}^4_2\text{He}^{2+}$) ausgeschleudert (\triangleright B3). Unter Rückstoß entsteht ein neuer Atomkern, das „Tochternuklid“, das eine um zwei verkleinerte Protonenzahl und eine um vier verkleinerte Nucleonenzahl besitzt. Die von zahlreichen Kernen derselben Art ausgesandten Heliumatomkerne bilden die α -Strahlen. Die Anfangsgeschwindigkeit der α -Teilchen beträgt etwa 15000 km/s (5 % der Lichtgeschwindigkeit) bei einer durchschnittlichen Energie von 5 MeV. α -Teilchen derselben Zerfallsreaktion besitzen immer die gleiche Energie und erzeugen in der Nebelkammer annähernd gleich lange, kräftige, kurze und meist geradlinige Spuren (\triangleright B4).



Die Teilchen entstehen zunächst als Ionen. Unmittelbar nach der Emission zieht das Heliumkation Hüllenelektronen von anderen Atomen aus der Umgebung, die dadurch zu Kationen werden, an und wird so zu einem Heliumatom. An die gebildeten Kationen gibt das Bleianion seine Elektronen ab und wird zu einem Bleiatom. **Kernchemische Gleichungen** werden daher – wie in den nachfolgenden Beispielen – *ohne Ladungsangaben* geschrieben. Symbole wie z. B. ${}^{238}_{92}\text{U}$ kennzeichnen also stets den betreffenden Atomkern.

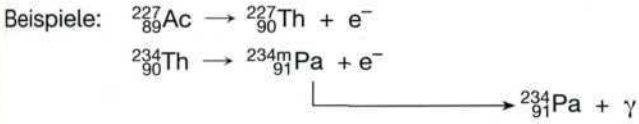


Das Tochternuklid entsteht häufig nicht im Grundzustand, sondern in einem *energetisch angeregten, metastabilen Kernzustand* (Symbol: m). Der Übergang von einem angeregten Zustand in einen angeregten Zustand geringerer Energie oder den Grundzustand erfolgt durch Emission von γ -Quanten. Die Aussendung von γ -Quanten (γ -Strahlen) aus dem Atomkern verändert nicht die Art des Atomkerns.

Beim **β^- -Zerfall** wird aus dem Kern eines radioaktiven Atoms ein Elektron (β^- -Teilchen, e^-) ausgeschleudert, das durch Umwandlung eines Neutrons in ein Proton entsteht (\triangleright B5). Der neue Atomkern hat eine um eins größere Protonenzahl und eine gegenüber dem Ausgangskern unveränderte Nucleonenzahl.

Die natürliche Radioaktivität

Die von zahlreichen Kernen derselben Atomart ausgesandten Elektronen bilden die β^- -Strahlen. Im Gegensatz zu den α -Teilchen besitzen die Elektronen der β^- -Strahlen unterschiedliche Energien (0,02 MeV bis 1 MeV) und Geschwindigkeiten zwischen null und nahezu Lichtgeschwindigkeit. In der Nebelkammer erzeugen β^- -Strahlen schwache, nicht geradlinige Nebelspuren.



Auch beim β^- -Zerfall entstehen die Tochternuklide häufig in angeregten Kernzuständen und es erfolgt eine Emission von γ -Quanten. Diese bewegen sich stets mit Lichtgeschwindigkeit und haben Energien von 0,01 MeV bis ca. 10 MeV. γ -Strahlen entstehen nur im Zusammenhang mit α - bzw. β^- -Zerfällen.

Für die beiden radioaktiven Zerfallsarten gelten die von K. FAJANS und F. SODDY 1913 aufgestellten *radioaktiven Verschiebungssätze*:

- a) Wenn ein Radionuklid ein α -Teilchen aussendet, entsteht das Nuklid eines neuen Elements, das im PSE zwei Stellen vor dem Ausgangselement steht.
- b) Wenn ein Radionuklid ein β^- -Teilchen aussendet, entsteht das Nuklid eines neuen Elements, das im PSE eine Stelle hinter dem Ausgangselement steht.

Grundgesetz des radioaktiven Zerfalls. Bei den radioaktiven Zerfallsprozessen wandeln sich die Atomkerne völlig unabhängig voneinander um. Es ist unmöglich, den Zeitpunkt des Zerfalls für einen einzelnen Atomkern vorauszusagen. Für eine große Anzahl von instabilen Atomkernen können jedoch Aussagen darüber gemacht werden, welcher Anteil der vorhandenen Atomkerne in einer bestimmten Zeit zerfällt.

Eine messbare Größe für die Abnahme der Anzahl der instabilen Atomkerne in einer radioaktiven Stoffportion ist die **Aktivität A**. Darunter versteht man den Quotienten aus der Anzahl ΔN_z der Kernzerfälle und dem Zeitintervall Δt , in dem diese Zerfälle erfolgen.

$$A = \frac{\Delta N_z}{\Delta t} \text{ bzw. } A = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\Delta N_z}{\Delta t} = \frac{dN_z}{dt} \quad \text{Einheit: 1 Bq (Becquerel) = 1 s}^{-1}$$

Ist $N(0)$ die Anzahl der zu Beginn einer Zählung ($t = 0$ s) vorhandenen instabilen Atomkerne, so bedeutet $N(t) = N(0) - N_z$ die Anzahl der zur Zeit t noch vorhandenen instabilen Atomkerne. Die Aktivität kann damit auch als die Abnahme $-dN(t)$ dieser Anzahl, bezogen auf die zugehörige Zeit dt , geschrieben werden:

$$A = \frac{dN_z}{dt} = - \frac{dN(t)}{dt}$$

Es ist plausibel anzunehmen, dass die Aktivität einer radioaktiven Stoffportion proportional zur Anzahl $N(t)$ der darin enthaltenen instabilen Kerne ist:

$$- \frac{dN(t)}{dt} = \lambda \cdot N(t)$$

Diese Gleichung beschreibt eine Eigenschaft derjenigen Funktionen $N = N(t)$, welche die Abhängigkeit der Anzahl N von der Zeit t ausdrückt: Die Ableitung dN/dt ist proportional zum Funktionswert N selbst (\triangleright A3a). Diese Bedingung wird erfüllt von der Funktion:

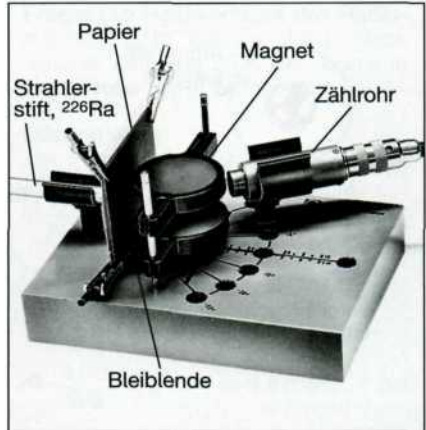
$$N(t) = N(0) \cdot e^{-\lambda \cdot t} \quad \text{Grundgesetz des radioaktiven Zerfalls}$$

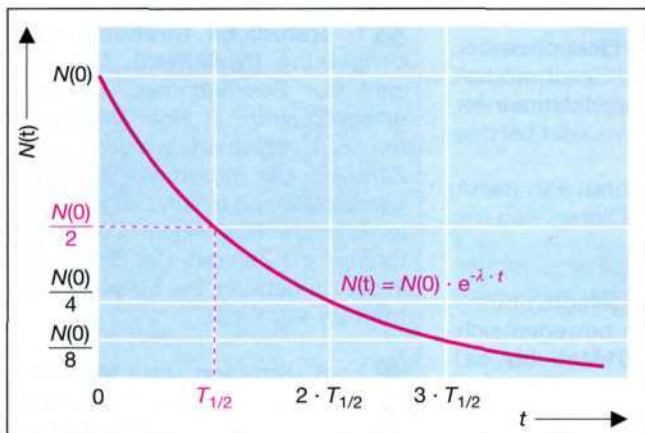
Da die Aktivität A proportional zur Anzahl N ist, klingt auch die Aktivität exponentiell ab. λ heißt **Zerfallskonstante** (Einheit: 1 s^{-1}) und hat für jedes Radionuklid einen charakteristischen Wert. Diese Werte müssen stets experimentell bestimmt werden.

V 1 Natürliche Strahlung der Umgebung (Nulleffekt). Die Anzahl der Stromimpulse, die mit einem Zählrohr in einer bestimmten Zeit registriert werden, wird *Zählrate* oder *Impulsrate* genannt. Messen Sie mit einem Geiger-Müller-Zählrohr und einem Zählgerät fünfmal die Zählrate der Strahlung in der Umgebung. Die Messzeit beträgt jeweils 1 min.

V 2 β^- -Strahlen im Magnetfeld. In einem Magnetfeld wirkt auf bewegte geladene Teilchen die *Lorentzkraft*. Sie wirkt immer senkrecht zur Bewegungsrichtung der Teilchen und senkrecht zu den magnetischen Feldlinien. Das Vorzeichen der Ladung der Teilchen bestimmt die Orientierung der Kraft. a) Bringen Sie zwischen einen Strahlerstift (zul. ${}^{226}\text{Ra}$ -Präparat) und ein Zählrohr ein Blatt Papier (Abschirmung von α -Strahlen) sowie ein Bleiblech mit Loch (Blende) und messen Sie die Zählrate in geradliniger Verlängerung und bei Winkeln von 30° und -30° . b) Messen Sie die Zählraten entsprechend, wenn zusätzlich ein Magnet in den Strahlengang gebracht wird (\triangleright B6). Die Messzeit beträgt jeweils 1 min.

B6 β^- -Strahlen im Magnetfeld. Die Richtung der Ablenkung ergibt sich aus der Drei-Finger-Regel der linken Hand





B7 Grafische Darstellung des Grundgesetzes für den radioaktiven Zerfall

In \triangleright B7 ist das Zerfallsgesetz grafisch dargestellt. Von einem bestimmten Radionuklid zerfällt in jeder Zeiteinheit ein gleich bleibender Bruchteil der jeweils noch vorhandenen Atomkerne.

Unter der **Halbwertszeit $T_{1/2}$** versteht man die Zeit, in der die Hälfte einer vorliegenden Anzahl von radioaktiven Atomkernen zerfallen ist (\triangleright A3b). Es gilt:

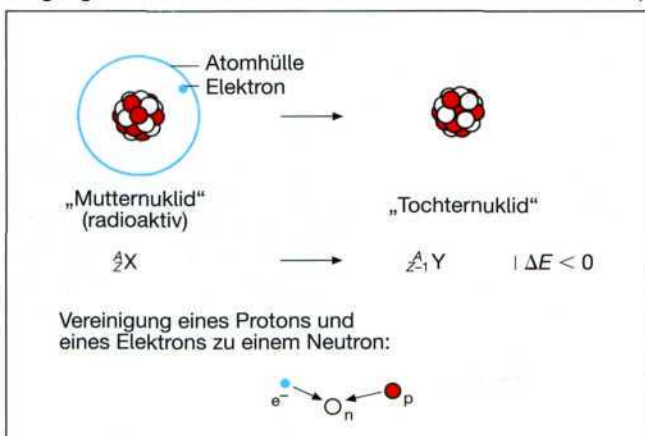
$$T_{1/2} = \frac{\ln 2}{\lambda}$$

Die Halbwertszeit eines Radionuklids ist vom Alter einer vorliegenden Stoffportion sowie vom physikalischen und chemischen Zustand des Radionuklids unabhängig und wird meist anstelle der Zerfallskonstante zur Kennzeichnung des Radionuklids verwendet (\triangleright B8).

Radio-nuklid	Halbwertszeit $T_{1/2}$	Zerfalls-art	spezifische Aktivität $a = A/m$ in Bq/g
$^{238}_{92}\text{U}$	$4,47 \cdot 10^9 \text{ a}$	α	$1,24 \cdot 10^4$
$^{239}_{94}\text{Pu}$	$2,41 \cdot 10^4 \text{ a}$	α	$2,26 \cdot 10^9$
$^{226}_{88}\text{Ra}$	1600 a	α	$3,66 \cdot 10^{10}$
$^{222}_{86}\text{Rn}$	3,825 d	α	$5,7 \cdot 10^{15}$
$^{14}_6\text{C}$	5736 a	β^-	$1,65 \cdot 10^{11}$
$^{137}_{55}\text{Cs}$	30,17 a	β^-	$3,2 \cdot 10^{12}$
^3_1H	12,32 a	β^-	$3,57 \cdot 10^{14}$
$^{214}_{82}\text{Pb}$	26,8 min	β^-	$1,2 \cdot 10^{18}$

B8 Halbwertszeiten und spezifische Aktivitäten von Radionukliden (a = Jahr, d = Tag, min = Minute)

B9 ϵ -Zerfall: Einfang eines Elektrons aus der Atomhülle (Vereinigung eines Protons und eines Elektrons zu einem Neutron)



Zerfallsreihen. In der Natur existieren Radionuklide mit extrem großen Halbwertszeiten. Diese sogenannten *Ur-nuklide* stammen aus der Entstehungszeit der Elemente. (Das Alter der Erde wird auf etwa 4,6 Mrd. Jahre geschätzt.)

Bei einigen der radioaktiven Urnuklide tritt neben dem α - und β^- -Zerfall noch eine weitere Art des radioaktiven Zerfalls auf, die man als **Elektroneneinfang** oder **ϵ -Zerfall** bezeichnet (\triangleright B9). Der Atomkern fängt ein *Elektron aus der Atomhülle* ein (meist aus der K-Schale: „K-Einfang“), wodurch sich ein Proton in ein Neutron umwandelt. Es entsteht ein neuer Atomkern mit einer um eins verminderten Protonenzahl und einer gegenüber dem Ausgangskern unveränderten Nucleonenzahl.



Unter den radioaktiven Urnukliden kann man solche *ohne Zerfallsreihe* (z. B. $^{40}_{19}\text{K}$) und solche *mit Zerfallsreihe* (z. B. $^{238}_{92}\text{U}$) unterscheiden.

Eine *Zerfallsreihe* entsteht, wenn bei den Kernumwandlungen aus den radioaktiven Urnukliden neue Nuklide entstehen, welche selbst wieder radioaktiv sind. Der Zerfall geht dann weiter und endet erst bei einem inaktiven (stabilen) Nuklid. In der Natur kommen noch drei nach typischen Nukliden benannte Zerfallsreihen vor: Thorium-Reihe (von $^{232}_{90}\text{Th}$ zu $^{208}_{82}\text{Pb}$), Uran-Actinium-Reihe (von $^{235}_{92}\text{U}$ über $^{227}_{89}\text{Ac}$ zu $^{207}_{82}\text{Pb}$), Uran-Radium-Reihe (von $^{238}_{92}\text{U}$ über $^{226}_{88}\text{Ra}$ zu $^{206}_{82}\text{Pb}$).

In den frühen Zeiten der Erdgeschichte existierte eine vierte Zerfallsreihe, die Plutonium-Neptunium-Reihe. Aus dem Anfangsnuklid $^{241}_{94}\text{Pu}$ bildete sich über $^{237}_{93}\text{Np}$ das Endnuklid $^{209}_{83}\text{Bi}$. Diese Zerfallsreihe ist „ausgestorben“, weil das langlebigste Nuklid dieser Reihe ($^{237}_{93}\text{Np}$) eine – verglichen mit dem Alter der Erde – kleine Halbwertszeit von $2,14 \cdot 10^6 \text{ a}$ hat.

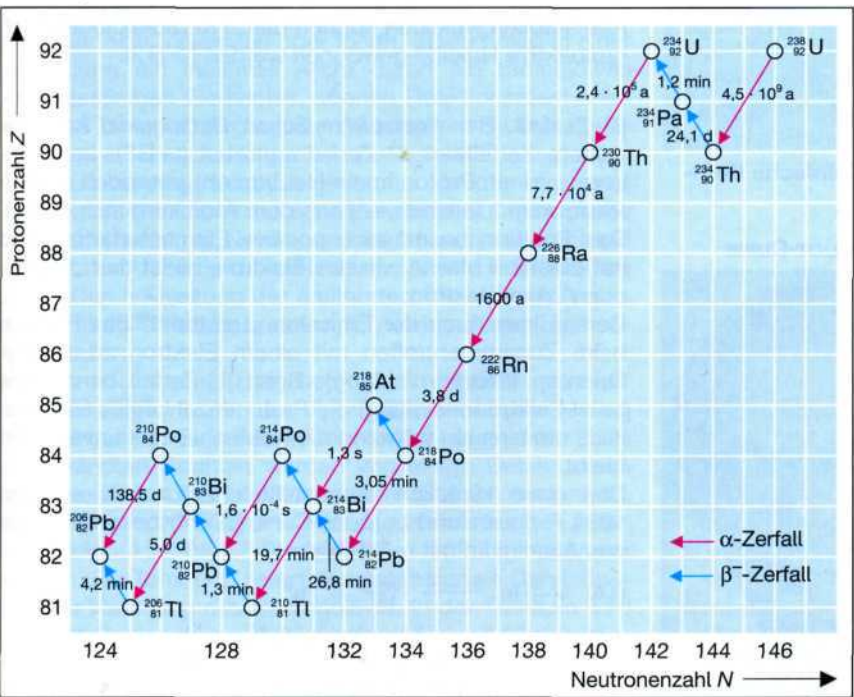
Die natürliche Radioaktivität

Die Uran-Radium-Zerfallsreihe ist in > B10 dargestellt. In allen Zerfallsreihen treten nur α - und β^- -Zerfälle auf. Diese sind in den meisten Fällen mit der Aussendung von γ -Strahlen verbunden.

Es gibt in den Zerfallsreihen einige Nuklide, die entweder α -Teilchen oder β^- -Teilchen aussenden können. Außer bei $^{212}_{83}\text{Bi}$ (Nuklid der Thorium-Reihe) sendet ein Nuklid im Wesentlichen (zu 99 % und mehr) nur eine Teilchenart aus. Der einzelne Atomkern kann *niemals gleichzeitig* beide Teilchenarten aussenden. Von einem natürlichen radioaktiven Präparat gehen in der Regel gleichzeitig α -, β^- - und γ -Strahlen aus. Dies liegt daran, dass eine Mischung von Ausgangs- und Folgenukliden mit verschiedener Zerfallsart vorliegt. Eine solche Mischung bildet sich stets von selbst, wenn die beim Zerfall von Radionukliden entstehenden neuen Nuklide wieder radioaktiv sind.

Energieumsatz beim radioaktiven Zerfall. Die von radioaktiven Atomen emittierten Teilchen sowie die durch den Rückstoß bewegten neuen Atome geben ihre Energie, welche aus Massendefekten resultiert, durch Wechselwirkung mit anderen in der Umgebung befindlichen Atomen an diese ab. Ein radioaktives Präparat ist daher stets etwas wärmer als seine Umgebung. Bei der radioaktiven Umwandlung von 1 kg $^{226}_{88}\text{Ra}$ in $^{206}_{82}\text{Pb}$ würde insgesamt eine (kinetische) Energie von etwa $14,5 \cdot 10^{12} \text{ J}$ frei. Dies entspricht der Energie, die bei der Verbrennung von etwa 500 000 kg Kohle entsteht! Die Freisetzung dieser gewaltigen Energie erfolgt jedoch innerhalb eines sehr langen Zeitraumes. Trotzdem hat die beim radioaktiven Zerfall frei werdende Energie geologische Bedeutung, z. B. für Aufschmelzungen und Bewegungen im Magma und als Folge davon für die Drift der Kontinente, Erdbeben und Vulkantätigkeit.

B10 Uran-Radium-Zerfallsreihe (a = Jahr, d = Tag, h = Stunde, min = Minute, s = Sekunde)



A 1 Formulieren Sie die kernchemischen Gleichungen für den α -Zerfall von $^{212}_{83}\text{Bi}$, $^{224}_{88}\text{Ra}$, $^{232}_{90}\text{Th}$, $^{238}_{92}\text{U}$ und den β^- -Zerfall von $^{85}_{36}\text{Kr}$, $^{131}_{53}\text{I}$, $^{212}_{83}\text{Bi}$, $^{241}_{94}\text{Pu}$.

A 2 a) In jeder der in der Natur vorkommenden drei Zerfallsreihen tritt ein Isotop des Edelgases Radon auf. Welche Bedeutung hat diese Tatsache für die Verbreitung der natürlichen Radionuklide?

b) Formulieren Sie die kernchemischen Gleichungen für den α -Zerfall der Radionuklide $^{219}_{86}\text{Rn}$, $^{220}_{86}\text{Rn}$ und $^{222}_{86}\text{Rn}$.

A 3 a) Zeigen Sie durch Differenzieren und Einsetzen, dass die Funktion $N(t) = N(0) \cdot e^{-\lambda \cdot t}$ der folgenden Proportionalität genügt: $-dN(t)/dt = \lambda \cdot N(t)$.

b) Zeigen Sie mathematisch, dass gilt: $T_{1/2} = (\ln 2)/\lambda$.

