

62. Isolierung von K, Rb, Sr, Ba und Seltenen Erden aus Steinmeteoriten

von Ernst Schumacher.

(25. I. 56.)

1. Der Vergleich der isotonen Zusammensetzung von meteoritischem und terrestrischem Material ist besonders aufschlussreich bei radioaktiven Elementen, wie z. B. Kalium



und Rubidium ($\text{}^{87}\text{Rb} \xrightarrow{\beta\text{-Zerfall}} \text{}^{87}\text{Sr}$). Nimmt man an, dass Beta-Zerfall und Einfang eines Elektrons der K-Schale (K-Einfang) vom Gravitationsfeld unabhängig sind, so gibt es keine uns bekannten Kraftfelder, die eine verschiedene Geschwindigkeitskonstante des radioaktiven Zerfalls von $\text{}^{40}\text{K}$ oder $\text{}^{87}\text{Rb}$ in den Meteoriten einerseits und in der Erde andererseits bewirken könnten. Findet man also Übereinstimmung der relativen Konzentration dieser Isotope in den beiden Untersuchungsobjekten, so kann man schliessen, dass das sie bildende Material gleichen Ursprungs ist.

Bei stabilen Elementen, bei denen die Konzentration von mindestens einem Isotop im Laufe der Zeit durch radioaktive Prozesse gewachsen ist (z. B. $\text{}^{87}\text{Sr}$ bei Sr, $\text{}^{135}\text{Ba}$ bei Ba), lassen sich aus einem solchen Vergleich Anhaltspunkte gewinnen über die Zeit, die zwischen der Differenzierung des meteoritischen und des terrestrischen Materials verstrichen ist. Ausserdem sind Aussagen möglich, die das „Alter“ der chemischen Elemente einzuschränken gestatten¹⁾).

Ein drittes Problem, das durch einen Vergleich der Massenspektren untersucht werden kann, ist der Einfluss der durch kosmische Strahlen erzeugten Neutronen auf die isotope Zusammensetzung von Elementen, die sich durch hohe Neutronen-Einfangsquerschnitte auszeichnen (z. B. einige seltene Erd-Elemente). Da die Meteorite im interplanetaren Raum als Körper ohne Gas-Atmosphäre einige 10^9 Jahre einer ungeschwächten Strahlung ausgesetzt waren, sind erhebliche Änderungen zu erwarten³⁾.

¹⁾ Z. B. C. Patterson, G. Tilton & M. Inghram, Science **121**, 69–75 (1955), berechnen das „Alter“ der Erde aus einem Vergleich der Bleisotope $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$; E. Schumacher, Nature (1956), im Druck.

²⁾ G. J. Wasserburg & R. J. Hayden, Phys. Rev. (im Druck), untersuchen die X-Isotope.

³⁾ F. A. Paneth, P. Reasbeck & K. I. Mayne, Geochim. cosmochim. Acta **2**, 300 (1952), haben eine anomal hohe ^3He -Konzentration in Eisenmeteoriten gefunden.

Schliesslich ist die Kenntnis der Isotopen Zusammensetzung von meteoritischem K, Rb und Sr erforderlich zur Altersbestimmung dieser Körper mit Hilfe des ^{40}K — ^{40}A - und des ^{87}Rb — ^{87}Sr -Zerfalls⁴⁾.

2. Alle genannten Elemente kommen in Mengen von 10^{-7} bis 10^{-5} g/g (K $\sim 10^{-3}$ g/g) in Steinmeteoriten⁵⁾ vor und müssen zur massenspektrometrischen Analyse in möglichst reinem Zustand daraus isoliert werden. Die Oberflächenionisation (surface ionization), die besonders von *Inghram* und seiner Schule zu einer wichtigen Methode für die Massenspektrometrie von Elementen ohne leicht flüchtige Verbindungen entwickelt worden ist⁶⁾, erfordert nur Substanzmengen von 10^{-12} bis 10^{-6} g. Es ist daher möglich, schon mit 1 g der seltenen und kostbaren Meteorite eine Isotopenanalyse durchzuführen, falls die chemische Aufarbeitung μg -Quantitäten rein zu extrahieren gestattet.

