



Kinetik des radioaktiven Zerfalls und die ^{14}C -Methode

WS 06/07

Gliederung

1	Radioaktivität.....	2
1.1	Zerfallsarten	2
1.2	Zerfallsreihen.....	2
1.3	Kinetisches Gesetz (Reaktion 1. Ordnung)	3
2	^{14}C -Methode.....	4
2.1	Physikalische Grundlagen	4
2.2	Ablauf der Untersuchungen.....	5

Einstieg:



Abb. 1: Ötzi [5]

Wie alt ist die Erde, wann starben die Saurier aus, wie alt sind die ägyptischen Pyramiden...???

Um diese Fragen zu lösen, bedarf es Methoden das Alter eines interessanten Objektes möglichst exakt und unter größtmöglicher Schonung desselben zu bestimmen. Besonders die Erforschung der Erd- und Menschheitsgeschichte ist auf eine zuverlässige und genaue Altersbestimmung angewiesen. Im September 1991 wurde in den Öztaler Alpen in Südtirol eine mumifizierte Leiche entdeckt, welche man „Ötzi“ nannte. Das Haupt-Interesse galt natürlich dem Alter des Leichnams, denn bis dahin wurde angenommen, dass die Eis-Regionen der Alpen in der Vergangenheit von den Menschen gemieden wurden. Um das Alter der Mumie zu bestimmen verwendete man die so genannte ^{14}C -Methode.

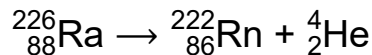
1 Radioaktivität

Unter Radioaktivität (von lat. *radius*: Strahl), radioaktivem Zerfall oder Kern-Zerfall versteht man die Eigenschaft instabiler Atom-Kerne sich spontan unter Energie-Abgabe umzuwandeln. Die freiwerdende Energie wird in Form ionisierender Strahlung, nämlich energiereicher Teilchen und/oder γ -Strahlung, abgegeben.

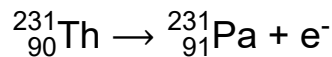
- **Aktivität [A]** = Anzahl der Zerfälle pro Sekunde
- 1 **Becquerel [Bq]** = 1 Zerfall / 1 Sekunde
- 1 **Curie [Ci]** = $3,7 \times 10^{10}$ [Bq]

1.1 Zerfallsarten

α -Zerfall: Der zerfallende Kern setzt einen ${}^4_2\text{He}$ -Kern frei, wodurch sich seine Massenzahl um 4 und seine Kern-Ladungszahl um 2 vermindert.



β -Zerfall: Ein Neutron im Kern wird zu einem Proton umgewandelt, wobei ein Elektron frei wird (Elektro-Neutralität). Die Massenzahl des Kerns bleibt unverändert, die Kern-Ladungszahl jedoch erhöht sich um 1.



γ -Zerfall: Eigentlich kein Zerfall. Der angeregte Kern strahlt seine Energie in Form eines energiereichen, kurzwelligen Licht-Quants ab. Eine Kern-Umwandlung findet nicht statt.



Strahlungsart	Kern-Ladungszahl (Edukt)	Nukleonen-Zahl (Edukt)	„Durchdringungsfähigkeit“	Teilchen der Strahlung
α-Strahlung	+2	+4	gering	He^{2+}
β-Strahlung	-1	0	mittel	Elektronen
γ-Strahlung	0	0	groß	elektromagnetische Wellen (Photonen)

1.2 Zerfallsreihen

Eine Zerfallsreihe ist die Abfolge der Zerfallsprodukte des radioaktiven Zerfalls, die entsteht, wenn ein radioaktives Nuklid seinerseits in ein anderes Nuklid zerfällt. Dieses Nuklid wird auch Tochter-Nuklid genannt, das dem Tochter-Nuklid folgende Enkel-Nuklid, das dem Enkel-Nuklid folgende Urenkel-Nuklid usw. Die Zerfallsreihe gibt an, in welche Isotope das Ausgangsnuklid der Reihe nach zerfällt. Am Ende einer Zerfallsreihe steht häufig das Blei als stabiles End-Produkt. Ein Beispiel für eine solche Zerfallsreihe ist die von Uran-235:

Die Gleichung beschreibt einen exponentiellen Abfall:

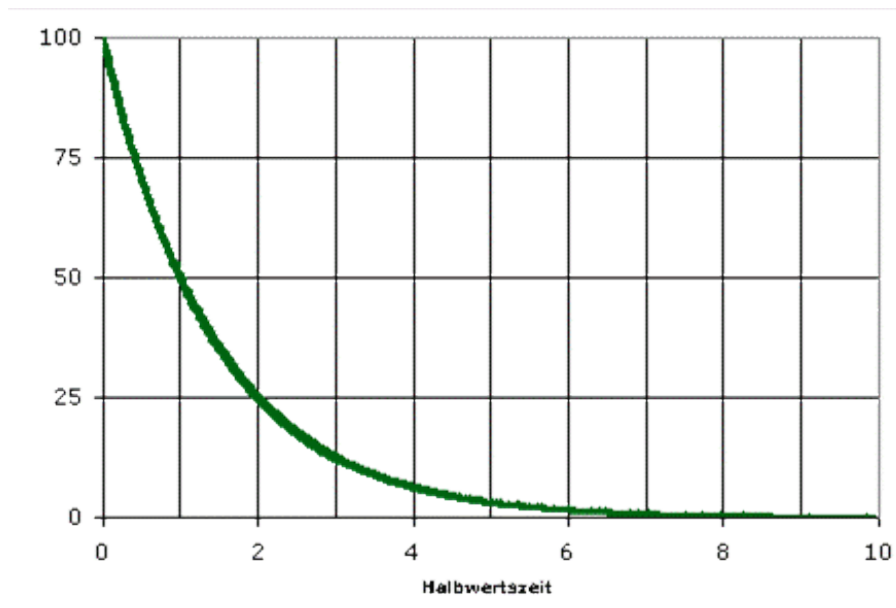


Abb. 3: Graph zur Reaktion 1. Ordnung [6]

2 ¹⁴C-Methode

Isotope bestimmter Elemente werden verwendet, um das Alter von Gesteinen oder anderer Materialien zu bestimmen.

Isotope = gleiche Elemente nur mit unterschiedlicher Massen-Zahl (Nukleonen-Zahl)

Die ¹⁴C-Datierung oder Radiokarbon-Methode ist eine Methode zur Altersbestimmung kohlenstoffhaltiger organischer Materialien mit einem Alter bis etwa 50.000 Jahre. Sie basiert auf dem radioaktiven Zerfall des Kohlenstoff-Isotops ¹⁴C und wird insbesondere in der Archäologie, Archäobotanik und Quartär-Forschung angewendet.

2.1 Physikalische Grundlagen

Vorkommen von ¹⁴C: Kohlenstoff kommt in der Natur in drei Isotopen vor: ¹²C, ¹³C und ¹⁴C. In der Luft beträgt der Anteil am Gesamt-Kohlenstoff-Gehalt für ¹²C etwa 98,89%, für ¹³C etwa 1,11% und für ¹⁴C 0,0000000001% (= 10⁻¹⁰%). Auf 10¹² ¹²C-Kerne kommt so statistisch nur ein einziger ¹⁴C-Kern. Im Gegensatz zu ¹²C und ¹³C ist ¹⁴C nicht stabil und wird deswegen auch Radio-Kohlenstoff genannt. Die Neu-Bildung und der Zerfall der ¹⁴C-Kerne gleichen sich aus und damit ist auch der Anteil der ¹⁴C-Kerne am Kohlenstoff in der Atmosphäre über die Zeit konstant ist.

Entstehung von ¹⁴C: ¹⁴C wird ständig durch Kern-Reaktionen in den oberen Schichten der Erd-Atmosphäre neu gebildet. Wenn die kosmische Strahlung auf Atome der Atmosphäre trifft, werden dadurch Neutronen freigesetzt. Trifft ein solches einen Kern des Stickstoff-Isotops ¹⁴N, so kann dieses Neutron eingefangen und dafür ein Proton abgespalten werden. Dadurch entsteht aus dem ¹⁴N-Kern ein ¹⁴C-Kern:

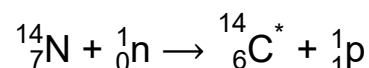


Abb. 4: Entstehung von ¹⁴C [4]

Zerfall von ^{14}C : Während ^{12}C und ^{13}C stabil sind, zerfällt ^{14}C mit einer Halbwertszeit von 5.730 Jahren durch β -Zerfall zu ^{14}N -Kernen:

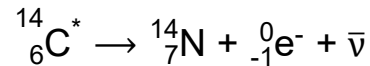


Abb. 5: Zerfall von ^{14}C [4]

Kohlenstoff-Kreislauf: Der in der Atmosphäre erzeugte Radio-Kohlenstoff verbindet sich mit vorhandenem Sauerstoff zu Kohlenstoffdioxid. Durch die Photosynthese der Pflanzen gelangt ^{14}C so anschließend in die Biosphäre. Da Lebewesen bei ihrem Stoffwechsel ständig Kohlenstoff mit der Atmosphäre austauschen, stellt sich in lebenden Organismen dasselbe Verteilungsverhältnis der drei Kohlenstoff-Isotope ein, wie es in der Atmosphäre vorliegt. Wird Kohlenstoff aus diesem Kreislauf herausgenommen (das heißt: wird er fossil), dann ändert sich das Verhältnis zwischen ^{14}C und ^{12}C , weil die zerfallenden ^{14}C -Kerne nicht durch neue ersetzt werden. Der hierfür entscheidende Zeitpunkt ist das Ende des Stoff-Austauschs mit der Atmosphäre, also der Tod des Lebewesens. So ist das Verhältnis zwischen ^{14}C und ^{12}C eines organischen Materials ein Maß für die Zeit, die seit dem Tod eines Lebewesens – beispielsweise dem Fällen eines Baums und Verwendung dessen Holzes – vergangen ist.