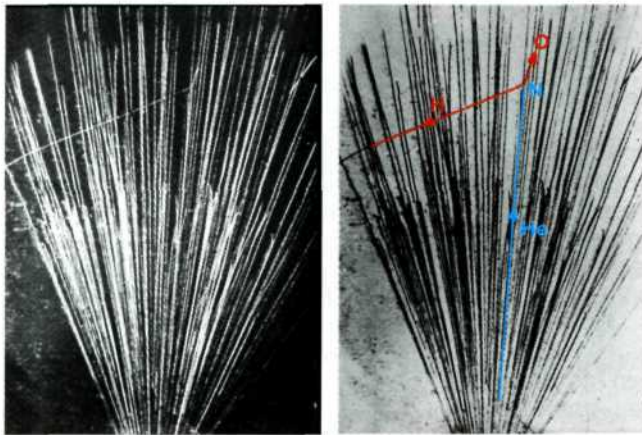
A 4 a) Das Radionuklid $^{60}_{29}\text{Co}$ zeigt β^- -Zerfall mit einer Halbwertszeit von 5,27 a. Welcher Anteil des Radionuklids ist in einer reinen Probe nach einem Jahr noch vorhanden? b) Beim β^- -Zerfall von $^{231}_{90}\text{Th}$ sind nach 85 h noch 10 % der ursprünglich vorhandenen Atome $^{231}_{90}\text{Th}$ vorhanden. Wie groß ist die Halbwertszeit $T_{1/2}$ von $^{231}_{90}\text{Th}$?

B11 Berechnung der Zerfallszeit

Frage: Die Halbwertszeit des Radionuklids $^{222}_{86}\text{Rn}$ beträgt 3,8 d. Nach welcher Zeit sind 75 % der Atome in einer Probe $^{222}_{86}\text{Rn}$ zerfallen?

Lösungsweg:
 $N(t) = N(0) \cdot e^{-\lambda \cdot t}$ mit $N(t) = 0,25 \cdot N(0)$
 $\ln \frac{N(t)}{N(0)} = -\lambda \cdot t = -\frac{\ln 2}{T_{1/2}} \cdot t$
 $t = \frac{T_{1/2} \cdot \ln \frac{N(0)}{N(t)}}{\ln 2}$
 $t = \frac{3,8 \text{ d}}{\ln 2} \cdot \ln \frac{1}{0,25}$
 $t = \frac{3,8 \text{ d}}{\ln 2} \cdot \ln 4; \quad t = 3,8 \text{ d} \cdot 2 = 7,6 \text{ d}$

10.3 Kernreaktionen



B1 Nebelkammerbild einer Kernumwandlung beim Beschuss von Stickstoffatomkernen mit α -Teilchen. Rechts: Interpretation

Im Jahre 1919 konnte E. RUTHERFORD bei der Einwirkung von α -Strahlen auf Stickstoff erstmals eine künstliche, d.h. experimentell herbeigeführte Kernumwandlung (Elementumwandlung) beobachten (\triangleright B1):



Man bezeichnet heute diese Reaktion auch als (α, p) -Reaktion und schreibt kurz ${}^{14}\text{N}(\alpha, p){}^{17}\text{O}$.

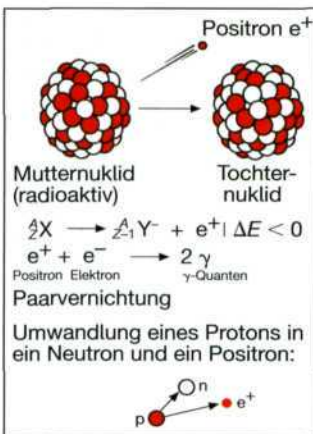
Künstliche Kernumwandlungen. Heute sind Tausende von künstlichen Kernumwandlungen (Kernreaktionen) bekannt. Zahlreiche Kernreaktionen verlaufen über einen nur kurzzeitig existierenden, energetisch angeregten *Zwischenkern*. In der Kurzschreibweise für kernchemische Gleichungen wird ein Zwischenkern nicht angegeben. Neben α -Teilchen benutzt man zum Beschuss von Atomkernen auch Neutronen (${}_0^1n$), Protonen (${}_1^1\text{H}$), Deuteronen (${}_1^2\text{H}$) und Atomkationen immer größerer Masse.

Teilchen, die eine positive elektrische Ladung besitzen, werden von den damit beschossenen Atomkernen abgestoßen. Beim Beschuss von Stickstoffkernen mit α -Teilchen, die von einem natürlichen radioaktiven Nuklid emittiert werden, kommt wegen deren relativ geringen Energie auf 50 000 α -Teilchen nur eine Kernumwandlung zustande. Man verwendet deshalb verschiedene Arten von *Teilchenbeschleunigern* (z. B. einen Linearbeschleuniger), um diesen Teilchen eine so große kinetische Energie zu verleihen, dass die Abstoßungskräfte überwunden werden. Aus stabilen Nukliden können durch Kernreaktionen auch radioaktive Nuklide gewonnen werden (\triangleright B2).

Reaktionstyp	Kernreaktion	Zerfallsart und Halbwertszeit des Radionuklids
(α, n)	${}^{19}_9\text{F} + {}^4_2\text{He} \rightarrow {}^{22}_{11}\text{Na} + {}^1_0n$	β^+ , 2,6 a
(d, p)	${}^{31}_{15}\text{P} + {}^2_1\text{H} \rightarrow {}^{32}_{15}\text{P} + {}^1_1\text{H}$	β^- , 14,3 d
(p, n)	${}^7_3\text{Li} + {}^1_1\text{H} \rightarrow {}^7_4\text{Be} + {}^1_0n$	ϵ , 53,4 d
(n, α)	${}^6_3\text{Li} + {}^1_0n \rightarrow {}^3_1\text{H} + {}^4_2\text{He}$	β^- , 12,32 a
(n, γ)	${}^{59}_{27}\text{Co} + {}^1_0n \rightarrow {}^{60}_{27}\text{Co} + \gamma$	β^- , 5,27 a

B2 Darstellung von Radionukliden durch einfache Kernreaktionen

B3 β^+ -Zerfall: Emission eines Positrons



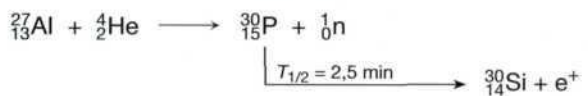
B4 IRÈNE JOLIOT-CURIE



β^+ -Zerfall. Bei einem künstlichen Radionuklid kann als weitere Zerfallsart β^+ -Zerfall auftreten (\triangleright B3). Im Atomkern wird ein Proton in ein Neutron umgewandelt und ein *Positron* (β^+ -Teilchen, e^+) aus dem Atomkern ausgesandt. Das Positron besitzt eine positive Elementarladung und hat dieselbe Masse wie das Elektron, es ist das „Antiteilchen“ zum Elektron.

Bereits kurz nach der Emission „zerstrahlt“ das Positron beim Zusammentreffen mit einem Elektron zu zwei γ -Quanten (*Paarvernichtung*). Beim β^+ -Zerfall nimmt (wie beim Elektroneneinfang) die Protonenzahl eines Radionuklids um eins ab, während die Nukleonenzahl unverändert bleibt.

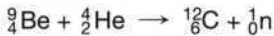
Das erste künstlich dargestellte Radionuklid erhielten 1934 F. JOLIOT und I. JOLIOT-CURIE (\triangleright B4) beim Beschuss von Aluminium mit α -Strahlen:



Bei dieser Kernumwandlung wird ein Neutron frei.

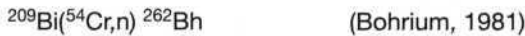
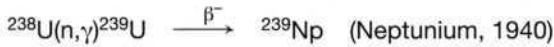
Kernreaktionen

Neutronenstrahlen. Ein Neutron ist als Geschoss für eine Kernumwandlung besonders geeignet, da es ungeladen ist und somit weder von der Hülle noch vom Kern eines Atoms abgestoßen wird. Zur *Erzeugung von Neutronenstrahlen* eignet sich eine in ein Glasrohr eingeschmolzene Mischung aus Beryllpulver und einem Radiumsalz (α -Strahler):



Hierbei entdeckten W. BOTHE und J. CHADWICK 1930/32 das Neutron. Ein *freies* Neutron ist instabil und zerfällt in ein Proton und ein Elektron ($T_{1/2} = 10,4 \text{ min}$). Neutronen können Materie noch stärker durchdringen als γ -Strahlen. Nur wenn ein Neutron direkt mit einem Atomkern zusammenstößt, kann es von ihm abgebremst oder eingefangen werden. Durch künstliche Kernumwandlungen können nicht nur neue Isotope der in der Natur vorkommenden Elemente, sondern auch neue Elemente dargestellt werden, die im PSE auf das Uran folgen (*Transurane*).

Beispiele:



Von den bisher bekannten etwa 2500 Nukliden sind nur 249 stabil. Insbesondere sind alle Nuklide mit Protonenzahlen $Z > 83$ radioaktiv.

Verwendung von Radionukliden in der Analytik. Zahlreiche natürliche und künstliche Radionuklide dienen zum *Markieren* von Molekülen oder Ionen. Ersetzt man in einer Verbindung ein inaktives Atom durch ein radioaktives Atom desselben Elementes, können Reaktionsmechanismen und Transportvorgänge – insbesondere Stoffwechselvorgänge in lebenden Organismen – aufgeklärt werden. Zur *Spurenanalyse* (Analyse geringster Substanzmengen) eignet sich die *Aktivierungsanalyse*. Eine Substanzprobe wird dabei meist mit Neutronen beschossen, wodurch ein bestimmter Anteil der beschossenen Atome Radionuklide bildet. Durch Messung der emittierten Strahlen kann man auf Art und Menge der ursprünglich vorhandenen Elemente schließen.

In der medizinischen Diagnostik dient vor allem das Radionuklid ${}^{99\text{m}}_{43}\text{Tc}$ (γ -Strahler, $T_{1/2} = 6 \text{ h}$) zur Untersuchung vieler Organe (z. B. Schilddrüse, Nieren, Lunge, Herz). Die ausgesandten Strahlen werden von einem Detektor von außen registriert und als *Szintigramm* grafisch dargestellt. Zur Diagnose von Gehirn- oder Herzerkrankungen kann das Radionuklid ${}^{18}\text{F}$ (β^+ -Strahler, $T_{1/2} = 109,7 \text{ min}$) benutzt werden. Ein Tomograf liefert dreidimensionale Darstellungen der Verteilung des Radionuklids. In der Therapie wird z. B. das Radionuklid ${}^{131}_{53}\text{I}$ (β^- -Strahler, $T_{1/2} = 8,02 \text{ d}$) bei Erkrankungen der Schilddrüse (in ihr wird als Natriumiodid aufgenommenes Iod angereichert) eingesetzt.

Exkurs: Radiokohlenstoffmethode zur Altersbestimmung organischer Proben

Durch kosmische Strahlung wird in der Atmosphäre ständig das Radionuklid ${}^{14}_6\text{C}$ („Radiokohlenstoff“) gebildet:



Das Radionuklid ${}^{14}_6\text{C}$ ist ein β^- -Strahler ($T_{1/2} = 5736 \text{ a}$). In der Atmosphäre kommt auf 10^{12} stabile ${}^{12}_6\text{C}$ -Atome ein radioaktives ${}^{14}_6\text{C}$ -Atom.

Die ${}^{14}_6\text{C}$ -Atome reagieren mit dem Luftsauerstoff zu ${}^{14}\text{CO}_2$ und gelangen durch Fotosynthese in die Pflanzen und über die Nahrungskette in Tiere und Menschen. Solange ein Organismus lebt, besteht ein Gleichgewichtszustand mit der Umgebung, d. h., der ${}^{14}_6\text{C}$ -Anteil ist im Organismus so groß wie in der Umgebung.

Bei einem lebenden Organismus misst man pro Gramm Kohlenstoff 15,3 Impulse pro Minute. Stirbt der Organismus, wird kein weiterer Kohlenstoff mehr aufgenommen und der Anteil des im Organismus vorhandenen radioaktiven Kohlenstoffs nimmt nach dem Zerfallsgesetz ab. Durch Messung der verbliebenen ${}^{14}_6\text{C}$ -Aktivität kann der Zeitpunkt des Ablebens bestimmt werden. Diese Methode setzt voraus, dass sich das ${}^{14}_6\text{C}/{}^{12}_6\text{C}$ -Verhältnis in der Atmosphäre im Laufe der Zeit nicht verändert hat, was allerdings nicht der Fall ist. Vergleichsmessungen an baumringdatiertem Holz oder historisch datierbare Fundstücke dienen zur „Eichung“. Die obere Grenze (etwa 50000 a) der ${}^{14}_6\text{C}$ -Datierung ist durch die Messgenauigkeit gegeben.

Beispiel: Wie alt ist ein hölzerner Fundgegenstand, der je Gramm Kohlenstoff 10,8 ${}^{14}_6\text{C}$ -Impulse je Minute ergibt?

$$\text{Lösung: } \frac{A(t)}{A(0)} = \frac{N(t)}{N(0)} = e^{-\frac{\ln 2}{T_{1/2}} \cdot t}; \quad t = \frac{T_{1/2}}{\ln 2} \cdot \ln \frac{A(0)}{A(t)}$$
$$t = \frac{5736 \text{ a}}{\ln 2} \cdot \ln \frac{15,3}{10,8} = 2882 \text{ a}$$

A 1 Berechnen Sie die Masse einer Probe von reinem ${}^{238}_{92}\text{U}$, welche die gleiche Aktivität besitzt wie 1 g einer Probe von reinem ${}^{226}_{88}\text{Ra}$ ($A = 3,66 \cdot 10^{10} \text{ Bq}$).

A 2 a) Formulieren Sie die kernchemischen Gleichungen für den radioaktiven Zerfall der in \triangleright B2 angegebenen Radionuklide.

b) Formulieren Sie die kernchemischen Gleichungen für den ε -Zerfall der Radionuklide ${}^{201}_{81}\text{Tl}$, ${}^{55}_{26}\text{Fe}$, ${}^{37}_{18}\text{Ar}$.

c) Vervollständigen Sie die kernchemischen Gleichungen (Kurzschreibweise) für folgende künstliche Kernumwandlungen:

${}^{11}\text{B}(\text{n},\alpha)?$; ${}^{19}\text{F}(\gamma,\gamma){}^{21}\text{Ne}$; ${}^{209}\text{Bi}(\gamma,\text{n}){}^{210}\text{Po}$; ${}^{96}\text{Mo}(\text{d},\text{n})?$; $?\alpha,\text{n}){}^{242}\text{Cm}$; ${}^{209}\text{Bi}(\alpha,?){}^{211}\text{At}$.

10.4 Strahlenmessung und Strahlenbelastung

Größe	Einheit
Aktivität = Anzahl der Kernumwandlungen/Zeit $A = -\frac{dN}{dt} = \lambda \cdot N$ (λ = Zerfallskonstante)	Becquerel 1 Bq = 1 s ⁻¹ (früher: Curie 1 Ci = 3,7 · 10 ¹⁰ Bq)
Energiedosis = absorbierte Strahlungsenergie/Masse des absorbierenden Körpers $D = \frac{W_{ab}}{m_{ab}}$	Gray 1 Gy = 1 J/kg (früher: Rem 1 rem = 0,01 Sv)
Äquivalentdosis = Energiedosis · Qualitätsfaktor $H = D \cdot q$	Sievert 1 Sv = 1 J/kg
Äquivalentdosisleistung = Äquivalentdosis/Zeit $\dot{H} = \frac{H}{t}$	1 Sv/h, 1 Sv/d, 1 Sv/a (h = Stunde, d = Tag, a = Jahr)

B1 Wichtige Größen der Strahlenmessung

B2 Qualitätsfaktoren unterschiedlicher Strahlenarten

Strahlenart	Qualitätsfaktor q
Gammastrahlen	1
Betastrahlen	1
langsame Neutronen	3
schnelle Neutronen	10
Protonen	10
Alphastrahlen	20
schwere Kerne	20

B3 Wichtungsfaktoren von Organen und Geweben

Organ, Gewebe	Wichtungsfaktor w _R
Keimdrüsen (Gonaden)	0,25
Brust	0,15
rotes Knochenmark	0,12
Lunge	0,12
Schilddrüse	0,03
Knochenoberfläche	0,03
übrige Organe und Gewebe (Restkörper)	0,30

B4 Natürliche Strahlenquellen. Mittlere effektive Äquivalentdosisleistung H_{eff} in mSv/a

Natürliche Strahlenquellen	Wirkung von außen	Wirkung von innen	Insgesamt
kosmische Strahlung	0,3	-	0,3
terrestrische Strahlung von außen	0,5	-	0,5
Inhalation von Radon in Wohnungen	-	1,3	1,3
Inkorporation natürlicher radioaktiver Stoffe (im Wesentlichen ⁴⁰ K)	-	0,3	0,3
Summe	0,8	1,6	2,4

Jeder Mensch ist einer natürlichen Strahlenbelastung ausgesetzt. Diese wird noch durch zivilisatorisch bedingte Einwirkungen (z. B. medizinische Untersuchungen, Betrieb kerntechnischer Anlagen) erhöht. Ionisierende Strahlen schädigen den menschlichen Organismus. Sie lassen sich mit keinem menschlichen Sinnesorgan wahrnehmen und sind nur mit Messgeräten festzustellen. Strahlenmessung (Strahlendosimetrie) und Strahlenschutz haben daher eine besondere Bedeutung.

Strahlenmessung. Die Wirkung der von radioaktiven Stoffen ausgehenden Strahlen auf den menschlichen Organismus ist proportional der Energie, welche die Strahlen auf die Materie übertragen. Die Aktivität A ist daher *kein* Maß für die Strahlenwirkung. Auch die *Energiedosis* D (> B1) beschreibt die biologische Wirkung von Strahlen nur ungenügend, da das Ausmaß des Schadens zusätzlich von der *Strahlenart* abhängt. Man verwendet deshalb die **Äquivalentdosis** $H = D \cdot q$. Der *Qualitätsfaktor* q, der die unterschiedliche biologische Wirkung der Strahlenarten berücksichtigt (> B2), beruht auf experimentell erhaltenen Werten. Die **Äquivalentdosisleistung** $\dot{H} = H/t$ bezieht die Äquivalentdosis auf eine bestimmte Zeit.

Die *Strahlenempfindlichkeit* der Organe (z. B. Keimdrüsen, Schilddrüse) oder Gewebe (z. B. rotes Knochenmark) des Menschen ist sehr unterschiedlich. Ihre verschiedenen Anteile an der Wahrscheinlichkeit eines Schadens (z. B. Krebs) werden deshalb durch *Wichtungsfaktoren* w_R (R für engl. radiation, Strahlung) berücksichtigt, mit denen die Äquivalentdosen einzelner Organe und Gewebe multipliziert werden (> B3). Die Summe aller gewichteten Äquivalentdosen ergibt die **effektive Äquivalentdosis** H_{eff}, d. h. die Gesamtwahrscheinlichkeit für einen Schaden.

Natürliche Strahleneinwirkung. Die ionisierende Strahlung, die in der Natur vorkommt, lässt sich auf verschiedene Quellen zurückführen (> B4). Von der Sonne und aus dem Weltraum trifft eine energiereiche Teilchenstrahlung (hauptsächlich Protonen und α-Teilchen) auf die Atmosphäre der Erde. Diese **kosmische Strahlung** erzeugt durch Wechselwirkung mit den Molekülen der Luft u. a. auch eine Neutronenstrahlung. Durch Kernreaktionen der Neutronen mit Stickstoff- und Sauerstoffatomen entstehen ständig Radionuklide mit relativ kurzen Halbwertszeiten (z. B. ³H, ¹⁴C), die dann in Zerfallsreaktionen Strahlung aussenden (> A1). Im Erdboden, in Baumaterialien (vor allem Granit, Schlackenstein, Bimsstein), im Wasser und in der Luft sind weitere natürliche Radionuklide vorhanden (z. B. ⁴⁰K, ²²²Rn, ²²⁶Ra, ²³²Th, ²³⁸U), welche die **terrestrische Strahlung** verursachen (> V1a). Über die Nahrungskette gelangen die Radionuklide in den menschlichen Körper und bedingen dessen **Eigenstrahlung**. Die Gesamtaktivität des menschlichen Körpers beträgt etwa 9000 Bq.

Manche Radionuklide verhalten sich biochemisch ähnlich wie jene Elemente, die für einen betreffenden Organismus physiologisch wichtig sind. Beispielsweise reichert der Paranussbaum verstärkt Barium an. Damit ist gleichzeitig eine hohe Aufnahme von ebenfalls im Erdboden enthaltenem Radium verbunden, das sich chemisch ähnlich wie Barium verhält. Paranüsse enthalten deshalb einen besonders großen Anteil $^{226}_{88}\text{Ra}$ ($> V1b$).

Biologische Strahlenwirkung. Strahlenschäden sind überwiegend auf die Ionisation von Molekülen in den lebenden Zellen zurückzuführen und hängen von der Äquivalentdosisleistung und vom Wirkungsort ab.

Der menschliche Körper besitzt die Fähigkeit, geschädigte Zellen zu erkennen und mithilfe des Immunsystems abzubauen. Der biologische Bestrahlungseffekt bleibt dann ohne gesundheitliche Folgen für den Menschen. Versagt aber das Reparatursystem, kommt es zu Strahlenschäden, die sofort oder nach einer längeren Zeit auftreten. Man unterscheidet grundsätzlich zwischen *Körperschäden*, die nur beim bestrahlten Menschen vorkommen und *Erbschäden*, die bei den Nachkommen erscheinen. Die Körperschäden unterteilt man in Frühschäden (z. B. kurzzeitige Veränderungen des Blutbildes, Erbrechen) und Spätschäden (z. B. Leukämie).

Spätschäden können sowohl bei kurzzeitig hoher als auch bei längerer schwacher Strahlenbelastung auftreten. Oberhalb eines *Schwellenwertes* werden mit steigender Äquivalentdosis auch stärkere Schäden beobachtet ($> B5$). Für alle Strahlenbelastungen aber gilt, dass im ungünstigsten Fall schon die geringste Strahlendosis zu einer nachhaltigen Schädigung führen kann.