In dieser Arbeit wird über Versuche berichtet, K, Rb, Sr, Ba und Seltene Erden mit Hilfe der Ionentausch-Chromatographie aus Meteoriten zu isolieren, während in der nächsten⁷⁾ die quantitative Bestimmung sowie die Massenanalyse von Rb und Sr beschrieben werden. Die Isotope Zusammensetzung der übrigen Elemente wird in anderem Zusammenhang diskutiert werden.

3. Das Hauptproblem bei der Isolierung von Mikrogramm-Quantitäten ist die Verunreinigung durch Staub sowie durch die benutzten chemischen Geräte und Chemikalien. Ausser bei Kalium ist Staub wegen der geringen Häufigkeit der betreffenden Elemente nicht gefährlich, wie eine optische Analyse zeigt. Bei jeder Operation wird aber so gut wie möglich staubfrei gearbeitet. Pyrexglas enthält nach *Herzog* et al. ca. $5 \times 10^{-5}\%$ Sr⁸⁾. In den Hauptversuchen werden deshalb ausschliesslich Geräte aus Polyäthylen und Polystyrol verwendet. Die Aufschlüsse erfolgen in Pt-Schalen. Am schwersten ist die Verunreinigung durch Chemikalien zu vermeiden. Deshalb muss man die pro Gramm Meteoritensubstanz eingesetzte Menge auf ein Minimum beschränken und die Aufarbeitungsmethode dementsprechend wählen.

4. Folgender Weg hat sich dazu am besten bewährt: Ein HF - HClO_4 -Aufschluss liefert eine saure Lösung der Meteoritensubstanz. Diese wird der Kationentauschchromatographie an Dowex 50 unterworfen. Sowohl für die Alkali- wie für die Erdalkali- und seltenen Erdionen gibt es selektive Elutionsmittel, die eine gute Trennung

⁴⁾ Vgl. ¹⁾ sowie *G. J. Wasserburg & R. J. Hayden*, Phys. Rev. **97**, 86 (1955); *E. Schumacher*, Z. Naturforschg. (im Druck).

⁵⁾ Vgl. z. B. *H. E. Suess & H. C. Urey*, Rev. Mod. Physics (im Druck).

⁶⁾ *M. G. Inghram*, Mass-Spectroscopy in Physics Research, National Bureau of Standards, Circ. 522 (1953).

⁷⁾ *E. Schumacher*, Helv. **39**, 538 (1956).

⁸⁾ *L. F. Herzog, W. H. Pinson, M. M. Backus, L. Strickland & P. M. Hurley*, Ann. Progr. Rep. 1953/54, MIT-DIC Proj. 7033.

schon in kurzen Säulen erreichen lassen⁹⁾. Dabei müssen aber verschiedene Chemikalien und Puffer angewendet werden, die nur unter grossem Aufwand so rein herzustellen sind, wie es zu diesem Zweck nötig ist. Deshalb wird nur 2,5–3-n. HCl als Elutionsmittel eingesetzt. Diese Konzentration ergibt sich aus folgenden Überlegungen:

1) Der hohe Eisengehalt von ca. 30% der Steinmeteorite stört nicht (vgl. exp. Teil), da das Fe^{3+} als Chlorokomplex vorliegt, nicht haftet und daher kurz hinter der Elutionsmittelfront ausgewaschen wird. Analog verhält sich Al^{3+} , das etwas nach dem Eisen erscheint.

2) Die Alkaliionen unter sich würden besser getrennt mit einer etwa 0,5–1-n. HCl; bei dieser kleineren Konzentration tauschen die Erdalkali- und Erdionen aber nur schwer aus. Die verwendete Konzentration ist daher ein Kompromiss und liefert mit einer minimalen Lösungsmittelmenge die erforderliche Trennung aller gewünschten Elemente. Auf die Anwendung differentiellen Auswaschens mit steigender Säurekonzentration wird verzichtet. Die pH-abhängige Quellung, die sich beim verwendeten Dowex 50 zwischen 3-n. HCl und Wasser um 15% ändert, würde die Verteilungskurven verzerren.