2.2 Ablauf der Untersuchungen

Auswahl der Probe: Die ^{14}C -Methode misst den Todes-Zeitpunkt eines Organismus, der nicht notwendigerweise auch der Zeit-Punkt ist bei dem eine archäologische Schicht abgelagert wurde. Wurde z. B. in einem prähistorischen Haus ein alter Balken wieder verwendet, wird die Datierung dieses Balkens zwar den Balken selbst richtig datieren, aber nicht den Bau-Beginn des Hauses.

Chemische Vorbereitung der Probe: Das zu untersuchende organische Material muss zu reinem Kohlenstoff reduziert werden, um eine Bestimmung durchführen zu können. Viele andere Verbindungen müssen also aus der Probe entfernt werden. Dazu ist vor der eigentlichen Untersuchung eine Vielzahl von chemischen Schritten notwendig.

a. Zählrohr-Methode nach Libby

Die klassische Methode für Radiokarbon-Messungen, wie sie schon von Libby benutzt wurde, ist der direkte Nachweis des radioaktiven Zerfalls in einem Zählrohr. Hierbei wird als Zähl-Gas das aus der Probe durch Verbrennung gewonnene CO_2 verwendet. Der radioaktive Zerfall ist ein statistischer Prozess; d. h. es zerfallen einmal mehr, einmal weniger Atome. Um die Zerfallsrate genau bestimmen zu können muss man daher möglichst viele Zerfälle messen. Um eine Genauigkeit von $\pm 1\%$ zu gewährleisten müssen 10.000 Zerfälle erfasst werden. Da ^{14}C aber eine vergleichsweise lange Halbwertszeit hat und die ^{14}C -Konzentration sehr gering ist erfordert die Zählrohr-Methode große Proben-Mengen (mindestens 1 g) und lange Mess-Zeiten (der relative Fehler der Messung beträgt $1/\sqrt{n}$, wobei „n“ hier die Anzahl der Zählungen bezeichnet). Dadurch ergeben sich unter Umständen Mess-Zeiten, die sich in der Größen-Ordnung von Tagen und Wochen bewegen. Der Vorteil der Zählrohr-Methode liegt in einer relativ kleinen, einfachen und kostengünstigen Apparatur.

b. Beschleuniger-Massenspektrometrie (AMS=Accelerator Mass Spectrometry)

Mithilfe dieser Methode können auch weitaus kleinere Proben-Mengen als bei Messungen mit der Zählrohr-Methode verwendet werden, was der Radiokarbon-Methode ganz neue Anwendungsgebiete erschloss. Die typische Größe einer Probe für die Beschleuniger-Massenspektrometrie beträgt etwa 1 mg; Mit dieser Proben-Menge können innerhalb einer Mess-Zeit von etwa einer Stunde 40.000 ^{14}C -Atome einer modernen Probe nachgewiesen werden bzw. eine Genauigkeit von 0,5% erreicht werden, was einem Fehler

von 40 Jahren entspricht. Im Gegensatz zur Zählrohr-Methode ist hierzu allerdings eine weitaus aufwändigere und teurere Technik erforderlich. Ein Massen-Spektrometer ist ein Gerät das die Masse einzelner Atome oder Moleküle genau bestimmen kann. D. h. die ^{14}C -Anteile werden dabei direkt über dessen Masse bestimmt.

Dank dieser Methoden haben die Archäologen heute ein sehr viel klareres Bild von den Menschen und ihren Lebensbedingungen in diese Zeit. Mithilfe der Radiokarbon-Methode hat die Mumie aus dem Eis unser Wissen über die Jung-Steinzeit revolutioniert.

Quellen:

1. Atkins, P.: Kurzlehrbuch der Physikalischen Chemie, 3. Auflage, Wiley VCH-Verlag, Weinheim 2001
2. Häfner, W.: Skript zur Grundvorlesung Physikalische Chemie I (LS Physikalische Chemie II, Universität Bayreuth), 2003
3. Riedel, E.: Anorganische Chemie. 5. Auflage. de Gruyter-Verlag, Berlin, 2002
4. <http://www.wikipedia.org/wiki/Radioaktivität>, 12.10.2007
5. <http://home.arcor.de/elj-regelsbach/c14/files/einfuehrung.htm>, 01.02.2007
6. http://daten.didaktikchemie.uni-bayreuth.de/umat/kinetik_1_ordnung/Kinetik_1_Ordnung.pdf; 01.12.2020
7. Krausch, Prof. Dr. G.: Skript zum Grundpraktikum Physikalische Chemie II, 2005.