Strahlenschutz. Eine äußere Strahleneinwirkung lässt sich begrenzen, indem man sich nur kurze Zeit in der Nähe einer Strahlenquelle aufhält, einen Sicherheitsabstand einhält und sich gegebenenfalls abschirmt. α -Teilchen können die menschliche Haut nicht durchdringen ($> V2$), β^- -Teilchen dringen nur wenige Millimeter ein. Beide Strahlenarten können die Haut schädigen. γ -Strahlen ausreichender Energie lassen sich nur schwer abschirmen und erreichen alle Teile des Körpers.

Die Aufnahme radioaktiver Stoffe erfolgt in der Regel über die Lunge (Inhalation) oder den Verdauungskanal (Ingestion). Inkorporierte Radionuklide wirken wegen der geringen Entfernung zu den Zellen stark schädigend und reichern sich zudem meist in einem oder in mehreren Organen an. In der **Strahlenschutzverordnung** werden Grenzwerte der Strahlenbelastung angegeben und Maßnahmen zum Strahlenschutz vorgeschrieben.

B5 Beispiele für Äquivalentdosisleistungen und Äquivalentdosen

Äquivalentdosisleistung in mSv/a	Strahleneinwirkung
0,002	1 Stunde Flug in 10 km Höhe
ca. 0,02	Strahleneinwirkung durch den Reaktorunfall von Tschernobyl
1,5	Anwendung ionisierender Strahlen und radioaktiver Stoffe in der Medizin
2,4	natürliche Strahleneinwirkung
4	mittlere Strahlenbelastung in Deutschland
50	Grenzwert für beruflich strahlenexponierte Personen
bis 200	natürliche Strahleneinwirkung im Monazitgebiet Brasiliens; das Mineral Monazit enthält Thorium
Äquivalentdosis in mSv	Frühschäden bei einmaliger Ganzkörperbestrahlung
ca. 250	geringfügige, vorübergehende Blutbildveränderung (Schwellendosis)
ca. 1000	vorübergehende Strahlenkrankheit (Blutbildveränderung, Übelkeit, Erbrechen, Fieber)
ca. 4000	schwere Strahlenkrankheit (50 % Todesfälle)
ca. 7000	tödliche Strahlenkrankheit

- A 1** a) Vervollständigen Sie die kernchemischen Gleichungen für die Bildung von Tritium (^3_1H) in der Atmosphäre: $?(n, ^{12}_6\text{C})^3_1\text{H}$ bzw. $^{16}_8\text{O}(n, ?)^3_1\text{H}$.
 b) Formulieren Sie die kernchemische Gleichung für den β^- -Zerfall von $^{14}_6\text{C}$.

V 1 Nachweis der Strahlung von $^{40}_{19}\text{K}$ in Kaliumchlorid und von $^{226}_{88}\text{Ra}$ in Paranussasche. Messen Sie mit einem Zählrohr und einem Zählgerät die Zählrate von:

- a) Kaliumchlorid nach 1, 2, 3 und 4 min,
 b) Paranussasche nach 3, 6, 9, 12 und 15 min.
 Das Zählrohr soll sich in möglichst geringem Abstand zu den Proben befinden. Lesen Sie das Zählgerät ab, ohne dass es gestoppt wird.
 c) Bestimmen Sie für jeweils die gleichen Zeiten den Nulleffekt.

V 2 Abschirmung von α -Strahlen. Positionieren Sie einen Strahlerstift (zulässiges ^{226}Ra -Präparat) geradlinig vor einem Zählrohr und messen Sie die Zählrate. Bringen Sie anschließend ein Blatt Papier zwischen Stift und Zählrohr. Messen Sie erneut die Zählrate. Die Messzeit beträgt jeweils 1 min.

10.5 Energiegewinnung durch Kernspaltung

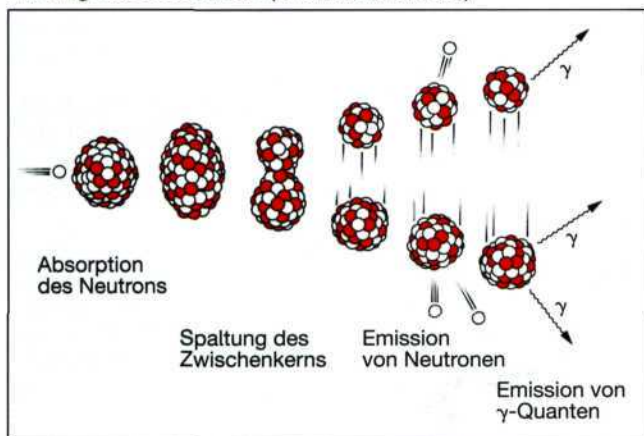
O. HAHN und F. STRASSMANN entdeckten 1938 beim Beschuss einer Uranverbindung mit *energiearmen (langsamen) Neutronen*, dass ein Uranatomkern in zwei Atomkerne mittlerer Massen (Barium und Krypton) gespalten werden kann. Die genauere Untersuchung ergab, dass die im natürlichen Isotopengemisch nur im Massenanteil $w = 0,7\%$ vorkommenden $^{235}_{92}\text{U}$ -Atomkerne gespalten werden.

Da die Energie langsamer Neutronen (die Energie $W \approx 0,025\text{ eV}$ entspricht der Geschwindigkeit $v \approx 2,2\text{ km/s}$) mit der kinetischen Energie von Gasmolekülen bei Zimmertemperatur vergleichbar ist, bezeichnet man solche Neutronen auch als *thermische Neutronen*.

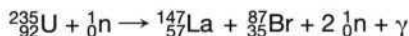
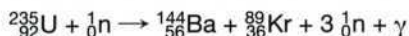
Grundlagen der Kernspaltung. In \triangleright B1 ist der angenommene Ablauf der $^{235}_{92}\text{U}$ -Atomkernspaltung dargestellt. Trifft ein energiearmes Neutron auf den $^{235}_{92}\text{U}$ -Atomkern, so fängt dieser das Neutron ein und bildet einen energiereichen (angeregten), kurzlebigen $^{236}_{92}\text{U}$ -Zwischenkern. Dieser fängt an zu schwingen und kann sich so verformen, dass eine Einschnürung erfolgt. Die Coulomb-Kräfte zwischen den beiden Teilkernen treiben diese weiter auseinander und führen schließlich zum Auseinanderplatzen des Kerns in zwei Teile, d. h. zur *Spaltung (Fission) des Atomkerns*. Die entstehenden Spaltprodukte emittieren unmittelbar danach meist zwei oder drei Spaltneutronen (*prompte Neutronen*) sowie γ -Quanten (*prompte γ -Strahlen*).

Im Mittel werden von sieben $^{235}_{92}\text{U}$ -Atomkernen, die ein Neutron eingefangen haben, sechs Atomkerne gespalten. Wenn es nicht zur Einschnürung kommt, gibt der Zwischenkern nach kurzer Zeit die Anregungsenergie durch Emission von γ -Quanten ab und geht dabei in den Grundzustand des langlebigen $^{236}_{92}\text{U}$ -Atomkerns ($T_{1/2} = 2,34 \cdot 10^7\text{ a}$) über.

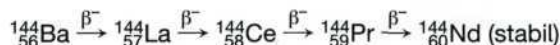
B1 Darstellung der Spaltung eines $^{235}_{92}\text{U}$ -Atomkerns nach Einfang eines Neutrons (L. MEITNER, Modell)



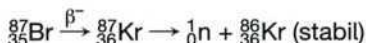
Die Spaltung von $^{235}_{92}\text{U}$ -Atomkernen kann zu verschiedenen *Spaltprodukten* (Trümmerkernen) führen. Die Spaltung in zwei ungleiche Bruchstücke im ungefähren Nukleonenzahlenverhältnis 2:3 (95:138) ist der häufigste Prozess. Beispiele für mögliche $^{235}_{92}\text{U}$ -Atomkernspaltungen sind:



Etwa 80 verschiedene Elemente sind unmittelbare Spaltprodukte. Im Vergleich zu den stabilen Isobaren (Nuklide mit gleicher Nukleonenzahl) besitzen die Spaltprodukte einen Neutronenüberschuss und sind fast alle radioaktiv. Sie wandeln sich durch β^- -Zerfälle in stabile Elemente um. Dabei werden ganze Zerfallsreihen durchlaufen. Beispiel:



Einige Spaltprodukte emittieren auch Neutronen (*verzögerte Neutronen*). Beispiel:



Man kennt heute insgesamt etwa 200 verschiedene Spaltprodukte, die sich auf 35 verschiedene Elemente beziehen.

Energiebilanz bei der Kernspaltung. In \nearrow Kap. 10.1, \triangleright B1 wird gezeigt, dass die Bindungsenergie je Nukleon bei Atomkernen mit großen Nukleonenzahlen betragsmäßig kleiner ist als bei Atomkernen mit mittleren Nukleonenzahlen. Daraus folgt, dass die frei werdende Gesamtenergie bei der Bildung eines schweren Atomkerns, z. B. $^{235}_{92}\text{U}$ (235 Nukleonen) mit $W_1 = 235 \cdot 7,6\text{ MeV}$ kleiner ist als bei der Bildung zweier mittelschwerer Atomkerne, z. B. $^{144}_{56}\text{Ba}$ und $^{89}_{36}\text{Kr}$ (235 Nukleonen) mit $W_2 = 235 \cdot 8,5\text{ MeV}$. Wird ein $^{235}_{92}\text{U}$ -Atomkern in die Atomkerne $^{144}_{56}\text{Ba}$ und $^{89}_{36}\text{Kr}$ gespalten, so wird die Energie $\Delta W = W_2 - W_1 = 211,5\text{ MeV} = 3,38 \cdot 10^{-11}\text{ J}$ frei.

Der Hauptteil (etwa 175 MeV) dieser Energie tritt als kinetische Energie der Trümmerkerne, der übrige Teil als Energie der emittierten Strahlen (z. B. γ -Strahlen) auf. Bei der vollständigen Spaltung von 1 kg $^{235}_{92}\text{U}$ wird eine Energie von rund $20 \cdot 10^6\text{ kW}\cdot\text{h}$ frei. Im Vergleich dazu liefert die Verbrennung von 1 kg Steinkohle nur eine Energie von rund $10\text{ kW}\cdot\text{h}$.

Kettenreaktion. Da bei einem Spaltprozess, der durch ein einziges Neutron ausgelöst wird, zwei oder drei neue Neutronen freigesetzt werden, ist die Möglichkeit für eine sich *selbst erhaltende Kettenreaktion* und damit einer dauernden Energiefreisetzung gegeben.

Energiegewinnung durch Kernspaltung

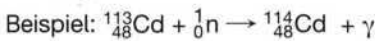
Die bei der Spaltung von $^{235}_{92}\text{U}$ -Atomkernen entstehenden Spaltneutronen besitzen eine mittlere kinetische Energie von nahezu 2 MeV (*schnelle Neutronen*). Da $^{235}_{92}\text{U}$ -Atomkerne bevorzugt von langsamen Neutronen gespalten werden, ist eine Kettenreaktion nicht möglich. Damit dennoch eine Kettenreaktion ablaufen kann, müssen die schnellen Spaltneutronen abgebremst werden. Würde man das Abbremsen den $^{238}_{92}\text{U}$ -Atomkernen überlassen, so würden diese die Spaltneutronen absorbieren (Bildung des Nuklids $^{239}_{92}\text{U}$). Das Abbremsen muss somit durch andere Bremssubstanzen, so genannte **Moderatoren** (von lat. moderare, mäßigen), erreicht werden.

Ein Moderator ist ein Stoff, der schnelle Neutronen auf thermische Energie abbremsen kann, ohne die Neutronen zu absorbieren.

Die Abbremsung ist am wirksamsten durch elastische Zusammenstöße mit Atomkernen geringer Masse zu erreichen, wie z. B. mit Protonen in Wassermolekülen.

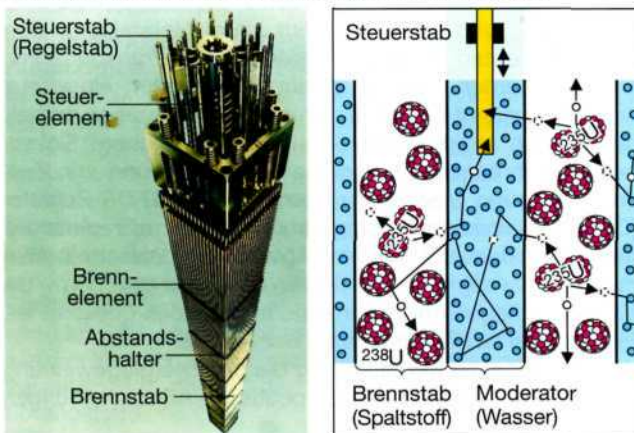
Gesteuerte Kernspaltung in Kernreaktoren. In einem Kernreaktor (E. FERMI, 1942) wird die Kettenreaktion so gesteuert, dass sie sich gerade selbst erhält (*kritischer Zustand*). Eingeleitet wird die Kettenreaktion mithilfe einer Neutronenquelle.

Die *Steuerung der Kettenreaktion* erfolgt durch Eingriff in den Neutronenhaushalt, in dem man **Steuerstäbe (Regelstäbe)** mit besonders stark neutronenabsorbierenden Stoffen (z. B. Cadmium, Bor) mehr oder weniger weit in die Spaltzone des Kernreaktors einfährt. Der Einfang der Neutronen geschieht durch eine Kernreaktion.



B2 Steuerung der Kernspaltung in einem Kernreaktor.

Rechts: Schematische Darstellung der Kettenreaktion



Eine Regelung des Neutronenhaushaltes ist nur deshalb möglich, weil neben den innerhalb von etwa 10^{-14}s gebildeten prompten Neutronen durch den Zerfall bestimmter Spaltprodukt-Atomkerne auch *verzögerte Neutronen* entstehen. Im Falle der Spaltung von $^{235}_{92}\text{U}$ mit thermischen Neutronen beträgt der Anteil dieser Neutronen zwar nur etwa 0,75 %, ohne sie ist der Kernreaktor jedoch *unterkritisch*, d. h., die Kettenreaktion hört nach einer gewissen Zeit auf. Da die Zeit für das Auftreten der meisten dieser Neutronen etwa 10 bis 20s beträgt, ist eine Steuerung durch bewegte mechanische Teile möglich (▷ B2).

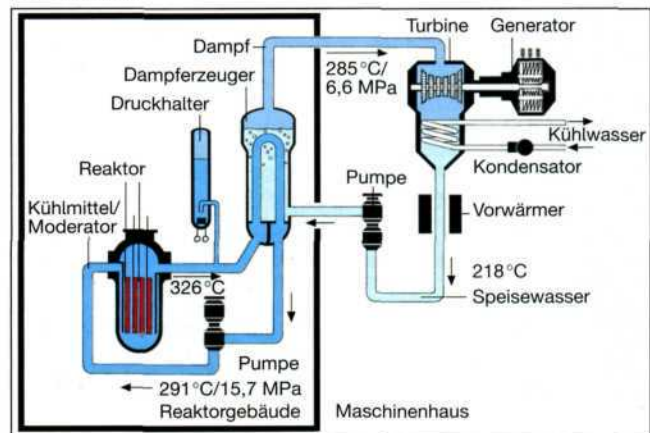
Druckwasserreaktor. In Kernkraftwerken wird die bei der Kernspaltung freigesetzte Wärme zur Stromerzeugung genutzt. In ▷ B3 ist der Aufbau des *Druckwasserreaktors* in Brokdorf dargestellt.

193 **Brennelemente** in einem Druckbehälter aus 25 cm dickem Stahl bilden den **Reaktorkern**. In jedem Brennelement sind 236 **Brennstäbe** von 4,83m Länge und 10,75 mm Durchmesser gebündelt. Ein Brennstab besteht aus einem metallischen Hüllrohr (Zirkoniumlegierung) mit einem Leerraum für die bei der Kernspaltung entstehenden gasförmigen Spaltprodukte.

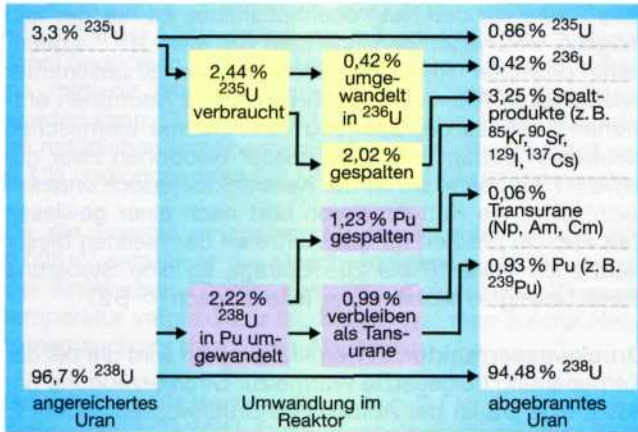
Als **Spaltstoff (Kernbrennstoff)** sind in den Brennstäben insgesamt 103t Uran in Form von *Pellets* (von engl. pellet, Tablette) aus Uran(IV)-oxid (UO_2) verteilt. In der Spaltzone der Brennstäbe werden die bei der Kernspaltung entstehenden Spaltprodukte im umgebenden Kernbrennstoff auf kurzer Distanz (einige μm) abgebremst und erwärmen den Brennstab im Innern bis auf 800°C .

Wasser dient in einem *Primärkreislauf* als **Moderator und Kühlmittel**. Um ein Sieden des Wassers zu verhindern, wird dieses auf einem Druck von 15,7MPa gehalten (Name!). Je Stunde werden rund 68000t Wasser durch den Reaktor bewegt.

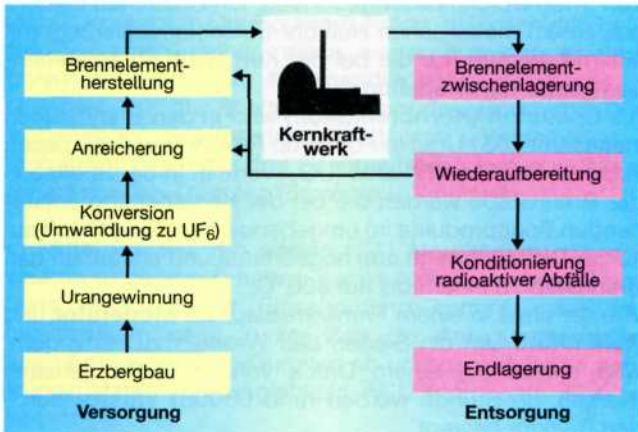
B3 Kernkraftwerk mit Druckwasserreaktor (schematische Darstellung)



Energiegewinnung durch Kernspaltung



B4 Zusammensetzung des Kernbrennstoffs vor und nach dem Einsatz im Reaktor (Zahlenangaben: Massenanteile)



B5 Weg des Kernbrennstoffs (vereinfachte Darstellung)

Exkurs: Tschernobyl

Am 26. April 1986 ereignete sich in Tschernobyl (Ukraine) der bisher schwerste Reaktorunfall. Er wurde durch Fehlbedienung der Reaktorregelung verursacht. Durch einen unkontrollierten Leistungsanstieg im Reaktorkern wurde der Brennstoff überhitzt. Die Brennstabhüllen barsten und es kam zu einer heftigen Brennstoff-Wasser-Reaktion mit stoßartigem Druckaufbau und Zerstörung des Reaktorgebäudes. Große Teile des Moderators Graphit und der Anlage wurden in Brand gesetzt. Schätzungsweise acht Tonnen des radioaktiven Brennstoffs wurden aus dem Reaktorkern in das Gebäude und die Umgebung geschleudert. Bei diesem **Super-GAU** (GAU = größter anzunehmender Unfall) wurde erstmals bekannt, dass Menschen an den unmittelbaren Folgen freigesetzter radioaktiver Stoffe aus einem Kernkraftwerk starben. Große Mengen radioaktiver Spaltprodukte gelangten in Höhen von über 1500 m und wurden über weite Teile Europas verteilt. Insbesondere bedingt durch ^{131}I und ^{137}Cs führte dies zu einer zusätzlichen Strahlenbelastung. Der Unfall von Tschernobyl hatte erhebliche Auswirkungen auf die Energiepolitik vieler Länder.

Da Wasser Neutronen verhältnismäßig stark absorbiert, wird der Spaltstoff ^{235}U auf einen Massenanteil von 3 bis 4 % angereichert. Die **Anreicherung** erfolgt über das bei 56 °C sublimierende Uranhexafluorid (UF_6) unter Ausnutzung der Massenunterschiede von ^{235}U und ^{238}U , z. B. mittels Ultrazentrifugen. 61 **Steuerelemente** mit jeweils 20 **Steuerstäben** aus einer Legierung von Cadmium, Silber und Indium können von oben in die Brennelemente eingefahren werden. Für langfristige Regelvorgänge wird Borsäure (H_3BO_3) als Neutronenabsorber dem Reaktorkühlwasser zugesetzt.

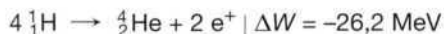
Das erhitzte Wasser des Primärkreislaufes gibt seine Wärme in vier Dampferzeugern (nur einer ist in ▷ B3 dargestellt) an das Wasser eines **Sekundärkreislaufes** ab. Mithilfe des erzeugten Dampfes (etwa 2t/s) wird eine Turbine betrieben, die mit einem Generator gekoppelt ist. Dieser liefert eine elektrische Leistung von 1395 MW bei einer Wechselspannung von 27 kV. Zur Kondensation des aus der Turbine austretenden Dampfes sind je Stunde etwa 210 000 t Kühlwasser erforderlich.