3) Eine Kolonnenlänge von 50 cm und eine Elutionsgeschwindigkeit von 8,5 ml/cm² h ergibt mit 3-n. HCl eine befriedigende Trennung, wie Fig. 1 und 2 zeigen.

Zur Bestimmung der Verteilungskurven wird für Na, K und Ca Flammenphotometrie herangezogen. Rb und Cs werden nicht völlig voneinander getrennt. Es genügt daher, Cs mit Hilfe des radioaktiven ¹³⁷Cs (β, γ ; $T_{1/2} = 37$ a)¹⁰⁾ zu indizieren und die damit lokalisierten Fraktionen auf Rb zu untersuchen. Cs stört das Massenspektrum von Rb nicht. Sr wird mit ⁸⁹Sr (β ; $T_{1/2} = 54$ d)¹¹⁾ oder ⁹⁰Sr (β ; $T_{1/2} = 27$ a)¹²⁾ markiert und die Seltenen Erden mit ⁹⁰Y (β ; $T_{1/2} = 61$ h), das ungefähr die Mitte ihrer Verteilungskurven kennzeichnet. Ba wird genügend sicher interpoliert.

Man erhält bei 25° und mit den im exp. Teil näher charakterisierten Bedingungen folgende ungefähren Elutionsvolumina für die Maxima der Verteilung der Ionen:

Sr = 1	Fe 0,1	K 0,38	Ca 0,73	Y 1,28
	Na 0,25	Cs 0,55	Sr 1	

5. Experimentelle Durchführung. *Die Proben*: Forest City: Ein brecciiertes sphärischer Bronzit-Chondrit aus dem American Meteorite Museum, Winslow, Arizona (*H. H. Nüniger*); Pasamonte: Ein basaltischer Eucrit-Achondrit, ebenfalls von *H. H. Nüniger*; Bustee: Ein chondritischer Enstatit-Achondrit, Bustit. Die Probe stammte von Herrn Dr. *C. Frondel* vom Mineralogical Museum der Harvard University.

⁹⁾ *F. C. Nachod*, Ion Exchange, New York 1949; *W. Buser*, Helv. **34**, 1635 (1951); *L. T. Aldrich, J. R. Doak & G. L. Davis*, Amer. J. Sci. **251**, 877 (1953).

¹⁰⁾ Dieses Isotop wurde mir freundlicherweise überlassen von Prof. *N. Nachtrieb*, INS Univ. of Chicago.

¹¹⁾ Stammt vom Oak Ridge National Laboratory.

¹²⁾ Wurde freundlicherweise von Dr. *George Reed*, Univ. of Chicago und Argonne National Laboratory, zur Verfügung gestellt.

Probenvorbereitung: Das grobzerkleinerte Meteoritenmaterial wird im Diamantmörser bearbeitet, bis es quantitativ durch ein Seidentuch mit mehr als 200 Maschen/inch in einem Polyäthylenbecher geht. Dem sorgfältig vermengten Pulver werden Proben von ca. 1 g entnommen.

Aufschluss: Ca. 1 g Meteorit wird in einer Pt-Schale mit etwa 3 ml 3-n. HCl angefeuchtet, dann fügt man eine bekannte Menge der stabilen Indikatoren für Rb, Sr und Ba in wässriger Lösung zu, falls man eine quantitative Bestimmung durchführen will, und dampft zur Trockne ein. Der Silikataufschluss erfolgt durch langsames Abdunsten von zweimal 5 ml Flußsäure (47%), und schliesslich mit einem Gemisch von HF, HClO₄ 1:1. Die Perchlorsäure wird abgeraucht und das Material in etwa 30 ml 3-n. HCl aufgenommen. Gewöhnlich ist dann Zentrifugieren nötig, da ein kleiner (< 1%) schwarzer Rückstand verbleibt. Dieser löst sich teilweise beim Behandeln mit 6-n. HCl oder durch Wiederholen des HF/HClO₄-Abrauchens. Die vereinigten Lösungen werden mit gemessenen Mengen ⁸⁹Sr und ¹³⁷Cs Leit isotopen (beide aus der U-Spaltung) versetzt und der Ionenauschromatographie unterworfen.