Die bei der Kernspaltung erzeugten radioaktiven Spaltprodukte (▷ B4) stellen intensive Neutronen- und γ -Strahlenquellen dar. Zum Schutz der Umgebung vor Strahleneinwirkungen sind deshalb besondere **Sicherheitseinrichtungen** erforderlich. Eine 2 m dicke Stahlbetonhülle um den Reaktorbehälter schirmt die Direktstrahlung ab, ein Sicherheitsbehälter aus Stahl verhindert ein Entweichen radioaktiver Stoffe. Zusätzlich sind für einen Störfall zahlreiche **Sicherheitsmaßnahmen** vorgesehen (z. B. Schnellabschaltssystem, Notkühlssystem).

Weg des Kernbrennstoffs. In ▷ B5 sind die wichtigsten Prozesse zur Versorgung und Entsorgung von Kernkraftwerken gezeigt. In einem mit Wasser gefüllten Becken innerhalb des Kernkraftwerks werden die abgebrannten Brennelemente zunächst gelagert. In **Wiederaufarbeitungsanlagen** können daraus restliche Spaltstoffe zurückgewonnen und dann erneut zur Herstellung von Brennelementen benutzt werden. Der **Transport** von Brennelementen, die in einem Kernreaktor eingesetzt wurden, verlangt aufgrund der in den Brennstäben enthaltenen hoch radioaktiven Spaltprodukte höchste Sicherheitsvorkehrungen. Für solche Transporte und zur Zwischenlagerung werden so genannte **CASTOR-Behälter** (CASTOR = **c**ask for **s**torage and **t**ransport of radioactive material) eingesetzt. Als **Konditionierung** bezeichnet man die Überführung der radioaktiven Abfälle in eine Form, die für die Endlagerung z. B. in einem Salzstock geeignet ist. Ein Beispiel ist die Verglasung der Abfälle. Welche Rolle die Kernspaltung bei der Energiegewinnung der Zukunft spielt, hängt von politischen Entscheidungen ab.

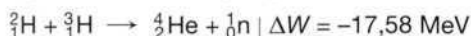
10.6 Energiegewinnung durch Kernfusion

Auch die *Verschmelzung (Fusion)* von Atomkernen kleiner Masse zu Atomkernen größerer Masse ist mit einem Massendefekt und somit einer Freisetzung von Energie verbunden (\nearrow Kap. 10.1, \triangleright B1). Durch solche Prozesse entsteht die Energie in der Sonne:



Bei der Bildung von 1 kg $\text{}^4_2\text{He}$ durch Fusion von Protonen ergibt sich eine Energie von rund $200 \cdot 10^6 \text{ kW} \cdot \text{h}$, also etwa zehnmal so viel Energie wie bei der Spaltung von 1 kg $\text{}^{235}_{92}\text{U}$.

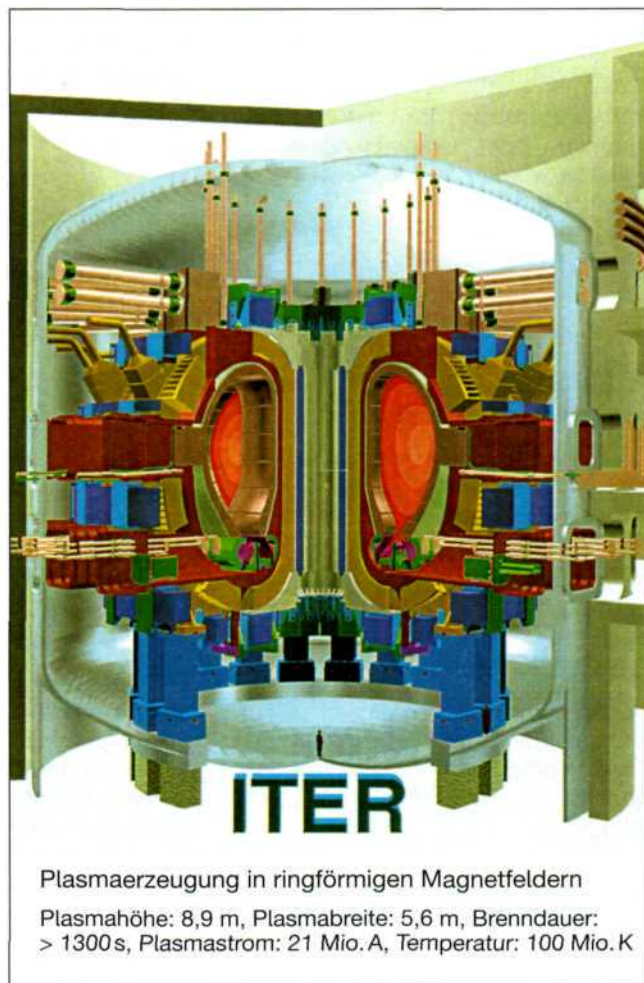
Energiegewinnung durch Kernfusion. Ziel der Forschung ist es, die bei gesteuerten Fusionsprozessen frei werdende gewaltige Energie in einem *Fusionsreaktor* nutzbar zu machen. Unter den möglichen Fusionsreaktionen ist folgende besonders geeignet:



Zur Überwindung der elektrostatischen Abstoßung müssen die zu verschmelzenden Atomkerne eine große kinetische Energie besitzen. Diese kann durch hohe Temperaturen erreicht werden. Für die Reaktion von Deuterium ($\text{}^2_1\text{H} = \text{D}$) mit Tritium ($\text{}^3_1\text{H} = \text{T}$) ist eine Temperatur von etwa $100 \cdot 10^6 \text{ K}$ erforderlich! Das Gasgemisch ist bei dieser Temperatur vollständig ionisiert, man spricht von einem **Plasma** (von griech.-lat. plasma, Gebilde). Das für die Fusionsreaktion erforderliche stabile Wasserstoffisotop Deuterium kommt in der Natur in großer Menge vor. Das radioaktive Wasserstoffisotop Tritium kann z. B. aus Lithium durch Beschuss mit Neutronen „erbrütet“ werden:



Wird das Forschungsziel erreicht, Energie lieferndes Plasma zu erzeugen, ist die Energieversorgung der Menschheit für lange Zeit sichergestellt.



Plasmaerzeugung in ringförmigen Magnetfeldern

Plasmahöhe: 8,9 m, Plasmabreite: 5,6 m, Brenndauer: $> 1300 \text{ s}$, Plasmastrom: 21 Mio. A, Temperatur: 100 Mio. K

B1 Das Projekt ITER (International Thermonuclear Experimental Reactor)

Exkurs: Kernwaffen

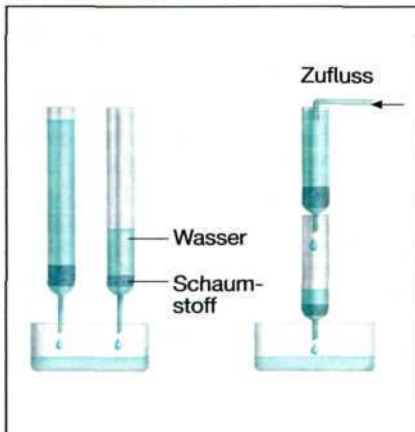
Eine *ungesteuerte Spaltungskettenreaktion* findet in der **Atombombe** statt. Als Spaltstoffe dienen *reines* $\text{}^{235}_{92}\text{U}$ oder $\text{}^{239}_{94}\text{Pu}$. Zum Einleiten der Kettenreaktion werden Uran- bzw. Plutoniummetallstücke mittels eines chemischen Sprengstoffs zu einer Mindestmasse (**kritische Masse**) vereinigt und mit Neutronen bestrahlt. Die Neutronenverluste aufgrund des Entweichens durch die Oberfläche des Spaltstoffs sind dann so gering, dass eine Kettenreaktion stattfindet. Für reines $\text{}^{235}\text{U}$ -Metall beträgt die kritische Masse 50 kg, für reines $\text{}^{239}\text{Pu}$ -Metall 10 kg. Die Spaltung erfolgt durch *schnelle* Neutronen. Die Spaltung von 1 kg $\text{}^{235}_{92}\text{U}$ bzw. $\text{}^{239}_{94}\text{Pu}$ bewirkt eine Energiefreisetzung wie bei der Explosion von 20000 t Trinitrotoluol (TNT, \nearrow Kap. 15.8), einem der wirksamsten chemischen Sprengstoffe.

Eine noch größere Energie wird bei der Explosion einer **Wasserstoffbombe** frei. Die Sprengkraft entspricht der von einigen Mio. t TNT und wird durch *ungesteuerte Kernfusion* erzeugt. Um die für eine Fusion unter Plasmabedingungen erforderlichen hohen Temperaturen zu erzeugen, dient eine Uran- oder Plutoniumbombe als Zünder. Diese ist von einem Mantel aus Lithiumdeuterid (LiD) umgeben. Durch die bei der Kernspaltung frei werdenden Neutronen wird Tritium erzeugt, welches mit dem Deuterium zu Helium verschmilzt. Detoniert eine Kernwaffe, werden eine extreme Licht- und Wärmestrahlung, eine starke Druck- und Sogwelle sowie intensive Gamma- und Neutronenstrahlung entwickelt. Durch Explosion in der Luft gebildetes radioaktives Material gelangt als *Fallout* auf die Erde.

10.7 Überprüfung und Vertiefung

- 1 Berechnen Sie die Energie W (in $\text{kW}\cdot\text{h}$), die einem Massendefekt von $\Delta m = 1\text{ g}$ entspricht.
- 2 Warum besitzt Blei, welches aus Thorium- oder Uranmineralien gewonnen worden ist, im Vergleich zu Blei aus anderen Vorkommen eine unterschiedliche Häufigkeitsverteilung der Isotope und damit eine andere durchschnittliche Atommasse?
- 3 Ausgehend vom Nuklid ^{229}Pa tritt nacheinander ε -, α - und β^- -Zerfall ein. Formulieren Sie die entsprechenden kernchemischen Gleichungen.
- 4 Erläutern Sie am Beispiel des Radionuklids ^{75}Br den β^+ -Zerfall und am Beispiel des Radionuklids ^{137}Cs den β^- -Zerfall.
- 5 Warum hat eine radioaktive Substanz immer eine höhere Temperatur als die in der Nähe befindlichen nicht radioaktiven Substanzen?
- 6 Eine Probe eines radioaktiven Nuklids ergibt 2500 Impulse/min und 15 min später 2400 Impulse/min. Wie groß ist die Halbwertszeit des Nuklids?
- 7 Beim α -Zerfall des Nuklids ^{208}Po verbleiben nach einem Jahr noch 78,7 % der ursprünglich vorhandenen Atome. Wie groß sind die Zerfallskonstante und die Halbwertszeit?

B1 Modellversuch zum radioaktiven Gleichgewicht



8 In einer Gesteinsprobe findet man die Nuklide ^{206}Pb und ^{238}U im Stoffmengenverhältnis 1:5. Nimmt man an, dass das gesamte ^{206}Pb der Probe durch radioaktiven Zerfall aus ^{238}U entstanden ist und dass das Blei im Laufe der Zeit nicht aus dem Gestein ausgelaugt wurde, ist dieses Verhältnis zur Altersbestimmung der Gesteinsprobe geeignet. Welches Alter hat die Gesteinsprobe, wenn $T_{1/2} (^{238}\text{U}) = 4,47 \cdot 10^9\text{ a}$ ist?

9 a) Das Radionuklid ^{131}I , ein β^- -Strahler, hat eine Halbwertszeit von 8,02 d. Berechnen Sie die Aktivität von 1 g einer Probe von reinem ^{131}I . b) Nach dem Reaktorunfall von Tschernobyl wurde bei München pro m^2 eine ^{131}I -Aktivität von 90000 Bq gemessen. Berechnen Sie die Anzahl der ^{131}I -Atome sowie deren Masse pro m^2 .

10 Unter einer *Austauschreaktion* versteht man eine Kernreaktion, bei der ein Atomkern ein Teilchen einfängt und ein anderes (meist auch zusätzlich ein γ -Quant) abgibt. Eine *Einfangreaktion* ist eine Kernreaktion, bei der ein Atomkern ein Teilchen einfängt und nur ein γ -Quant abgibt. Der Einfang eines γ -Quants, verbunden mit der Emission eines Teilchens wird auch als *Kernfotoeffekt* bezeichnet. Vervollständigen Sie die kernchemischen Gleichungen (Kurzschreibweise) für folgende künstliche Kernumwandlungen:

- a) $^9\text{Be}(\gamma, n)^{10}\text{B}$; b) $^{242}\text{Cm}(\alpha, n)^?$;
 c) $^{14}\text{N}(p, \gamma)^?$; d) $^9\text{Be}(\gamma, ?)2\ ^4\text{He}$;
 e) $?(n, \alpha)^{24}\text{Na}$; f) $^{14}\text{N}(\gamma, ?)^{15}\text{O}$.

11 ^{239}Pu ist ein Nuklid, das durch langsame und noch günstiger durch schnelle Neutronen gespalten wird. ^{239}Pu entsteht im Kernreaktor aus ^{238}U in zwei Schritten unter Emission von β^- -Teilchen.

Formulieren Sie die entsprechenden kernchemischen Gleichungen.

12 Neutronen sind nicht in der Lage, Atome direkt zu ionisieren. Um sie zu messen, lässt man sie Kernreaktionen

durchführen. Die dabei erzeugten geladenen Teilchen bewirken dann in einem Gas Ionisationen.

Zählrohre zum Nachweis von thermischen Neutronen bestehen z. B. aus einem gasgefüllten Aluminiumrohr, dessen Innenseite mit Bor ausgekleidet ist. Die erzeugten α -Teilchen lösen im Zählrohr Ionisationen aus. Formulieren Sie die entsprechende kernchemische Gleichung für das Nuklid ^{10}B .

13 Ist die Halbwertszeit des Mutternuklids viel größer als die des Tochternuklids, stellt sich ein Zustand ein, den man als **radioaktives Gleichgewicht** bezeichnet. In einer vorgegebenen Zeit zerfallen dann ebenso viele Kerne des Tochternuklids wie durch Zerfall von Kernen des Mutternuklids entstehen.

Allerdings handelt es sich hier nicht um ein echtes Gleichgewicht, sondern um einen quasistationären Durchflusszustand, der sich über lange Zeit aufrechterhält.

Versperren Sie bei zwei Gefäßen gemäß \triangleright B 1 die Auslauföffnungen mit Schaumstoff unterschiedlicher Stärke und füllen Sie Wasser ein. Ordnen Sie dann die Gefäße entsprechend der rechten Skizze an. Beobachten Sie jeweils den Zustand, der sich nach kurzer Zeit einstellt.

Wichtige Begriffe

Nuklid, Massendefekt, Kernbindungsenergie, Radioaktivität, Radionuklid, Geiger-Müller-Zählrohr, Nebelkammer, α -, β^- -, β^+ -, ε -Zerfall, Zerfallsgesetz, Zerfallsreihe, Kernreaktion, Äquivalentdosis, Strahlenschutz, Kernspaltung, Kettenreaktion, Moderator, Druckwasserreaktor, Weg des Kernbrennstoffs, Kernfusion

Altersbestimmung mit der C-14-Methode

Problem 1:

Wie funktioniert die C-14 Methode?

Problem 2

Mit dem erarbeiteten Wissen ist selbst eine Altersbestimmung in einem konkreten Fall zu machen.

Aufgaben:

Sie erarbeiten sich selbständig die Grundlagen zur Radioaktivität. Dabei sind insbesondere folgende Begriffe zu klären und deren Bedeutung schriftlich festzuhalten:

- Isotop:

- Nuklid:

- Strahlung:

- Radioaktivität:

- α und β Zerfall:

- Röntgen- oder γ -Strahlung:

- Halbwertszeit:

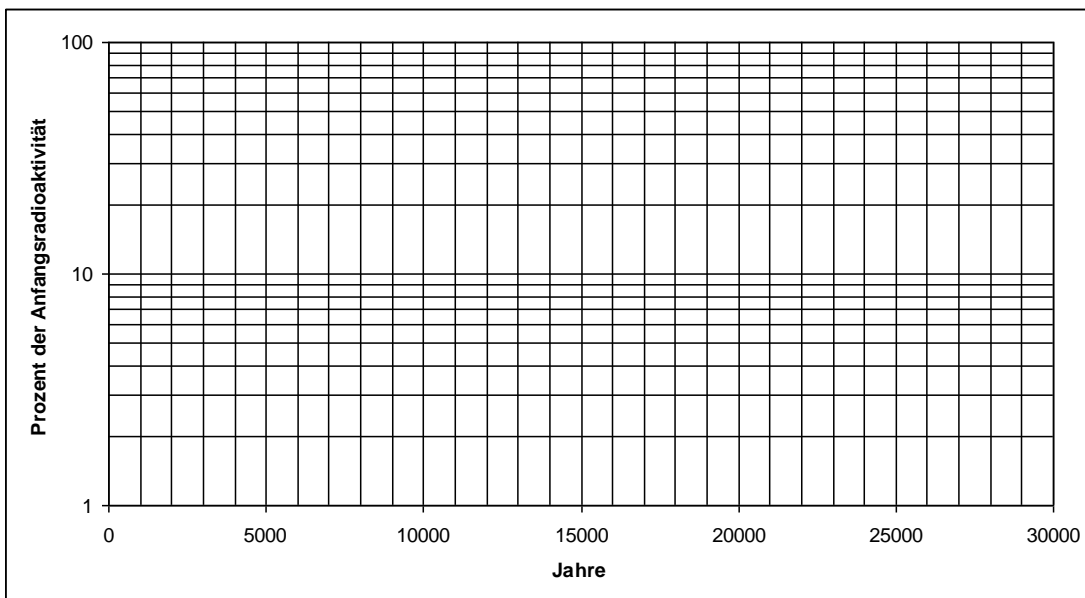
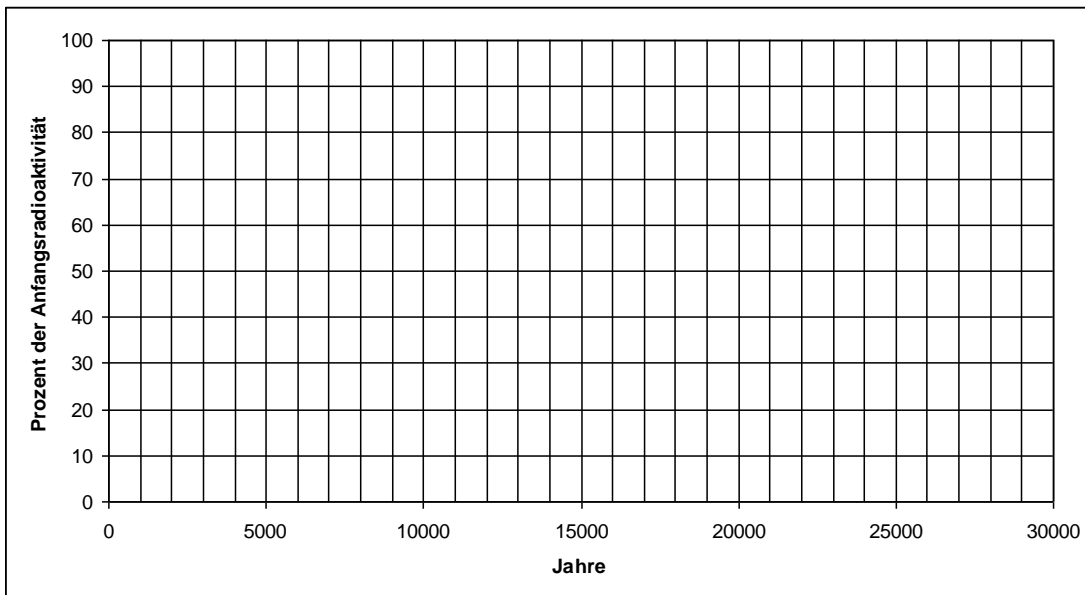
- Die Einheit Becquerel [Bq]:

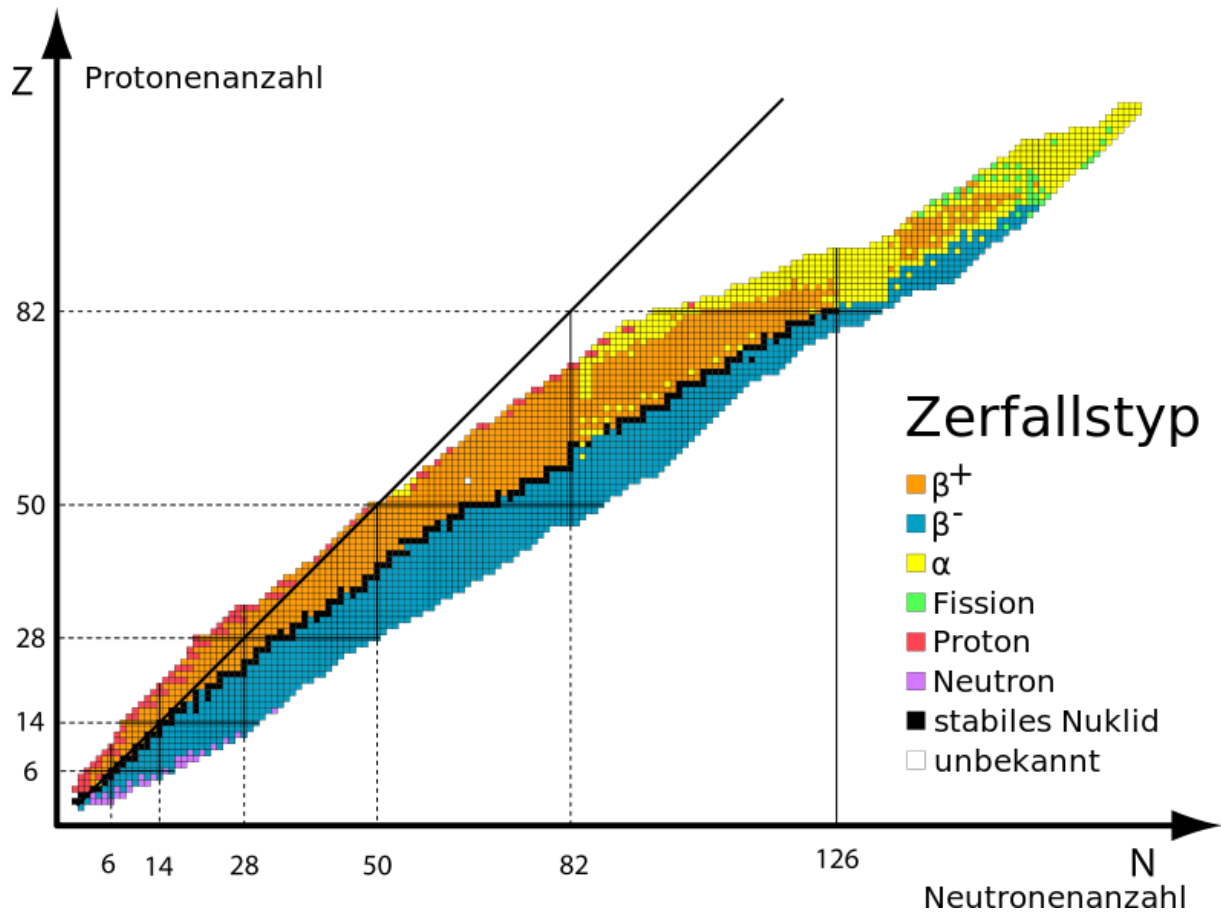
Dann arbeiten Sie sich in das Thema der Altersbestimmung ein. Sie fassen die wesentlichen Punkte im untenstehenden Kästchen zusammen.

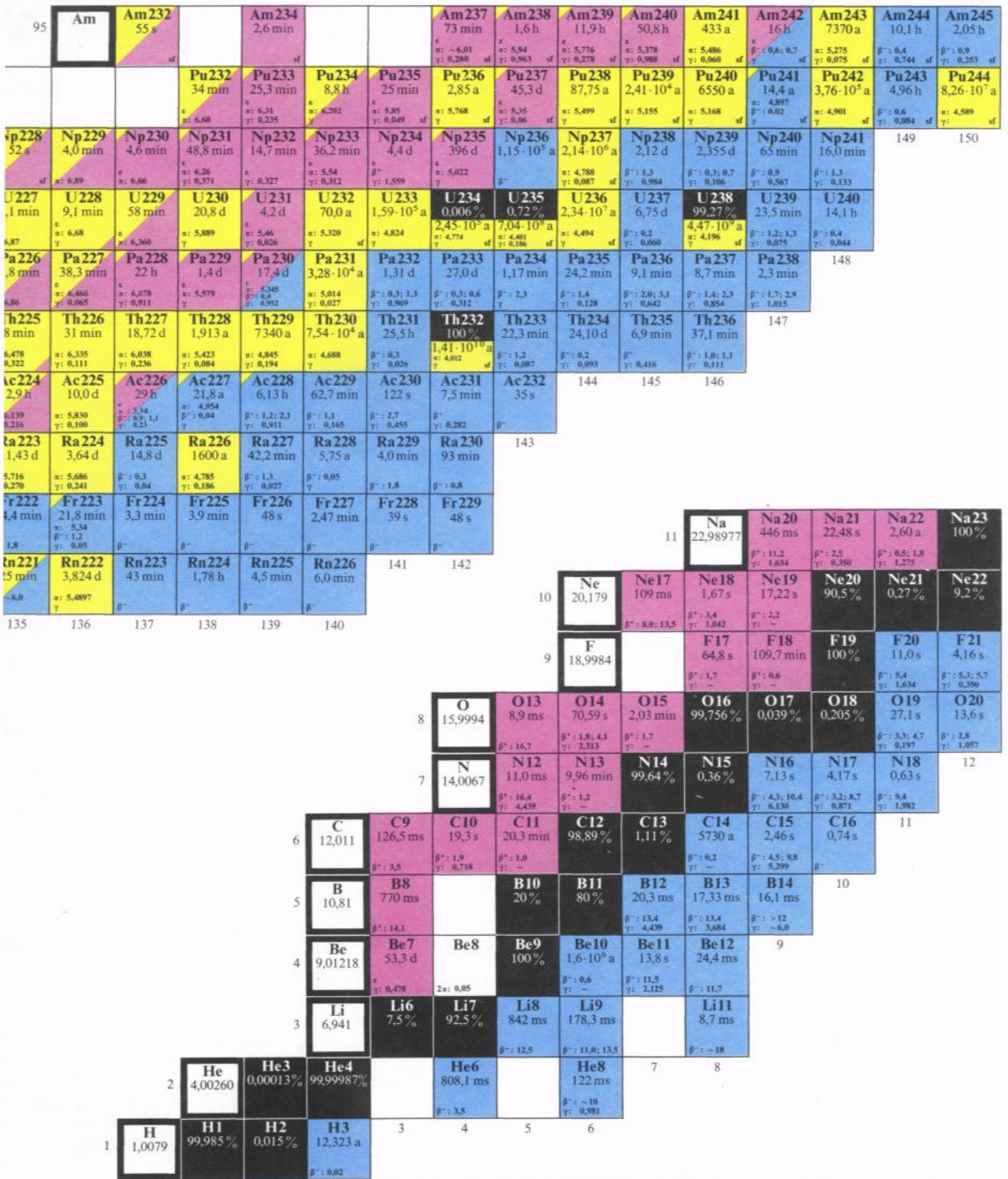
Zusätzlich nehmen Sie eine Altersbestimmung vor. Dazu die folgenden Angaben:

Die ^{14}C -Radioaktivität von verkohltem Holz eines alten Lagerfeuers beträgt 0.16 Bq pro Gramm. In einem lebenden Baum wird dagegen eine solche von 0.307 Bq/g gemessen. Wie alt ist das Lagerfeuer ungefähr?

- Suchen Sie die Halbwertszeit des Isotops ^{14}C heraus.
- Erstellen Sie im oberen Kästchen eine Grafik, wobei die ursprünglich vorhandene Menge ^{14}C zum Zeitpunkt 0 Jahre als 100% eingetragen wird (einen Punkt machen). Bei der Halbwertszeit von ^{14}C (bei dieser Anzahl Jahren) machen Sie einen Punkt bei 50%. Nach einer weiteren Zeitspanne einer Halbwertszeit dann einen Punkt bei 25%. Es kommen dazu noch Punkte bei weiteren Halbwertszeiten mit 12.5%, 6.25% und 3.125%. Alle eingetragenen Punkte verbinden Sie mit einer Kurve (ohne Knicke).
- Bestimmen Sie rein grafisch mit den oben erwähnten Radioaktivitätswerten möglichst genau das Alter des Lagerfeuers, indem Sie schauen, wievielen Jahren die noch vorhandene Radioaktivität (in Prozent der ursprünglichen Radioaktivität berechnet) entspricht.
- Machen Sie dasselbe wie unter 3., diesmal aber im Kästchen darunter mit der logarith. Skala.







<p>Elemente</p> <table border="1" style="display: inline-table; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="text-align: center;">B 10,81</td> </tr> </table> <p style="margin-left: 20px;">Elementsymbol Atommasse in u</p>	B 10,81	<p>α-Zerfall</p> <table border="1" style="display: inline-table; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="text-align: center;">Ra226 1600 a</td> <td style="text-align: center;">← $T_{1/2}$</td> </tr> <tr> <td style="font-size: 8px;"> α = 4,785 MeV γ = 0,186 MeV </td> <td style="font-size: 8px;"> β^+ = 1,8 MeV β^- = 1,7 MeV </td> </tr> </table>	Ra226 1600 a	← $T_{1/2}$	α = 4,785 MeV γ = 0,186 MeV	β^+ = 1,8 MeV β^- = 1,7 MeV	<p>β^--Zerfall</p> <table border="1" style="display: inline-table; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="text-align: center;">Pb214 26,8 min</td> <td style="text-align: center;">← $T_{1/2}$</td> <td style="text-align: center;">→</td> <td style="text-align: center;">Na22 2,60 a</td> </tr> <tr> <td style="font-size: 8px;"> β^- = 0,7; 1,8 MeV γ = 0,352 MeV </td> <td></td> <td></td> <td style="font-size: 8px;"> β^+ = 0,5; 1,8 MeV γ = 1,275 MeV </td> </tr> </table> <p style="font-size: 8px;">Maximalenergien der β-Spektren in MeV</p>	Pb214 26,8 min	← $T_{1/2}$	→	Na22 2,60 a	β^- = 0,7; 1,8 MeV γ = 0,352 MeV			β^+ = 0,5; 1,8 MeV γ = 1,275 MeV	<p>β^+-Zerfall</p> <p style="font-size: 8px;">statt β^+-Zerfall ist auch Elektroneneinfang möglich (gekennzeichnet durch den Buchstaben ϵ)</p>
B 10,81																
Ra226 1600 a	← $T_{1/2}$															
α = 4,785 MeV γ = 0,186 MeV	β^+ = 1,8 MeV β^- = 1,7 MeV															
Pb214 26,8 min	← $T_{1/2}$	→	Na22 2,60 a													
β^- = 0,7; 1,8 MeV γ = 0,352 MeV			β^+ = 0,5; 1,8 MeV γ = 1,275 MeV													
<p>Stabile Nuklide</p> <table border="1" style="display: inline-table; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="text-align: center;">Pb208 22,4%</td> </tr> </table> <p style="margin-left: 20px;">Elementsymbol und Nukleonenzahl Häufigkeit des Vorkommens im natürlichen Element</p>	Pb208 22,4%	<p>Häufigkeit der Zerfallsarten</p> <table border="1" style="display: inline-table; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="text-align: center;">Ac226 29 h</td> </tr> <tr> <td style="font-size: 8px;"> β^- = 4,4; 1,3 MeV γ = 0,33 </td> </tr> </table> <p style="font-size: 8px;">Die farbigen Flächen sind ein Maß für die Häufigkeit der jeweiligen Zerfälle</p>	Ac226 29 h	β^- = 4,4; 1,3 MeV γ = 0,33												
Pb208 22,4%																
Ac226 29 h																
β^- = 4,4; 1,3 MeV γ = 0,33																

Komplexverbindungen

Einführung

Erwartung lösen von CuSO_4 in Wasser nach Video...

Einführungsversuch

Kupfersulfat, blaues Salz, ein Teil erhitzen, bis weiss

V1: Lösen vom blauen Kupfersulfat in Wasser. Beobachtung?

V2: Lösen vom weissen Feststoff. Beobachtung?

V3: Lösen von braunem Kupferchlorid. Beobachtung?

V4: Abdampfen des Wassers von der Lösung aus weissem Feststoff. Beobachtung?

Was ist der Unterschied zwischen dem blauen Kupfersulfat und dem weissen Feststoff, welcher durch Erhitzen erzeugt wurde?

Beides ist Kupfersulfat. Durch verdampfen des Wassers bei V4 lagern sich die Kupfer-Ionen mit den Sulfat-Ionen zu einem Kristallgitter zusammen. Dieser blaue Feststoff ist ähnlich aufgebaut wie ein Salz, hat aber noch Wasserteilchen um das Kupfer koordiniert. Das Kupfer-Ion bildet mit den Wasserteilchen einen sogenannten Komplex. Durch Erhitzen des Kristalls, kann das Wasser aus dem Kristall ausgetrieben werden. Kupfersulfat ohne Kristallwasser ist nun ein normales Salz (Ionenverbindung), welches nicht mehr blau ist.

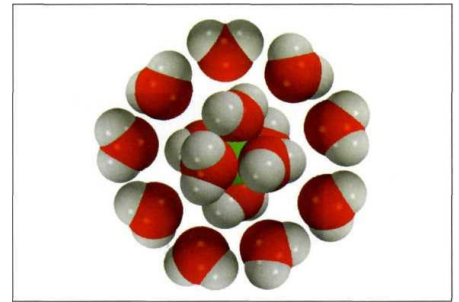
Was haben alle Lösungen gemeinsam?

Zusatzversuch: Bestimmen von Kristallwasseranteil in blauem Kupfersulfat

V: Einwägen von 1 g blauem Kupfersulfat. Erhitzen bis weiss, Differenz im Gewicht?
Berechnen des Teilchenverhältnis von Cu zu SO_4

Wie sehen Komplexe aus?

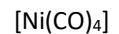
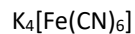
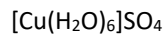
Der Schweizer Chemiker und Nobelpreisträger A. Werner (1913) sprach von zwei Sphären: einer inneren und einer äusseren. Die Moleküle oder Ionen der inneren Sphäre sind so fest an ein zentrales Kation gebunden, dass sich eine Einheit bildet, welche sogar beim Eindampfen bestehen bleibt (V4). Diese Einheit benötigt zum Ladungsausgleich Gegenionen, welche in der äusseren Sphäre gebunden sind und in wässriger Lösung als freie Ionen vorliegen.



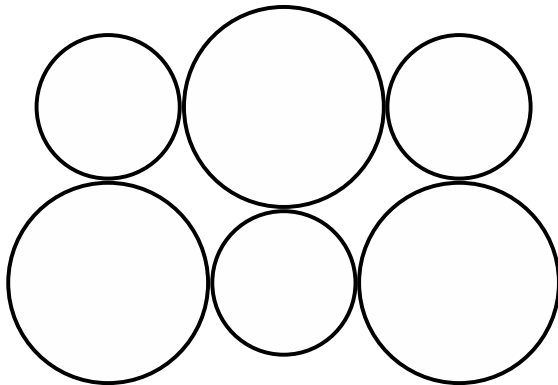
Diese Einheiten aus einem Zentralteilchen und den daran gebundenen Molekülen oder Ionen, sog. Liganden (lat. ligare = binden) nennt man Komplexe. Zentralteilchen sind häufig Übergangsmetallionen mit grosser Ladung und kleinem Radius. Verbindungen, welche Komplexe als Bausteine enthalten, werden Komplexverbindungen genannt.

Struktur von Komplexen

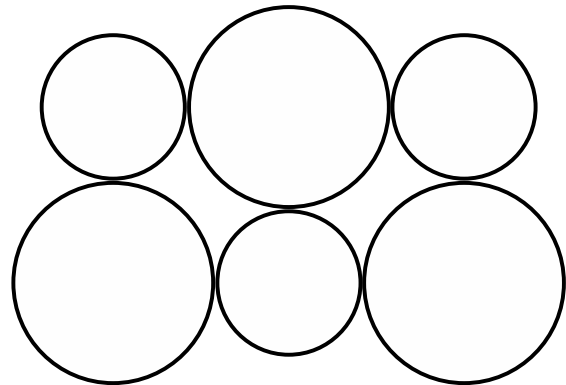
Komplexe lassen sich keiner der bisher bekannten Klassen von Stoffen zuordnen. Komplexverbindungen gehören weder zu den Metallen, noch zu den Molekülen, noch zu den Ionenverbindungen, sondern bilden eine neue Klasse von Stoffen. Ein Komplex kann neutral, positiv geladen oder negativ geladen sein:



Die geladenen Komplexe bilden Salze mit gegensätzlich geladenen Ionen. Dabei nehmen die Komplexe (Zentralteilchen und Liganden) eine fixe Position im Kristallgitter ein.

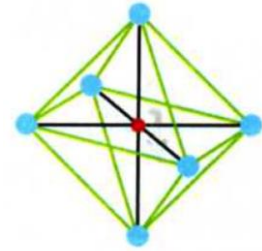
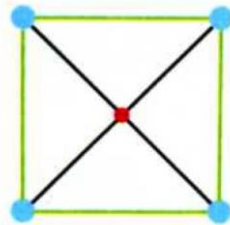
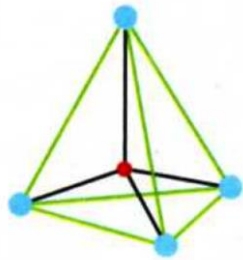


Teilchen im NaCl-Kristall



Teilchen in $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (blaues Kupfersulfat)

In Komplexen sind sehr häufig vier oder sechs Liganden an das Zentralteilchen gebunden. Die Koordinationszahl eines Komplexes kann man nicht voraussagen, sondern nur bestimmen, indem man die Zusammensetzung der Verbindung untersucht. Man kann beispielsweise experimentell bestimmen, dass $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ viermal mehr Kohlenmonoxid (CO) enthält als Nickel, weshalb die Koordinationszahl 4 sein muss. Die Liganden ordnen sich nicht zufällig um das Zentralteilchen an, sondern in der Form eines symmetrischen Körpers. Dadurch wird die geringste Abstossung zwischen den Liganden und die grösstmögliche Anziehung zwischen den Liganden und dem Zentralteilchen erreicht.

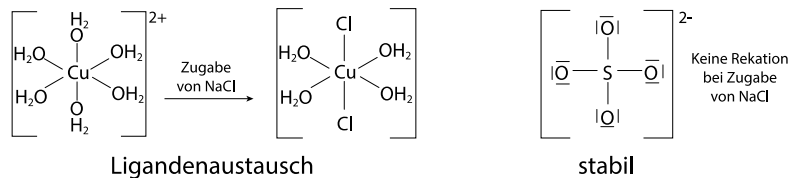


Räumliche Anordnung	tetraedrisch	planar quadratisch	oktaedrisch
Koordinationszahl	4	4	6
Beispiele	$[\text{CoCl}_4]^-$ $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$	$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$

Unser Beispiel: $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{SO}_4$

Bindungen in Komplexen

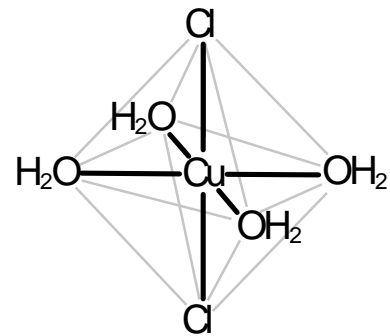
Mehratomige Ionen und Komplexe sind ähnlich aufgebaut, unterscheiden sich jedoch in den Bindungen zwischen dem Zentralteilchen und den Liganden. Die Bindungen im Sulfat-Ion sind kovalent und sehr stabil. Die Bindungen in Komplexen lassen sich viel leichter lösen und neu bilden. Dies wird bei der Zugabe von NaCl zu wässrigen Lösungen von SO_4^{2-} und $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ deutlich: Im Komplex können Wassermoleküle durch Chloridionen ausgetauscht werden (Ligandenaustausch), die S-O Bindungen im Sulfat-Ion bleiben dagegen unverändert.



Die Bindungen zwischen geladenen Zentralteilchen und den Liganden im Komplex können wir uns als **ionische Bindungen** oder als **Ion-Dipol-Bindungen** vorstellen.

Die Ionische Bindung

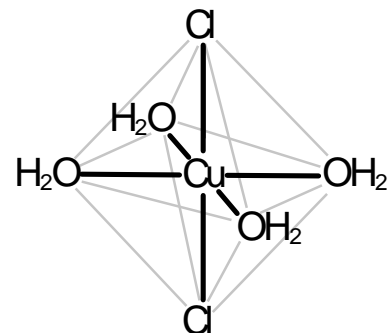
Beispiel: Cl^- -Ligand im $[\text{CuCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ -Komplex



Das positiv geladene Zentralteilchen, hier das Cu^{2+} -Ion, und die negativ geladenen Chlorid-Liganden ziehen sich gegenseitig an. Das Zentralteilchen befindet sich in einem elektrostatischen Feld, das durch die Liganden gemeinsam erzeugt wird. Deshalb nennt man diesen Erklärungsansatz auch die Ligandenfeldtheorie.

Die Ion-Dipol Bindungen

Beispiel: H_2O -Ligand im $[\text{CuCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ -Komplex



Weil das Sauerstoffatom viel elektronegativer ist als die Wasserstoffelektronen, befinden sich die Elektronen im H_2O -Molekül mehrheitlich auf der Seite des Sauerstoffs. Ein solches Molekül mit einer asymmetrischen Elektronenverteilung nennt man ein Dipolmolekül, wobei der (negativ aufgeladene) Sauerstoff hier den negativen Pol bildet (δ^-), die Wasserstoffatome bilden den positiven Pol (δ^+). Der negative Pol des H_2O -Moleküls wird vom positiv geladenen Zentralteilchen im Komplex angezogen. Ammoniak (NH_3) ist ein weiteres Beispiel eines Dipolmoleküls, das oft in Komplexen als Ligand auftritt.

Übung: Bestandteile von Komplexen

	Stoffformel	Komplex	Zentralteilchen	Ligand(en)	Gegenion
a)	$K_4[Fe(CN)_6]$				
b)			Cr^{3+}	NH_3	Br^-
c)	$NH_4[Cr(SCN)_4(NH_3)_2]$				
d)	$[Co(H_2O)_6]Cl_3$	$[Co(H_2O)_6]^{3+}$			
e)			Hg^{2+}	I^-	K^+

Annahme: Koordinationszahl 6 in b), Koordinationszahl 4 in e)

Die Benennung von Komplexen

Zur systematischen Benennung von Komplexverbindungen gibt man zuerst das positiv geladene Teilchen und dann das negativ geladene Teilchen an, unabhängig davon, welches das Komplexeilchen ist. Die Namen des positiven Ions und des negativen Ions werden durch einen Bindestrich getrennt.