Das Kationen-Tauscherharz: Dowex 50, 8% vernetzt, Korngrösse 37–74 μ. Dieses Harz wird zunächst aktiviert durch 1 Std. Erhitzen in verdünnter Natronlauge; nachher wird es aufgeköcht mit einer ca. 0,1-m. Lösung von Komplexon III und, nach Auswaschen, mit einer 0,1-m. Ammoniumuramil-diacetat-Lösung, um Schwermetalle, Erdalkalien und Na zu entfernen. Schliesslich wird es solange mit 6-n. HCl gewaschen, bis keine NH₄-Ionen mehr nachgewiesen werden können. Das so präparierte Harz wird in 3-n. HCl aufgeschlämmt und in Schichten von 8 cm Höhe in einem Polyäthylenrohr von 70 cm Länge und 16 mm i. D. sedimentieren gelassen, bis ca. 50 cm Höhe erreicht sind. Vor der ersten Trennung wäscht man mit mindestens je 30 Kolonnenvolumen 6-n. HCl und 3-n. HCl.

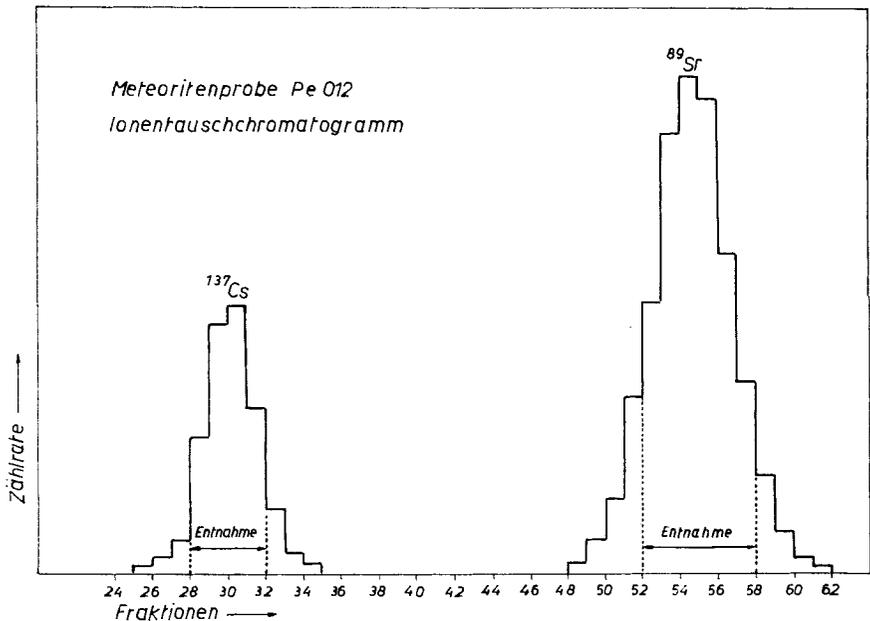


Fig. 1.

Elutionskurve einer Lösung von ca. 1 g Steinmeteorit an Dowex 50—8 X, Korngrösse 37–74 μ. Elutionsmittel 3-n. HCl; Kolonne: 50 cm lang, 16 mm i. D.; Durchlaufgeschwindigkeit 15 ml/h, Temp. 25°. Abszisse: Nummer der Fraktion, Volumen pro Fraktion ca. 7 ml. Ordinate: Zählrate in willkürlichen Einheiten.