Die Bestandteile eines Komplexeilchens werden in der folgenden Reihenfolge angegeben:

1. Anzahl der Liganden: durch griechische Zahlwörter: (mono), **di**, **tri**, **tetra**, **penta**, **hexa**, **hepta**, ...
2. Art der Liganden: die verschiedenen Liganden werden in **alphabetischer Reihenfolge** genannt. Negativ geladene Liganden enden auf -o. (in Klammern alte Bezeichnung)

Beispiele von Ligandennamen:			
ungeladene Liganden		negativ geladene Liganden	
H_2O	aqua	F^-	fluorido (fluoro)
NH_3	ammin	Cl^-	chlorido (chloro)
CO	carbonyl	Br^-	bromido (bromo)
NO	nitrosyl	I^-	iodido (iodo)
		OH^-	hydroxido (hydroxo)
		CN^-	cyanido (cyano)
		SCN^-	thiocyanato

3. Zentralteilchen: Ist der Komplex **neutral oder positiv** geladen, gibt man den **deutschen Namen** des Zentralions an. Ist das Komplexeilchen **negativ** geladen, verwendet man den lateinischen Namen des Zentralions mit der **Endung -at**.

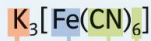
Zn	zinkat	Ag	argentat	Cu	cuprat
Co	cobaltat	Au	aurat	Ni	niccolat
Al	aluminat	Fe	ferrat	Pb	plumbat
Cr	chromat	Hg	mercurat	Sn	stannat

4. Ladung des Zentralions: Die Ladung des Zentralions wird durch eine in runde Klammern gesetzte römische Ziffer angegeben und steht nach dem Namen des Zentralions.

Formel

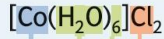
In den Formeln von Komplexverbindungen schreibt man zuerst das positiv geladene Ion, dann das negativ geladene Ion, unabhängig davon, welches das Komplexeilchen ist. Das Komplexeilchen wird in eckige Klammern gesetzt. Darin nennt man zuerst das Zentralteilchen, dann die negativ geladenen Liganden und zuletzt die neutralen Liganden.

Komplexverbindung mit anionischem Komplex:



Name des Kations	Anzahl (griech.)	Name des Liganden	Lateinischer Name des Zentralteilchens (Oxidationszahl) (Wortstamm + Endung -at)
Kalium-	hexa	cyanido	ferrat(III)

Komplexverbindung mit kationischem Komplex:



Anzahl	Name des Liganden	Name des Zentralteilchens (Oxidationszahl)	Name des Anions
Hexa	aqua	cobalt(II)-	chlorid

Komplexverbindung mit ungeladenem Komplex:



Anzahl	Name des Liganden	Deutscher Name des Zentralteilchens (Oxidationszahl)
Tri	thiocyanato	eisen(III)

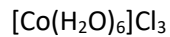
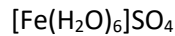
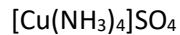
Beispiele

Negativ geladene Komplexe	
$\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$	Cäsium-triiodidoplumbat(II)
Positiv geladene Komplexe	
$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$	Diamminsilber(I)-chlorid
Neutrale Komplexe	
$[\text{CuCl}_2(\text{H}_2\text{O})_2]$	Triammintrichloridocobalt(III)

Übung zur Benennung von Komplexen

Übung 1: positiv geladene Komplexe

a) Geben Sie die Namen der folgenden Komplexverbindungen an:



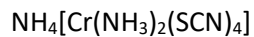
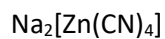
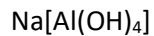
b) Geben Sie die Formel an für:

Hexaamminnickel(II)-chlorid

Tetraaquadichloridoeisen(III)-Ion

Übung 2: negativ geladene Komplexe

a) Geben Sie die Namen der folgenden Komplexverbindungen an:



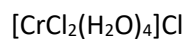
b) Geben Sie die Formel an für die folgenden Verbindungen:

Kalium-tetraiodidomercurat(II)

Natrium-hexafluoridoaluminat(III)

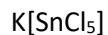
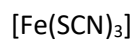
Übung 3: positiv geladene, negativ geladene und neutrale Komplexe

Ergänzen Sie die fehlenden Namen und Formeln. Prüfen Sie jeweils zuerst, ob der Komplex neutral, positiv oder negativ geladen vorliegt.

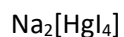


Diammindichloridoplatin(II)

Kalium-carbonylpentacyanidoferrat(II)



Tetraamminaquachloridocobalt(II)-chlorid



Kalium-tetrabromidocuprat(I)

Die Stabilität von Komplexen

Versuch: Verdünnung Kupferchlorid

Kupferchlorid mit wenig Wasser. Beobachtung?

Kupferchlorid mit viel Wasser. Beobachtung?

Kupferchlorid in Wasser + Ammoniaklösung (konz). Beobachtung?

Was passiert beim Verdünnen?

Versuch: In drei RGs wird Eisenchlorid in Wasser aufgelöst. Es entsteht eine gelbe Lösung. Das erste RG stellt man zum Vergleich beiseite. Zum zweiten RG gibt man eine Lösung, die Thiocyanationen (SCN^-) enthält. Zum dritten RG gibt man eine Lösung, die Fluoridionen (F^-) enthält. In einem vierten RG mischt man gleiche Mengen der Thiocyanat-Lösung und der Fluorid-Lösung und gibt anschliessend etwas Eisenchlorid-Lösung zu. Ergänzen Sie die Farben der Lösungen in der Tabelle unten.

In Wasser	Zugabe von SCN^-	Zugabe von F^-	Zugabe von SCN^- und F^-
$[\text{FeCl}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$	$[\text{FeSCN}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$	$[\text{FeF}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$	

Das vierte Reagenzglas enthält neben dem Eisenion als Zentralteilchen Chloridionen, Thiocyanationen und Fluoridionen, die alle als Liganden an das Eisenion binden können. In Lösungen mit verschiedenen Liganden bildet sich bevorzugt die stabilste Komplexverbindung. Welcher der drei Komplexe ist also am stabilsten?

Ordnen Sie die drei Eisenkomplexe nach ihrer Stabilität.

Fazit:

Exkurs: Um zu bestimmen ob eine Lösung Fe^{3+} Ionen in Lösung hat, wird oft Kaliumthiocyanat zugegeben. Bei intensiver Rotfärbung enthält die Lösung Eisenionen \rightarrow Nachweisreaktion für Eisen. So kann oben Fe^{3+} im Pentaquaachlorido-eisen(III)-Ion nachgewiesen werden. Hingegen kann in einer Lösung mit Pentaquafluorido-eisen(III)-Ionen das Fe^{3+} nicht mit Kaliumthiocyanat nachgewiesen werden, obwohl es eigentlich in der Lösung vorhanden ist, da die Fluoridionen mit Eisen einen stabileren Komplex eingehen als die Thiocyanationen. Das Eisen(III)-Ion wurde also im stabilen Pentaquafluorido-eisen(III)-Ion Komplex "maskiert".

Die Ursache der Farben von Stoffen

Farben sind eng verknüpft mit Licht. Ohne Licht keine Farben. Tatsächlich sind alle Stoffe im Dunkeln farblos.

Doch was ist Licht?

Licht

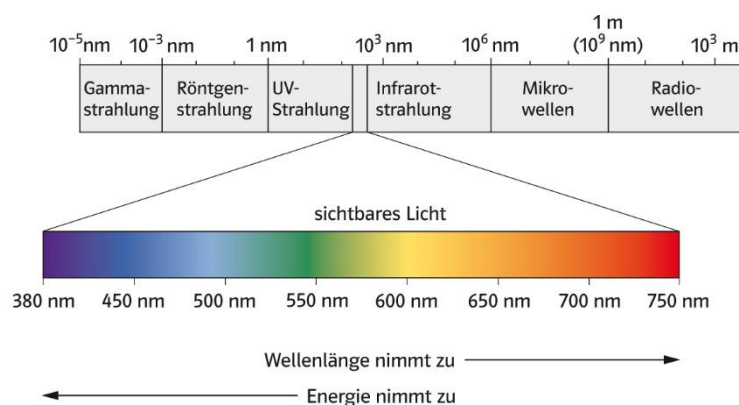
Es ist bis heute nicht richtig klar, was Licht wirklich ist. In einigen Experimenten misst man eine Energiestrahlung, die auf magnetische als auch auf elektrisch geladene Körper wirkt. Weil die auf diese Körper wirkende Kraft periodisch schwankt, spricht man von einer elektromagnetischen Welle. In anderen Experimenten verhält sich Licht wie ein Teilchenstrahl. Lichtteilchen werden Photonen genannt. Die Geschwindigkeit von Licht ist immer ca. 300`000`000 m/s.

Frequenz und Wellenlänge

Frequenz [f] (Schwingungen pro Sekunde) und Wellenlänge [λ] (Distanz zwischen zwei Wellenbergen) stehen zueinander in folgender Beziehung:

Die Energie des Lichtes

Licht kann unterschiedliche Energien besitzen. Als elektromagnetische Welle hängt seine Energie von der Anzahl Schwingungen ab, die die Welle pro Sekunde ausführt (Frequenz). Eine hohe Frequenz bedeutet hohe Energie. Es gibt elektromagnetische Wellen, die eine noch höhere Energie besitzen als sichtbares Licht. Dazu gehört die UV-Strahlung oder die Röntgenstrahlung. Weniger Energie als sichtbares Licht besitzen die Wärmestrahlung (Infrarot) oder die Radiowellen. Auch sichtbares weisses Licht ist nicht von einheitlicher Energie. Sichtbare elektromagnetische Wellen von unterschiedlicher Energie unterscheidet unser Auge durch die Farbe des Lichts. Sichtbares weisses Licht enthält alle Farben.



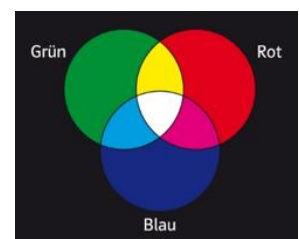
Energie ist umgekehrt proportional zur Wellenlänge (je kleiner die Wellenlänge (λ) umso grösser die Energie)

Die drei Grundfarben

Die farbempfindlichen Zellen unseres Auges erkennen nicht alle Farben des Lichtes, sondern nur Grün, Blau und Rot. Das Gehirn kann aber durch Kombination der drei Farben alle anderen Farben erzeugen. Man nennt diese drei Farben deshalb Grundfarben. Alle drei Grundfarben zusammen ergeben weiss.

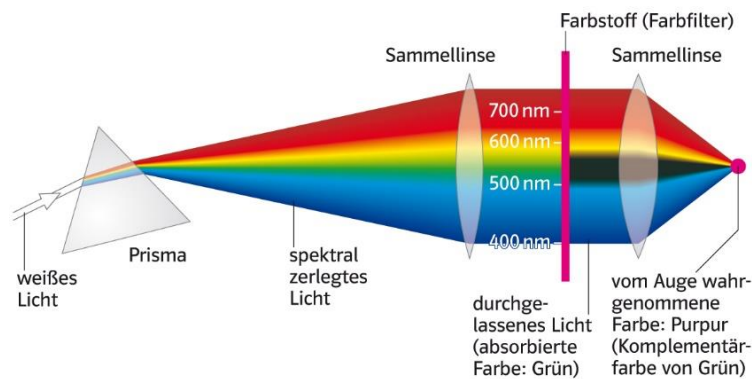
Bsp.: Fällt rotes und grünes Licht ins Auge, führt dies im Hirn zum Farbeindruck _____.

- Beispiel aus dem Alltag: In Fernsehbildschirmen werden alle Farben durch additive Farbmischung aus den drei Grundfarben Rot, Grün und Blau erzeugt.



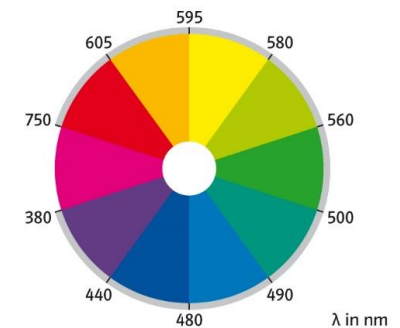
Additive Farbmischung

In einem Regenbogen ist sehr schön zu sehen, dass weisses Sonnenlicht aus vielen verschiedenen Farben zusammengesetzt ist. Es enthält unter anderen auch die grüne Farbe. Wird diese grüne Farbe, welche für den Weisseindruck des Sonnenlichtes notwendig ist, entfernt, dann verbleiben alle anderen Lichtfarben, welche zusammen aber Magenta (Purpur) ergeben.



Komplementärfarben

Unser Gehirn erkennt die Farbe Gelb, wenn Licht des Wellenlängenbereichs von (580-595nm) ins Auge gelangt. Aber derselbe Farbeindruck entsteht auch, wenn Licht aller Wellenlängen ausser dem blauen Bereich (440-480nm) in unser Auge gelangt. Blau ist somit die Komplementärfarbe zu gelb und umgekehrt.



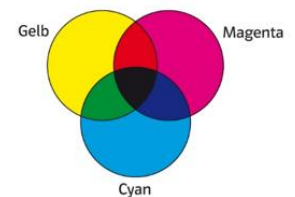
Komplementärfarben im Farbkreis

Werden farbige Stoffe mit einem farbigen Licht beleuchtet, haben sie nicht die gleiche Farbe wie in weissem Sonnenlicht! Bsp.: Ein magentafarbener Stoff (in weissem Licht), mit grünem Licht bestrahlt, ist schwarz, da dieser Stoff grünes Licht absorbiert. Ein magentafarbener Gegenstand muss folglich aus weissem Sonnenlicht den grünen Anteil absorbieren ("aufnehmen"). Der Rest des einfallenden Lichtes wird als Magenta reflektiert.

Ein Farbstoff, der Licht eines Wellenlängenbereichs absorbiert ("verschluckt"), sehen wir in der Komplementärfarbe des absorbierten Bereichs. Bsp.: absorbiert ein Farbstoff im gelben Bereich, so sieht er _____ aus.

Subtraktive Farbmischung

Wie oben erklärt, absorbiert die gelbe Farbe im Malkasten Licht im Wellenlängenbereich von blauem Licht. Die blaue Farbe des Malkastens absorbiert Licht im Wellenlängenbereich von gelb. Mischt man nun die gelbe mit der blauen Farbe erhält man eine grüne Farbe, welche nun beide Wellenlängen (gelb und blau) absorbiert. Diese Art der Farbmischung nennt man subtraktive Farbmischung.



Subtraktive Farbmischung

Aufgabe: Eine Lösung absorbiert Licht im Wellenlängenbereich von $\lambda=480-490\text{nm}$. Welche Farbe hat die Lösung?

Farbe von Stoffen

Ein Stoff, der blaues Licht absorbiert, benötigt die Lichtenergie des blauen Lichtes, um Elektronen von einer besetzten Schale in eine unbesetzte Schale zu befördern, die noch weiter vom Kern entfernt ist. Das Elektron befindet sich dann in einem angeregten Zustand. Wenigstens energetisch verhalten sich die Elektronen wie Satelliten auf einer Umlaufbahn. Je grösser die Distanz zum Kern ist, um so energiereicher das Elektron. Eine Lichtabsorption findet dann statt, wenn die Energie des Lichts (bestimmte Wellenlänge und somit Farbe) genau der Energiedifferenz zwischen der besetzten Schale und einer unbesetzten Schale entspricht.

Bei den meisten Stoffteilchen ist diese Energiedifferenz so gross, dass sie keiner Farbe aus dem sichtbaren Spektrum entspricht. Der Stoff absorbiert dann UV-Licht. Uns erscheint der Stoff farblos, weil vom sichtbaren weissen Licht nichts fehlt. Bei glatter Oberfläche (Glas) durchdringt das Licht den Stoff ungehindert, er erscheint uns farblos/transparent. Weiss erscheint er uns, wenn eine raue Oberfläche oder viele kleine Körnchen das Licht in alle möglichen Richtungen reflektieren.

Der angeregte Zustand des Stoffteilchens ist nicht stabil. Über kurz oder lang fällt das Elektron in seine angestammte Schale zurück. Dabei wird die aufgenommene Energie meistens als Wärme wieder freigesetzt. Frage: Warum erwärmt sich ein schwarzes Auto mehr als ein weisses?

In einigen Fällen wird die überschüssige Energie jedoch in Form von Licht abgegeben. Man unterscheidet dabei zwischen den beiden folgenden Erscheinungen:

Fluoreszenz: Nach der Lichtabsorption springt das Elektron unter Aussenden von Licht sofort wieder in seine angestammte Schale zurück

Bsp.: _____

Phosphoreszenz: Der Übergang vom angeregten Zustand in den Grundzustand ist behindert und findet erst nach einiger Zeit (bis Stunden) statt.

In beiden Fällen entspricht die Farbe des abgestrahlten nie der Farbe des absorbierten Lichtes, weil das Elektron über mehrere Zwischenstufen zurück in den Grundzustand fällt.




Bsp.: _____

Farbänderungen durch Ligandenaustausch

Auch die Farbigkeit von Komplexen beruht darauf, dass ein Teil des sichtbaren Lichts absorbiert wird. Mit der Energie des absorbierten Lichts wird ein Elektron aus der äussersten Schale des Zentralteilchens in eine unbesetzte Schale befördert. Die Energiedifferenz zwischen der besetzten und der unbesetzten Schale hängt ab von Zentralteilchen und von der Art Liganden. Deshalb liefert eine Farbänderung bei Komplexen einen wichtigen Hinweis darauf, dass ein Ligandenaustausch stattgefunden hat.

Die Liganden beeinflussen den energetischen Abstand zwischen der energetisch höchsten besetzten Schale des Zentralteilchens des Komplexes und der ersten zugänglichen unbesetzten Schale. Somit wird die Energiedifferenz relativ klein. Nun können Photonen im sichtbaren Bereich absorbiert werden. Darum sind Komplexe sehr oft farbig. Andere Liganden führen zu einem anderen Einfluss auf die Energieabstände zwischen den Schalen, d.h. zu einer anderen Farbe des Komplexes.

Beispiel Versuch von oben auf Seite 9

Energie der höchsten besetzten Schale und des angeregten Zustandes.			
Komplex	$[\text{CuCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$	$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$
Farbe			

Die Energieabstände zwischen der höchsten besetzten Schale und dem angeregten Zustand werden grösser. Die Photonen, welche die Elektronen in einen angeregten Zustand versetzen können, brauchen also eine höhere Energie und somit eine _____ Wellenlänge.

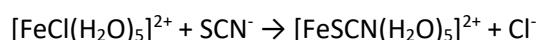
$[\text{CuCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$ absorbiert vor allem im Infrarot Bereich, aber auch rotes Licht. Sichtbar wird so die Komplementärfarbe Grün.

$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ absorbiert rotes und orangefarbenes Licht → Komplementärfarbe Hellblau.

$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ absorbiert hauptsächlich gelbes Licht → Komplementärfarbe Dunkelblau.

Zu Versuch unten auf Seite 9.

Der Austausch des Chloridions durch das Thiocyanation im Eisenkomplex kann man in einer **Reaktionsgleichung** sehr kurz beschreiben:

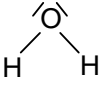
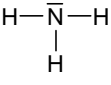
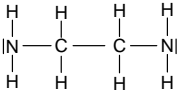
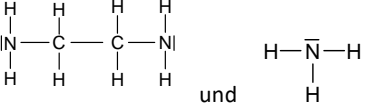


Der Pfeil in der Mitte dieser Reaktionsgleichung wird gelesen als „reagiert zu“. Schreiben Sie auch den Ligandenaustausch zwischen dem Chlorid- und dem Fluorid-Liganden im RG3 als Reaktionsgleichung.

Chelatkomplexe

Versuchsreihe zu Nickelkomplexen

In drei RGs wird Nickelsulfat in Wasser aufgelöst. Es entsteht eine grüne Lösung. Das erste RG stellt man zum Vergleich beiseite. Zum zweiten RG gibt man konzentrierte Ammoniaklösung. Zum dritten RG gibt man eine Lösung, die Ethylendiamin (en) enthält. Im vierten RG mischt man Ammoniaklösung und Ethylendiaminlösung und gibt anschliessend etwas grüne Nickelsulfatlösung dazu. Ergänzen Sie die Farben der Lösungen und die Formeln der Komplexe in der Tabelle unten.

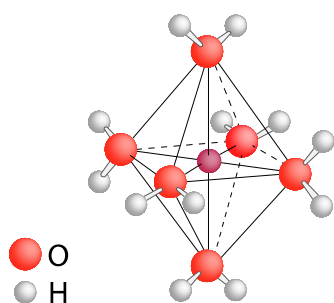
RG1: In Wasser	RG2: Zugabe von NH ₃	RG3: Zugabe von en	RG4: Zugabe von NH ₃ und en
			
[Ni(H ₂ O) ₆] ²⁺			

Reaktion in RG2:

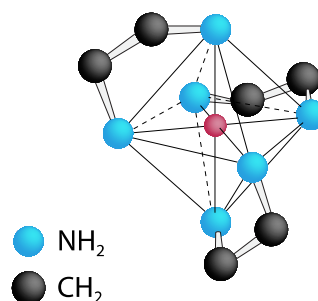
Reaktion in RG3:

Ordnen Sie die drei Nickelkomplexe nach ihrer Stabilität.