1. Verfahren: Die Meteoritenlösung in 3-n. HCl wird vorsichtig auf den Kolonnenkopf aufgetragen. Nachdem alles eingesickert ist, spült man die Wände mit wenigen ml 3-n. HCl nach, lässt versickern und füllt dann bis oben mit 3-n. HCl. Eine Polyäthylenflasche dient als Reservoir für das Elutionsmittel (3-n. HCl). Der automatische Fraktionsensammler fängt alle $\frac{1}{2}$ h etwa 7 ml Flüssigkeit in einem Lusteroid-Röhrchen auf. Nachdem etwa 70 Röhrchen gefüllt sind, wird die Trennung abgebrochen. Unter den angewendeten Bedingungen erscheint das Fe^{3+} ca. bis zur 10. Fraktion. Die Alkalimetalle sind in den Röhrchen 10–33 verteilt; das Ca erscheint nach Röhrchen 40 und das Sr bei 52. Darauf folgen die Seltene Erden, das Y bei Röhrchen 70. Von den Sr und Rb/Cs-haltigen Fraktionen wird je 1 ml entnommen, in einem flachen Schälchen zur Trockne eingedunstet und die Zählrate unter einem GM-Zählrohr ermittelt. Fig. 1 zeigt typische Elutionskurven für die dem ^{137}Cs und dem ^{89}Sr zukommenden Aktivitäten. Eine allfällig erforderliche Unterscheidung der beiden Strahlungen kann sehr einfach durch Al-Absorber erfolgen. Fig. 2 gibt eine Probetrennung mit ^{90}Sr als radioaktivem Leitisotop wieder, die in einer kleineren, für andere Proben bestimmten Säulen durchgeführt worden ist. Die ^{90}Y -Aktivität ist im radioaktiven Gleichgewicht mit ^{90}Sr . Die kleinere Intensität rührt von der Zeitdifferenz her, die zwischen Trennung und Auszählen liegt und die zum Wachsen des ^{90}Sr -Maximums und zur Verminderung des ^{90}Y -Maximums führt.

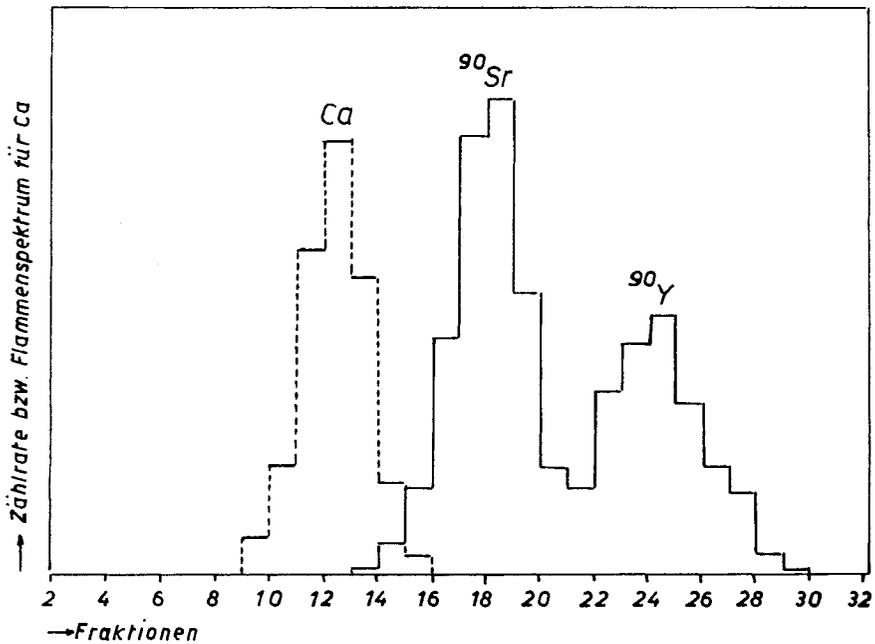


Fig. 2.

Elutionskurve bei einer Probetrennung von 1 mg Ca, und 1 mg Sr unter Zugabe von ^{90}Sr als Leitisotop. Harz und Elutionsmittel wie bei Fig. 1. Kolonne 13 cm lang, 6 mm i. D.; Durchlaufgeschwindigkeit 23 ml/h. Die Ca-Bestimmung erfolgt durch Flammenphotometrie, diejenige von ^{90}Sr und ^{90}Y durch Auszählen.