Der violette Nickelkomplex mit Ethylendiamin ist deutlich stabiler als der grüne Aquakomplex oder der blaue Amminkomplex. Der Grund für diese Stabilität liegt in der Struktur des Liganden: Ethylendiamin besitzt zwei Stickstoffatome, mit denen es gleich doppelt an das Nickelion binden kann. Ethylendiamin nennt man deshalb einen zweizähligen Liganden. Wassermoleküle und Ammoniakmoleküle können dagegen nur über ein Atom an das Zentralteilchen binden. **Komplexe, an deren Bau mehrzählige Liganden beteiligt sind, nennt man Chelatkomplexe oder Chelate** (von griech. chele = Krebsschere). Unter den mehrzähligen Liganden, welche man auch Chelatoren oder Chelatbildner nennt, sind zweizählige und sechszählige Liganden besonders häufig.



[Ni(H₂O)₆]²⁺

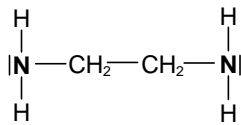


[Ni(en)₃]²⁺

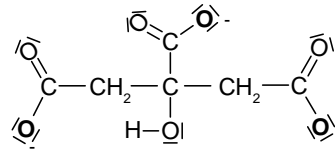
Die Stabilität der Chelatkomplexe lässt sich anschaulich leicht erklären: Wenn ein mehrzähliger Ligand über das erste Atom an das Zentralteilchen gebunden ist, erfolgt die Ausbildung einer zweiten Bindung sehr schnell, weil sich die weiteren Bindungsstellen schon sehr nahe am Zentralteilchen befinden. Je grösser die Anzahl Bindungsstellen im Liganden, desto stabiler ist daher der Komplex.

Übersicht einiger mehrzähliger Liganden

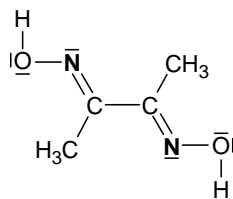
In der folgenden Übersicht sind die Strukturen und Abkürzungen von vier wichtigen mehrzähligen Liganden aufgeführt. Aus Platzgründen sind die C-H Bindungen nicht ausgezeichnet. Die Liganden binden jeweils über die Atome an das Zentralteilchen, welche fett gedruckt sind.



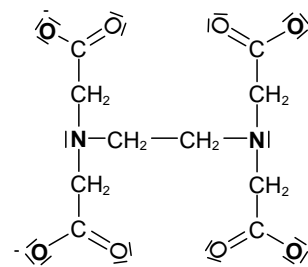
Ethylendiamin
en, zweizählig



Citrat, dreizählig

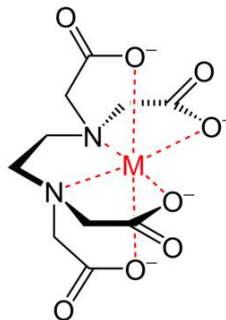


Dimethylglyoxim
dmg, zweizählig



Ethylendiamintetraessigsäure
EDTA⁴⁻, sechszählig

Bsp. EDTA räumlich:



Anwendungen von Chelatkomplexen

Chelatkomplexe haben vielseitige Anwendungen. Mit Dimethylglyoxim kann man beispielsweise Nickel in Modeschmuck nachweisen. Der sechszählige Ligand EDTA wurde in der Medizin lange Zeit zur Behandlung von Bleivergiftungen angewendet, da EDTA die giftigen Bleiionen im Körper bindet, worauf diese in einem Chelatkomplex über den Urin ausgeschieden werden.

Die wichtigste Anwendung von Chelatoren in unserem Alltag ist ihr Einsatz als Wasserenthärter. Calcium- und Magnesiumionen im Leitungswasser können mit Seife schwer lösliche Verbindungen (Kalkseifen) bilden, welche die Waschkraft der Seife verringern. Die Calciumionen sind ausserdem verantwortlich für den Kalk (Calciumcarbonat), der sich beim Erhitzen des Wassers bildet und sich dann als weisse Ablagerung an den Heizstäben der Waschmaschinen festsetzt (oder im Wasserkocher). Deshalb enthalten alle Waschmittel heute Zusätze, die mit den Erdalkaliionen (2e Hauptgruppe, Ca^{2+} und Mg^{2+}) stabile Chelatkomplexe bilden können. Die Metallionen bleiben in diesen Komplexen fest gebunden und können keine Kalkablagerungen oder Kalkseifen mehr bilden.

Versuche zur Wasserhärte

CaCl_2 wird in Wasser aufgelöst. Diese Lösung, welche nun Ca^{2+} - und Cl^- -Ionen enthält, wird in zwei RGs aufgeteilt. Zum ersten RG gibt man eine Lösung, die Carbonationen (CO_3^{2-}) enthält. Im zweiten RG mischt man zuerst Citrat zur CaCl_2 -Lösung und gibt erst danach etwas Carbonat-Lösung zu.

Beobachtung in RG1	Beobachtung in RG2	Was bewirkt die Zugabe von Citrat?
--------------------	--------------------	------------------------------------

In die drei Bechergläser 1-3 füllt man 1) dest. Wasser, 2) Leitungswasser und 3) Leitungswasser, in dem etwas Citrat aufgelöst wurde. In jedes Becherglas gibt man etwas Seife.

In welchen Bechergläsern bildet sich Kalkseife? Was bewirkt die Zugabe von Citrat?

Bestimmung der Wasserhärte durch Komplextitration:

Leitungswasser enthält immer in unterschiedlichen Anteilen gelöste Calcium- und Magnesiumsalze, hauptsächlich Calciumhydrogencarbonat. Als „hartes Wasser“ bezeichnet man an Erdalkalimetallsalzen reiches Wasser. Enthält das Wasser nur wenig Calcium- oder Magnesiumionen, nennt man es „weiches Wasser“. Die Gesamtkonzentration der Calcium- und Magnesiumionen bezeichnet man als Gesamthärte des Wassers. Sie wird in mmol/l oder manchmal auch noch in Härtegraden (°f) angegeben

Es gilt: 0.040 g/L Ca^{2+} oder Mg^{2+} Ionen entsprechen 10 °f.

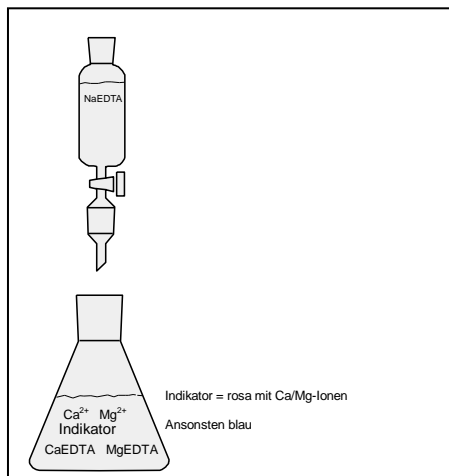
-bis 14 °f = weich (0.056g/L)

-bis 21 °f = mittelhart (0.084g/L)

-bis 55 °f = hart (0.220g/L)

-darüber sehr hart.

V: 0.74 g NaEDTA in 100mL Wasser lösen. 100 mL Prüfwasser mit einigen Tropfen NH_3 konz., dazu Eriochromschwarz T bis rosa. Titrieren bis blau.



Berechnung des Calciumgehaltes im Leitungswasser:

EDTA Molekülmasse 372.24u

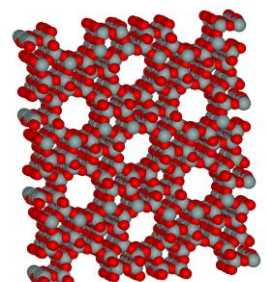
Ca Atommasse 40.08u

EDTA 0.74g/100ml (bzw. 7.4 g/L)

Volumen der Probelösung: 100 mL

Verbrauch EDTA bis zum Farbumschlag: _____ mL

Sowohl EDTA, wie auch Citrate eignen sich zur Wasserenthärtung, damit die lästige, die Wäsche hart und brettig machende Kalkseife sich nicht bilden kann. Früher wurden dazu Polyphosphate verwendet, die sich aber leicht in Phosphate umwandelten, welche das Algenwachstum förderten. Citratkomplexe der Erdalkalimetalle sind bei höheren Temperaturen instabil und können darum nur bedingt als Wasserenthärter eingesetzt werden (z.B. aber zum Entkalken). Heute verwendet man in Waschmitteln mehrheitlich sog. Zeolithe (Natrium-Aluminium-Silicate). Diese Verbindungen haben Poren, in denen Calcium und Magnesiumionen gebunden werden (siehe rechts).

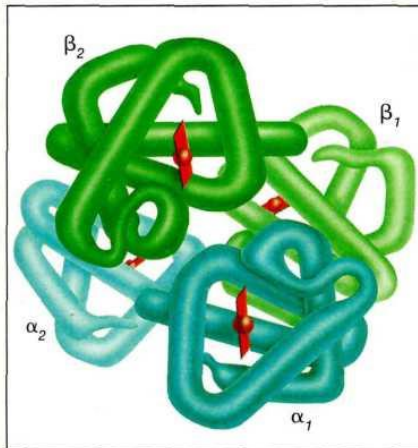


Weitere Einsatzbereiche und Vorkommen von Komplexen

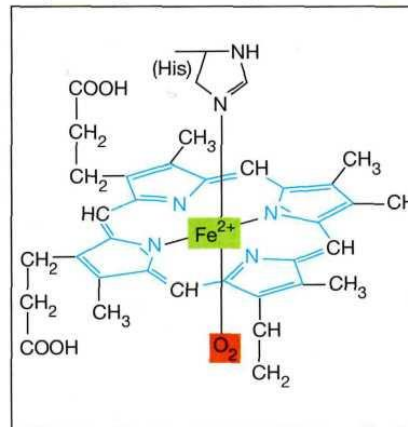
Hämoglobin, dessen wirksamer Bestandteil das Häm ist. Das Häm-Molekül ist ein Eisen(II)-chelate-Komplex mit oktaedrischer Koordination, er ist für den Sauerstofftransport verantwortlich. Die vier Koordinationsstellen, die das Zentralion quadratisch umgeben, sind durch den vierzähligen Liganden (ein Porphinderivat) besetzt, über die fünfte erfolgt die Bindung an das Protein, an der sechsten kann ein Sauerstoffmolekül reversibel gebunden werden.

Chlorophylle, welche den ersten Schritt bei der Fotosynthese einleiten:

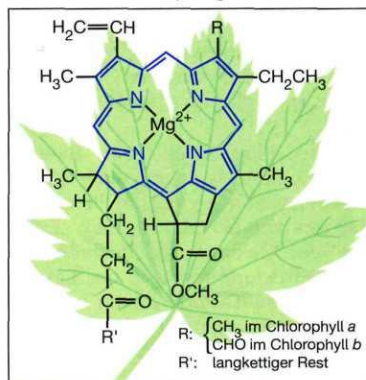
B5 Modell des Hämoglobinmoleküls.
Rot: Häm-Moleküle



B6 Strukturformel von Häm. Der Porphinring ist blau eingezeichnet

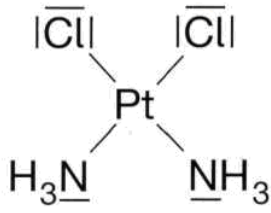


B7 Strukturformeln der Chlorophylle a und b. Blau: Porphingerüst

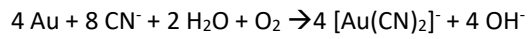


Bei Schwermetallvergiftungen injiziert man eine Lösung des Calcium-EDTA-Komplexes. Die Schwermetall-EDTA-Komplexe sind stabiler als der Calciumkomplex; sie werden über den Urin ausgeschieden. Würde man reine EDTA-Lösung einsetzen, riskierte man eine Verminderung der Calciumionenkonzentration im Blut, die zu Muskelkrämpfen führen kann.

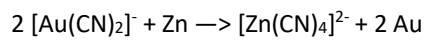
Bei Krebserkrankungen werden in der Chemotherapie ebenfalls Komplexe eingesetzt. So versucht man z. B. mit dem stark toxischen, als Cisplatin bezeichneten cis-Diammindichloroplatin(II)-Komplex das übermäßige Zellwachstum in den Tumoren zu hemmen (Cytostatikum).



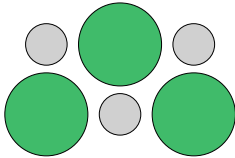
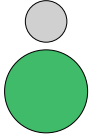
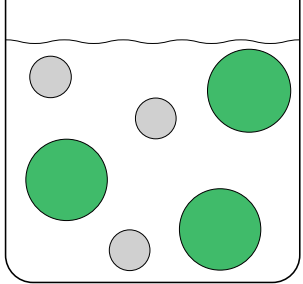
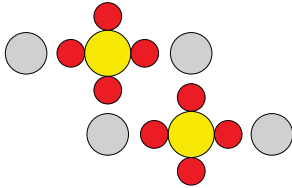
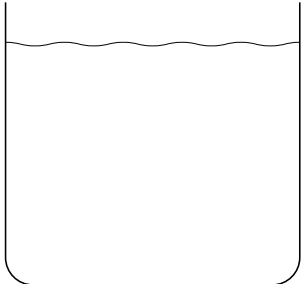
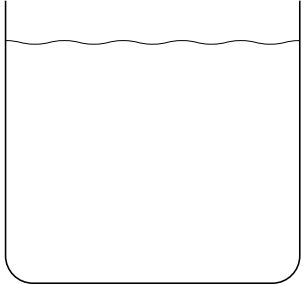
Herauslösen von Gold und Silber aus Erzen. Das gepulverte Erz wird unter Luftzutritt mit einer Natriumcyanidlösung ausgelaugt. Unter diesen Bedingungen gehen Gold- und Silber in den Erzen als Cyanokomplexe, $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ und $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$, in Lösung.



Durch Reduktion mit Zinkstaub gewinnt man die Edelmetalle zurück.



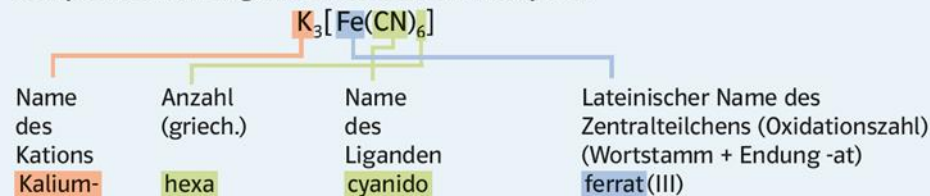
Ergänzen Sie die Abbildungen von Natriumchlorid, Natriumsulfat und Pentaquakupfer(II)-sulfat. Die erste Spalte stellt die Verbindungen als Feststoffe dar. Ergänzen Sie in der zweiten und dritten Spalte die Stoffteilchen und die Lösungen der Verbindungen in Wasser.
 Regeln: Stellen Sie einatomige Ionen als Kugeln dar. Atome, die durch kovalente Bindungen verknüpft sind stellen Sie durch Kugeln dar, die sich berühren.

Feststoffe	Stoffteilchen	gelöst in Wasser
 <p data-bbox="336 842 469 871">Natriumchlorid</p>	 <p data-bbox="775 692 924 719">Natriumion: _____</p> <p data-bbox="775 770 924 797">Chloridion: _____</p>	
 <p data-bbox="344 1155 461 1184">Natriumsulfat</p>	<p data-bbox="775 987 908 1010">_____</p> <p data-bbox="775 1061 908 1084">_____</p>	
<p data-bbox="288 1469 517 1498">Pentaquakupfer(II)-sulfat</p>	<p data-bbox="775 1279 948 1330">Pentaquakupfer(II) -ion: $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$</p> <p data-bbox="775 1391 908 1420">Sulfation: SO_4^{2-}</p>	

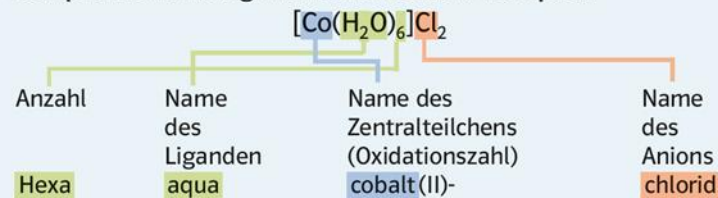
In den Formeln von *Komplexen* schreibt man zunächst das Zentralteilchen, dann folgen die Liganden, zuerst die anionischen, dann die neutralen, ggf. jeweils in alphabetischer Reihenfolge. Der Komplex steht in eckigen Klammern. Seine Ladung ist die Summe der Ladungen des Zentralteilchens und der Liganden.

In den Formeln von *Komplexverbindungen* nennt man zuerst das Kation, dann das Anion, unabhängig davon, welches das Komplexeilchen ist.

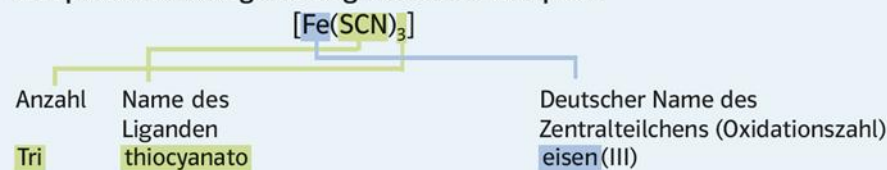
Komplexverbindung mit anionischem Komplex:



Komplexverbindung mit kationischem Komplex:



Komplexverbindung mit ungeladenem Komplex:



Beispiele von Ligandennamen:

ungeladene Liganden		negativ geladene Liganden	
H ₂ O	aqua	F ⁻	fluorido (fluoro)
NH ₃	ammin	Cl ⁻	chlorido (chloro)
CO	carbonyl	Br ⁻	bromido (bromo)
NO	nitrosyl	I ⁻	iodido (iodo)
		OH ⁻	hydroxido (hydroxo)
		CN ⁻	cyanido (cyano)
		SCN ⁻	thiocyanato

Weitere Beispiele zur Nomenklatur von Komplexverbindungen:

Na[Al(OH) ₄]	Natrium-tetrahydroxidoaluminat(III)
K ₂ [HgI ₄]	Kalium-tetraiodidomercurat(II)
(NH ₄) ₂ [PbCl ₆]	Ammonium-hexachloridoplumbat(IV)
[Cr(H ₂ O) ₆]SO ₄	Hexaaquachrom(II)-sulfat
[Co(NH ₃) ₆]Cl ₂	Hexaammincobalt(II)-chlorid
[CuCl ₂ (H ₂ O) ₂]	Diaquadichloridokupfer(II)

Aufgaben:

- Geben Sie den Namen von K₄[Fe(CN)₆] an.
- Schreiben Sie die Formel von Natrium-hexafluoridoaluminat(III) auf.

Legende:

- ☼☼☼☼☼ = sehr schwer, Wissen fehlt.
☼☼☼☼ = schwer, die Antwort kann man nachvollziehen
☼☼☼ = schwerere Probenfrage,
☼☼ = leichtere Probenfrage

Fragen zu Komplexen

9.1.

A1 Kann man auch durch Zugabe einer Lösung von Ammoniumchlorid (NH_4Cl) zu Kupfer(II)-sulfat-Lösung den Tetraamminkupfer(II)-Komplex erhalten? Begründen Sie Ihre Antwort. ☼☼☼☼☼ (Geht nur mit Säure-Base-Wissen)

9.2

A1 Von einem Komplex $[\text{MX}_2\text{Y}_2]$ existieren keine Isomere. Welche Struktur muss er also besitzen? (Isomere: (fast) gleiche Teilchen mit anderer Anordnung der Liganden). ☼

A2 Zeichnen Sie Ligandenanordnungen des oktaedrischen Komplexes $[\text{MX}_2\text{Y}_4]$. Ermitteln Sie die Zahl möglicher Isomere bei einem Komplex, bei welchem der Ligand Y die beiden Spitzen oben und unten des Oktaeders besetzen. ☼

A3 Zeichnen Sie ein nicht ebenes Koordinationspolyeder (=Koordinationsvielflächer wie z.B. Tetraeder, Oktaeder etc.) für einen Komplex mit der Koordinationszahl 5, wobei der eine einem Oktaeder mit zwei Spitzen, der andere einem Oktaeder mit einer fehlenden Spitze ähnlich sein soll. ☼

A4 Ermitteln Sie die Anzahl der Elektronen, die zur Auffüllung der nicht vollständig besetzten Energiestufen bis zum Erreichen der Edelgaskonfiguration bei einem Eisenatom benötigt werden. Wie viele Liganden müssten jeweils ein Elektronenpaar zur Verfügung stellen, damit die vollständige Besetzung erreicht ist? ☼☼☼☼☼ (Geht nur mit Quantenchemie)

9.3.

A1 Chloridionen lassen sich in einer Farbreaktion nachweisen. Dazu wird eine Eisen(III)-nitrat-Lösung ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$) mit Kaliumthiocyanat (KSCN) versetzt. Zu der tiefroten Lösung tropft man Quecksilber(II)-nitrat-Lösung bis zur Entfärbung. Gibt man anschließend die Probelösung hinzu, färbt sich die Lösung wieder rot, wenn die Probe Chloridionen enthält. Erklären Sie. (Hinweis: Der Thiocyanatoeisenkomplex ist tiefrot \rightarrow Theaterblut). ☼☼☼

9.5.

A1 Warum wird beim Komplexbilden von Ca^{2+} -Ionen zur Verhinderung von schwerlöslichem CaCO_3 eine neutrale Natriumcitratlösung und nicht Citronensäure verwendet? ☼☼☼☼☼ (Geht nur mit Säure-Base-Wissen)

A2 Stellen Sie Vor- und Nachteile verschiedener Wasserenthärter gegenüber. ☼☼☼☼ (Antwort lesen)

A4 Erklären Sie die Entfärbung von „Berliner-Blau-Tinte“ $\text{KFe}^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]$ durch einen oxidierend (Elektronen entziehend) wirkenden Tintenkiller. Warum kann diese Tinte auch durch Reduktionsmittel (Mittel, das Elektronen spendet) entfärbt werden? ☼☼☼☼

A3 Für wichtige Urkunden (z. B. Staatsverträge) verwendet man Eisengallustinte. Sie enthält ein Eisen(II)-Salz und Gallussäure. Auf dem Papier werden die Eisen(II)-Ionen durch den Luftsauerstoff in Eisen(III)-Ionen umgewandelt. Mit diesen bildet Gallussäure schwarze, weitgehend licht- und luftbeständige Komplexe, die fest auf dem Papier haften. Zum Sichtbarmachen ausgebleichter Schriftzüge aus dieser Tinte kann man eine Lösung von Kalium-hexacyanoferrat(II) verwenden. Warum ist dies möglich? Siehe A4) ☼☼☼☼

A5 Cobalt(II)-Ionen lassen sich mit Thiocyanationen (SCN^-) durch Bildung des blauen Thiocyanato-Komplexes nachweisen. Der Nachweis gelingt nicht, wenn in der Lösung auch Eisen(III)-Ionen vorliegen. Die „Störung“ durch Eisen(III)-Ionen kann durch Zugabe von Natrium-fluorid beseitigt werden. Erklären Sie. ☼☼☼

A6 Manche Komplexverbindungen des Quecksilbers ändern bei ganz bestimmten Umwandlungstemperaturen reversibel ihre Farbe (z.B. $\text{Ag}_2[\text{HgI}_4]$ bei 40°C von Gelb nach Rot, $\text{Hg}[\text{HgI}_4]$ bei 126°C von Rot nach Gelb). Man bezeichnet diese Erscheinung als Thermochromie. Wozu könnte man diese Eigenschaft der Feststoffe in der Praxis anwenden? ☼

9.6.

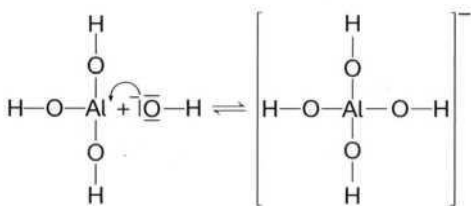
1 Umschreiben Sie den Begriff Komplexverbindung. Erläutern Sie am Beispiel der Komplexverbindung $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$ die Begriffe Ligand, Zentralteilchen und Koordinationszahl. ☼

2 Warum ist bei Komplexen die Koordinationszahl nicht in allen Fällen gleich der Anzahl der Liganden? ☼

3 Benennen Sie die nachfolgenden Komplexverbindungen: $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$; $[\text{CuCl}_2(\text{H}_2\text{O})_2]$; $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{SO}_4$; $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$; $[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}$ ☼

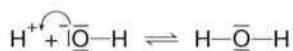
4 Beschreiben Sie eine auf der Bildung von Komplexen beruhende Nachweisreaktionen für Eisen(III)-Ionen (sowie eine Nachweisreaktion für Kupfer(II)-Ionen in wässriger Lösung). ☼☼☼☼ (Antwort lesen)

- 5 Von der Komplexverbindung $[\text{Pt}(\text{OH})_2(\text{NH}_3)_2]$ existieren zwei Verbindungen mit unterschiedlichen Stoffeigenschaften. Welche Struktur liegt jeweils vor? Erklären Sie den Befund mithilfe von Fachbegriffen. ☼
- 6 Wie kann man das Ausfällen von Ag^+ -Ionen (Cu^{2+} -Ionen) als Hydroxide in alkalischer Lösung verhindern? ☼☼☼☼☼ (man weiss es oder man weiss es nicht)
- 7 Natriumthiosulfat ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) besitzt als „Fixiersalz“ große Bedeutung im Fotolabor. Erklären Sie die Wirkungsweise dieses Salzes. (Hinweis: Im Fotofilm findet bei Belichtung die Reaktion Ag^+ (farblos) + $e^- \rightarrow \text{Ag}$ (schwarz) statt). ☼☼☼☼☼ (Antwort lesen)
- 8 Bei der Verbrennung z.B. von Kohle kann bei ungenügender Sauerstoffzufuhr Kohlenstoffmonooxid entstehen. Erklären Sie die Giftwirkung dieses gefährlichen Atemgiftes. ☼ (Geht nur mit Hilfe des letzten Teils des Skripts)
- 9 Eine Möglichkeit, die Bildung eines Komplexes analog einer Säure-Base-Reaktion zu erklären, liefert das Konzept von G.N. Lewis, dem „Erfinder“ der Elektronenstrichschreibweise in Strukturformeln. In der Lewis-Säure-Base-Theorie wirken Teilchen, die Elektronenpaare zur Bindung zur Verfügung stellen können (Elektronenpaardonatoren), als Lewisbasen. Potentielle Bindungspartner, die Elektronenpaarlücken aufweisen, Elektronenpaare also „aufnehmen“ können (Elektronenpaarakzeptoren), wirken als Lewissäuren. So hat z.B. das Aluminiumion im Aluminiumhydroxid von drei Hydroxidionen drei Elektronenpaare, also sechs Elektronen erhalten. Zur Auffüllung der dritten Schale sind noch zwei Elektronen notwendig. Das Aluminiumion weist also eine Elektronenpaarlücke auf. Das fehlende Elektronenpaar kann durch ein weiteres Hydroxidion geliefert werden, das dann den Tetrahydroxoaluminat-Komplex entstehen lässt. Durch die Reaktion wird eine Elektronenpaarbindung ausgebildet.



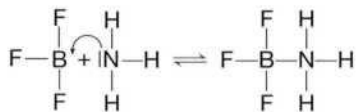
Bei der Komplexbildung wirken also mögliche Liganden nach dieser Theorie als Elektronenpaardonatoren (Lewisbasen), das Zentralion als Elektronenpaarakzeptor (Lewissäure).

In gleicher Weise können mit diesem Konzept auch Brönsted-Säure-Base-Reaktionen betrachtet werden, wie z. B. die Neutralisation.



Das Hydroxidion wirkt als Elektronenpaardonator, d.h. als Lewisbase, das Wasserstoffion als Elektronenpaarakzeptor, d.h. als Lewissäure.

Erklären Sie das Lewis-Säure-Base-Konzept am Beispiel des Bortrifluorid-Ammoniak-Addukts in folgender Reaktionsgleichung:



☼☼☼☼☼ (Geht nur mit Hilfe Säure-Base-Wissen)

Lösungen

9.1 Verbindungen in Verbindungen

A1 Man kann den Tetraamminkupfer(II)-Komplex nicht durch Zugabe einer Lösung von Ammoniumchlorid erhalten, da in der Lösung trotz des Gleichgewichts $\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+$ nicht genügend NH_3 -Moleküle vorliegen, die zur Bildung des Komplexes nötig wären. Eine Gleichgewichtsverschiebung, die aufgrund der hohen Stabilitätskonstante des Komplexes zu erwarten wäre, wird durch die damit verbundene Erhöhung der H_3O^+ -Ionenkonzentration verhindert.

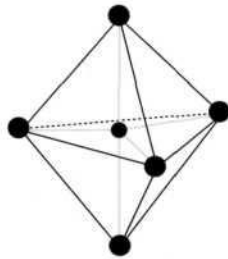
9.2 Komplexe - Struktur und Bindung

A1 Der Komplex muss tetraedrisch gebaut sein, da im Tetraeder alle Liganden benachbart sind.

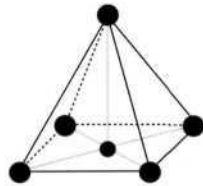
A2 Es existieren zwei Isomere:

1. Die X-Liganden liegen gegenüber.
2. Die X-Liganden sind benachbart. Am besten macht man sich die Verhältnisse noch einmal am Modell (Molekülbaukasten oder sechs Kugeln - Tischtennisbälle, Apfelsinen etc. - vier in einer Ebene, eine über, eine unter der Lücke) klar.
- 3.

A3 Möglichkeit 1: trigonale Bipyramide



Möglichkeit 2: tetragonale Pyramide („halbes Oktaeder“)

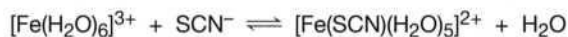


A4 Die Aufgabe ist eine Anwendung der „18-Elektronen-Regel“. Die Elektronenkonfiguration des Eisenatoms ist $(\text{Ar})3d^64s^2$; erreicht werden soll $(\text{Ar})3d^{10}4s^24p^6$, die Kryptonschale.

Erwartete Lösung: Im äußeren Bereich der Elektronenhülle (nicht vollständig besetzte Energiestufen) befinden sich 8 Elektronen. Zum Erreichen der Elektronenkonfiguration des nächsten Edelgasatoms (Kr) fehlen 10 Elektronen. Es müssen also fünf Liganden je ein Elektronenpaar zur Verfügung stellen.

9.3 Komplexe in Lösung

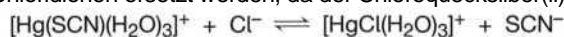
A1 Zunächst bildet sich der tiefrote Thiocyanatoeisen(III)-Komplex, z.B. $[\text{Fe}(\text{SCN})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ (im Beispiel ist ohne Berücksichtigung der Stabilität der möglichen Komplexe mit gleichen Liganden der einfachste Fall, der Austausch nur eines Liganden, angenommen worden).



Die Entfärbung der Lösung nach Zugabe der Quecksilber(II)-nitratlösung kann mit der Bildung des farblosen Thiocyanatoquecksilber(II)-Komplexes erklärt werden, der demnach stabiler sein sollte.



Nach Zugabe der Probelösung müssen die Thiocyanatliganden im Komplex wieder frei werden. Sie können durch Chloridionen ersetzt werden, da der Chloroquecksilber(II)-Komplex offensichtlich noch stabiler ist.



Die ausgetauschten Thiocyanationen können nun erneut den roten Thiocyanatoeisen(III)-Komplex bilden.

9.5 Bedeutung und Verwendung von Komplexen

A1 Durch die saure Lösung würde das Calciumcarbonat gemäß
 $2 \text{CaCO}_3(\text{s}) + 2 \text{H-Cit} \rightarrow \text{Ca}(\text{HCO}_3)(\text{aq}) + \text{Ca}(\text{Citrat})_2$

bereits „gelöst“. Gezeigt werden soll jedoch die komplexierende Wirkung des Citratons, die zur Lösung des Calciumcarbonats führt.

A2

Wasserenthärter	Vorteile	Nachteile
Pentatriumtriphosphat	guter Komplexbildner für Erdalkalimetallionen	in Kläranlagen reagieren Triphosphate zu Phosphaten Folge: Überdüngung der Oberflächengewässer
EDTA und NTA	gute Komplexbildner für Erdalkalimetallionen	Bildung stabiler Schwermetallionenkomplexe Folge: Mobilisierung von Schwermetallionen aus dem Sediment von Flüssen und Seen
Citrate	gute Komplexbildner für Erdalkalimetallionen gute biologische Abbau-barkeit der Komplexe	Die Komplexe sind bei höheren Temperaturen nicht stabil

A4 Im Berliner Blau sind sowohl Eisen(II)- als auch Eisen(III)-Ionen gebunden. Werden die Eisen(II)-Ionen oxidiert, erhält man Hexacyanoferrat(III) (dessen Lösung dunkelgelb ist). Reduktionsmittel reduzieren Eisen(III)-Ionen zu Eisen(II)-Ionen und man erhält (eine hellgelbe Lösung von) Hexacyanoferrat(II).

A3 Die noch im Papier vorhandenen Eisen(III)-Ionen reagieren mit den zugesetzten Hexacyanoferrat(II)-Ionen zu Berliner Blau (vgl. A4).

A5 Eisen(III)-Ionen bilden mit Fluoridionen einen sehr stabilen Fluorokomplex (er ist stabiler als der Thiocyanatkomplex). Damit werden die Eisen(III)-Ionen maskiert.

A6 Man könnte Temperaturen an Stellen, an denen man nicht mit Thermometern messen kann, abschätzen (sichtbar auf Distanz z.B.)

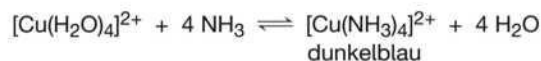
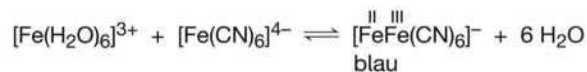
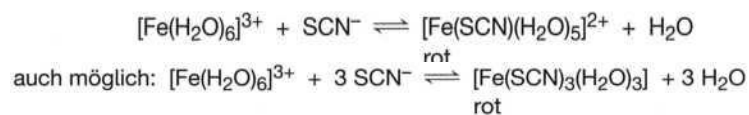
9.6 Überprüfung und Vertiefung

1 Eine Komplexverbindung enthält einen Komplex als Baustein. Ein Komplex ist eine Einheit aus Zentralteilchen und den daran gebundenen Liganden. Im Beispiel besteht der Komplex aus dem Zentralteilchen Al^{3+} und sechs F-Liganden, seine Koordinationszahl ist 6. Die Komplexverbindung besteht aus positiv geladenen Natriumionen und negativ geladenen Hexafluoroaluminat(III)-Ionen.

2 Bestimmte Moleküle können als Liganden auch zwei oder mehr Koordinationsstellen besetzen (Chelatkomplexe).

3 Diamminsilber(I)-chlorid; Diaquadichlorokupfer(II); Hexaaquaeisen(II)-sulfat; Natrium-hexafluoroaluminat(III); Tetraaquadichlorochrom(III)-chlorid.

4



5 Es existieren zwei Isomere. Im trans-Diammindihydroxoplatin(II) liegen die jeweils gleichen Liganden in einem das Platin-Ion umgebenden Quadrat gegenüber, im cis-Diammindihydroxoplatin(II) liegen dort jeweils gleiche Liganden nebeneinander.

6 Ag^+ -Ionen: durch Zugabe von Ammoniak- oder Thiosulfatlösung. Es bilden sich der Diamminsilber(I)- bzw. der Dithiosulfatosilber(I)-Komplex.

Cu^{2+} -Ionen: durch Zugabe von Ammoniak- oder Tartratlösung. Es bilden sich der Tetraamminkupfer(II)- bzw. ein Tartratokupfer(II)-Komplex.

7 Thiosulfationen bilden mit Silberionen einen Komplex. Da dieser in Wasser löslich ist, werden die im Silberbromid oder -chlorid gebundenen Silberionen aus der Gelatineschicht des Films oder Fotopapiers herausgelöst. Sie werden damit einer weiteren Reduktion zu Silber entzogen. Nur das bis zum Fixierzeitpunkt „entwickelte“ Silber verbleibt also in der Schicht.

8 Kohlenstoffmonooxidmoleküle werden im Häm-Komplex besser als Sauerstoffmoleküle an das Eisen(II)-Ion gebunden. Der Häm-Komplex des Kohlenstoffmonooxids ist ca. 300-mal so stabil wie der des Sauerstoffs. Die so gebildeten Komplexe stehen demnach für den Sauerstofftransport nicht mehr zur Verfügung.

- 9 Im Bortrifluoridmolekül ist das Boratom in der äußersten Schale von sechs Elektronen umgeben. Zum Erreichen der Edelgaskonfiguration kann es noch ein Elektronenpaar aufnehmen. Das Bortrifluoridmolekül ist also ein Elektronenpaarakzeptor, eine Lewissäure. Als Lewisbase wirkt das Ammoniakmolekül, das ein Elektronenpaar zur Verfügung stellen kann. Es ist der Elektronenpaardonator. Das gebildete Addukt ist nach außen neutral, es ist aus zwei neutralen Teilchen entstanden. Formal trägt das Boratom eine negative, das Stickstoffatom eine positive Ladung.

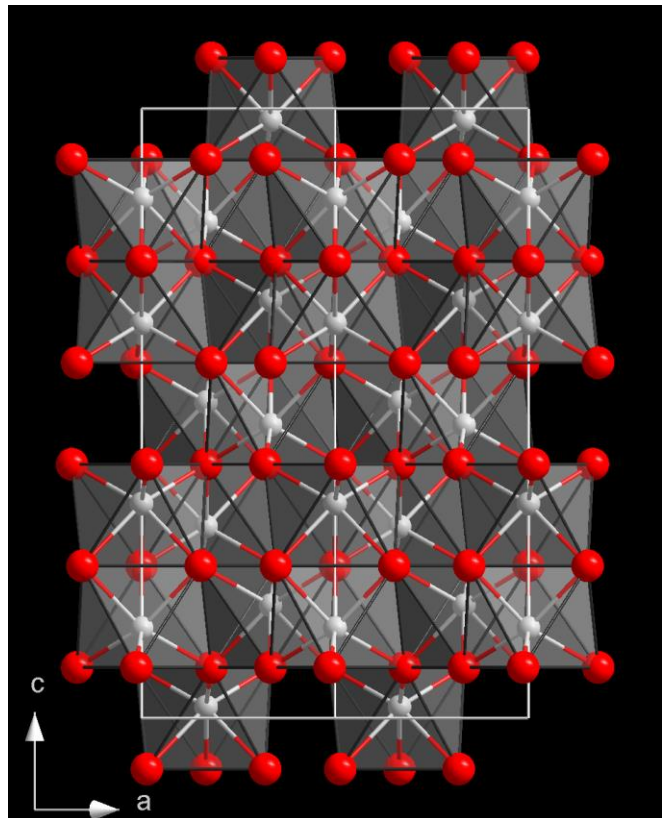
Rubine und Saphire

1. Einleitung/ Überblick

Sowohl der Rubin und der Saphir sind eine Varietät des Minerals Korund. Sie entstehen durch Anreicherung mit Fremdstoffen, was ihnen eine charakteristische Farbe zuordnet. Im Falle des Rubins ist diese Farbe rot. Jede andere Färbung ist als Saphir bekannt. Sowohl der Rubin als auch der Saphir kristallisieren im rhomboedrischen Kristallsystem. Korund (Mohshärte von 9) ist nach Diamant (Mohshärte 10) der härteste Stoff.

2. Chemischer Aufbau/Zusammensetzung

Korund hat die chemische Formel Al_2O_3 , ist also eine Ionenverbindung. Korund kristallisiert im rhomboedrischen Kristallsystem. Er entwickelt meist lange Säulen – bis tonnenförmige Kristalle. Korund ist weder radioaktiv noch magnetisch und kann sowohl durchsichtig als auch undurchsichtig sein. Korund hat den Schmelzpunkt bei ca. 2050 Grad Celsius. Die rote Färbung vom Rubin wird durch Chromoxid Beimengung herbeigeführt. Aufgrund des ähnlichen Ionenradius kann das Chromion die Positionen des Aluminiumions einnehmen. Die färbungen von Saphir entstehen durch Eisen-, Titan- und Vanadium-Ionen.



3. Vorkommen/Herstellung

Korund tritt in Granit, Gneis, Marmor und Pegmatiten oder durch Verwitterung verbracht in Flusssedimenten auf. Die grössten Fundorte sind in Burma, Sri Lanka, Australien, Kashmir, Indien, Kanada u.a. Die künstliche Erstellung erfolgt mit dem Verneuil-Verfahren. Bei diesem Verfahren wird Aluminiumoxid geschmolzen und Schicht für Schicht auf den Kristallkeim zum Erstarren gebracht. So wächst der Kristall in der Stunde um etwa 5-20 mm.

4. Spezielles

Der größte jemals geschliffene, nicht synthetische, Saphir ist der „Stern von Indien“ mit einem Gewicht von 112.67 Gramm. Der in Sri Lanka gefundene Stein kann im *American Museum of Natural History* besichtigt werden. Im Mittelalter wurde der Saphir als medizinischer Stein angesehen. Diesen konnte man in den Mund nehmen oder auch direkt auf die kranke Haut legen, um Geschwüre und innere Hitze, Nieren- und Lungenkrankheiten zu behandeln. Synthetische Saphire werden auch in der Raumfahrt als sehr resistente, bis zu 75cm dicke, Scheiben eingesetzt, da die künstlichen Saphire nahezu unbegrenzte Grössen erreichen können. Haupteinsatzgebiet der künstlichen Rubine ist in den roten Rubinlasern (CD, DVD-Player).

Quellenangabe:

<http://www.wikipedia.de>

<http://www.walter-bohrer.de>

Spezielle Stoffe und Werkstoffe – Kurzvorträge in 1-2er Gruppen

Rahmenbedingungen:

- Handout - ein Handout zu Händen der Klasse max 1 A4-Seite (am Vortrag Datei an mich senden).
- Vortrag 10min, in dem das Handout kommentiert und vorgestellt wird, je zur Hälfte von beiden vorgetragen. Nicht einfach Handout ablesen. Wenn möglich den Vortrag illustrieren. mit Bildern
- Vortrag, wie Handout werden benotet, jeder/jede trägt vor, was er/sie im Handout verfasst hat
- Nicht alle Themen sind gleich anspruchsvoll, dem wird bei der Benotung Rechnung getragen.
- Zeit 4 Lektionen.

Das Handout:

- Nur schreiben, was man versteht
- Enthält das wichtigste von dem, was man mündlich vorgetragen hat
- Verbindliche Gliederung: 1. Einleitung/Überblick 2. Chemischer Aufbau 3. Vorkommen/Gewinnung 4. Spezielles