2. Verfahren: Durchschnittliche Chondrite enthalten ungefähr 30% Eisen. Man kann beobachten, dass je nach der Konzentration der ursprünglichen Lösung das Fe^{3+} in Form verschiedener Chlorokomplexe vorliegt. Diese benötigen verschiedene Elutionsvolumina (1–3 Elutionsbanden), und eine allerdings sehr kleine Eisenverunreinigung kann unter Umständen sogar noch in den Sr-Fraktionen gefunden werden. In diesem Fall ist es nötig,

noch eine zweite Trennung in einer kleinen Kationenaustauschsäule durchzuführen oder das Fe^{3+} mit NH_3 auszufällen und zu zentrifugieren. In einigen Versuchen wird das Eisen zuerst entfernt mit Hilfe einer 3 cm langen Säule von Dowex 1-10 X, 37-74 μ Korngrösse, Anionentauscher. In 10-n. HCl geht der Fe-Chlorokomplex schon in der obersten Schicht quantitativ an das Harz¹³⁾. Al^{3+} , die Alkali- und Erdalkalitionen werden leicht ausgewaschen. Das Eluat wird eingedampft, in 3-n. HCl aufgenommen und wie unter 1) weiter behandelt. In der Fe^{3+} -freien Lösung werden reine Fraktionen erhalten.

Nach jeder Trennung wird die Kolonne mit je 20 Säulenvolumina 6-n. HCl und 3-n. HCl ausgewaschen. Ausserdem wird vermieden, dass nacheinander Proben ganz verschiedener isotoper Zusammensetzung getrennt werden. Aber auch in einem solchen Fall ist beim geschilderten Verfahren kein „Gedächtnis“ festzustellen.

Die Mittelfractionen der gewünschten Elemente werden in einer Pt-Schale eingedampft. Der Rückstand ist kaum sichtbar und dunkel gefärbt vom herausgelösten Harz. Dieses wird durch kurzes Glühen verascht und die Elemente daraus mit ein paar Tropfen HCl herausgelöst und in einem Polyäthylenschälchen (Stopfen von Pulvergläsern) zur Trockne eingedunstet. Eine gute Trennung liefert kaum sichtbare Spuren eines weissen Salzes. Die Zählrate ergibt ein Mass für die Ausbeute, die leicht bei 80% gehalten werden kann.

Reagentien: Wasser: Destilliertes Wasser vom Institut wird in einer Glaskolonne destilliert und in einer Polyäthylflasche (PF) abgefüllt. Nachher erfolgt Destillation aus einer Quarz-Kolonne mit hohem Sprüh-Aufsatz. Das quarz-destillierte Wasser (QW) wird in PF aufbewahrt.

Salzsäure: In einer Quarzkolonne wird konstant siedende Säure bester analytischer Reinheit destilliert und in einer PF aufgefangen. Aus dieser ca. 6-n. HCl werden verdünnere mit QW, konzentrierte durch Einleiten von HCl-Gas hergestellt.

Ammoniak: In QW in einer PF wird NH_3 -Gas eingeleitet.

Flussäure, Perchlorsäure: Beste Qualität von *Baker*. Analysen von *Herzog et al*⁸⁾. ergeben im Rückstand von je 30 ml weniger als $10^{-8}\%$ Sr.

6. Diskussion. *Kalium:* Das radioaktive Isotop ^{40}K hat nach *Nier*¹⁴⁾ eine terrestrische Häufigkeit von 0,0119%. Seine Bestimmung erfordert sehr weitgehende Entfernung von Ca. Berücksichtigt man, dass in chondritischen Steinmeteoriten $\text{Ca}/\text{K} \cong 12$ und $^{40}\text{Ca} = 96,97\%$, so ergibt sich $^{40}\text{Ca}/^{40}\text{K} = 10^5$. Soll das ^{40}Ca das Messergebnis nicht beeinträchtigen, so muss seine Emission weniger als 1% derjenigen von ^{40}K betragen, was eine Abreicherung des Ca um einen Faktor grösser als 10^7 erfordert. Dies vermag die Ionentauuschtrennung bei unseren Bedingungen in einem Arbeitsgang nicht zu erreichen. Bei der Messung im Massenspektrometer erfolgt aber eine zusätzliche Abreicherung des Ca, das erst bei einer viel höheren Temperatur als das K emittiert. Dabei sind Trennfaktoren von 10^4 - 10^6 ohne weiteres zu erreichen. Auf die Reinheit des isolierten K gibt die Grösse des ^{44}Ca -Maximums einen Hinweis ($^{44}\text{Ca} = 2,06\%$). Bei der Empfindlichkeit unserer Messungen konnte ^{44}Ca nicht festgestellt werden, woraus folgt, dass $^{40}\text{K}/^{40}\text{Ca} > 20$.

Über die Verunreinigung durch terrestrisches Kalium haben wir keine direkte Kenntnis, die durch Isotopenverdünnung zu erbringen

¹³⁾ G. E. Moore & K. A. Kraus, J. Amer. chem. Soc. **72**, 5792 (1950).

¹⁴⁾ K. T. Bainbridge & A. O. Nier, Prel. Rept. No. 9, Nucl. Sci. Ser., Natl. Res. Council (1950).

wäre. Die maximale Verunreinigung durch die eingesetzten Reagentien beträgt aber weniger als 1% der isolierten K-Menge.

Rubidium, Strontium: In zwei Blindversuchen wurden 4 μg ^{87}Rb -angereichertes Rubidium und 30 μg ^{84}Sr -angereichertes Strontium mit den gleichen Mengen Reagentien behandelt, die für den Aufschluss von 1 g Meteorit erforderlich sind. Nachher erfolgte Zusatz der Leit-isotope ^{137}Cs bzw. ^{89}Sr und Kationenauschromatographie. Die isotope Zusammensetzung war sowohl bei Rb wie bei Sr nach diesen Versuchen unverändert. Hieraus folgt unter Berücksichtigung der Empfindlichkeit der massenspektrometrischen Messung, dass die Verunreinigung $< 0,05 \mu\text{g}$ Rb bzw. $< 0,1 \mu\text{g}$ Sr beträgt. Die radioaktiven Indikatoren, die als „trägerfrei“ geliefert worden waren, wurden ebenfalls durch Isotopenverdünnung unabhängig je auf Rb- und Sr-Gehalte geprüft. Es war keine Verunreinigung grösser als 0,01 μg Rb bzw. Sr beobachtbar.

Barium und Seltene Erden: Die Prüfung der Reagentien ergab keine störenden Verunreinigungen. Eine Isotopenverdünnung wird jedoch noch ausgeführt.

7. Schlussfolgerung. Die isolierten Elemente erwiesen sich als geeignet für die massenspektrometrische Analyse. Es konnten keine störenden Begleiter festgestellt werden. Die quantitativen Bestimmungen von Rb und Sr durch Isotopenverdünnung (vgl. 7)) waren innerhalb ± 1 bis 2% reproduzierbar, was beweist, dass die beschriebene Extraktionsmethode einwandfrei ist.

Diese Arbeit ist am Institute for Nuclear Studies der University of Chicago ausgeführt worden. Ich möchte Herrn Prof. *Harold C. Urey* für die unvergessliche Gastfreundschaft herzlich danken. Ebenso sehr bin ich der „*Stiftung für Stipendien auf dem Gebiete der Chemie*“ zu Dank verpflichtet, die mir meinen USA-Aufenthalt ermöglicht hat. Für Hilfe im Labor bin ich Dr. *George Edwards* und Mrs. *Jeanne Ingersoll* dankbar.

SUMMARY.

The recovery of K, Rb, Sr, Ba and rare earth elements from stony meteorites for massspectrometric measurements is described. The purity necessary for this purpose is achieved by ion-exchange chromatography on specially treated Dowex 50 resin, and by careful purification of all reagents used. Isotope dilution is used for checking the contamination. This is found to be smaller than the limit of detection of the massspectrometer.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.
