

Die erwähnte PdCl_2 -Struktur unterscheidet sich von derjenigen des CrCl_2 nur dadurch, dass die Elementarzelle in der a -Richtung stark auseinandergedrückt ist, wodurch die $(4 + 2)$ -Koordination in eine planare Vierer-Koordination übergeht (Pd-4Cl in $2,31 \text{ \AA}$).

Schliesslich kristallisiert auch CaCl_2 im gleichen Typ wie CrCl_2 , nur ist dort das Koordinationsoktaeder praktisch unverzerrt (Ca-4Cl in $2,76_5 \text{ \AA}$, Ca-2Cl in $2,70 \text{ \AA}$: v. BEVER & NIEUWENKAMP¹⁶).

Verdankungen. Herrn Prof. Dr. W. FEITKNECHT danken wir für sein reges Interesse und für die Durchsicht des Manuskripts. Herrn Dr. Y. IITAKA sei bestens gedankt für die Überlassung der Maschinen-Programme zur Berechnung der F_c und der Parameter-Verfeinerung. Dem Institut für angewandte Mathematik der Universität Bern (Herrn Prof. W. NEF) verdanken wir die Erlaubnis zur Benützung der elektronischen Rechenmaschine.

SUMMARY

The crystal structure of anhydrous chromium dichloride (CrCl_2) has been determined by the X-ray powder method. CrCl_2 has an orthorhombic elementary cell with $a = 6,624 \pm 0,006 \text{ \AA}$, $b = 5,974 \pm 0,006 \text{ \AA}$, $c = 3,488 \pm 0,004 \text{ \AA}$, space group $D_{2h}^{12}-Pnmm$. The values for the only free parameters x_{Cl} and y_{Cl} have been refined by a least squares treatment. The structure of CrCl_2 is related to the PdCl_2 structure and, as expected from the crystal field theory, to the structure of CuCl_2 . Each Cr atom is surrounded nearly quadratically by four Cl atoms at a distance of $2,37_5 \text{ \AA}$ and two Cl atoms at $2,91 \text{ \AA}$, completing a deformed octahedron.

Universität Bern,

Institut für anorganische, analytische und physikalische Chemie

¹⁶) A. K. VAN BEVER & W. NIEUWENKAMP, Z. Kristallogr. A 90, 374 (1935).

126. Le dosage du potassium des météorites par dilution isotopique, et la détermination de leur âge par la méthode K/A

par Daniel Krummenacher

(19 IV 61)

Introduction. – Le dosage du K dans les minéraux, les roches et les météorites présente un grand intérêt en géochimie, notamment en ce qui concerne la détermination de l'âge isotopique de ces derniers par la méthode K/A.

Les pourcentages en K compris entre 10 et 0,5% peuvent être déterminés au photomètre de flamme avec une approximation de 1 à 2%; en dessous de ces valeurs, il est préférable d'utiliser la technique dite de dilution isotopique: à l'aide d'un spectromètre de masse on compare, avec un «traceur isotopique» introduit en quantité connue, la quantité de l'élément à doser.

Le but de cette note est de montrer par deux exemples (analyse des météorites RICHARDSON et MURRAY) que cette technique donne de très bons résultats pour des pourcentages en K compris entre 0,1 et 0,01%.

C'est à la suggestion et avec les conseils du Professeur J. H. REYNOLDS¹⁾, à qui nous présentons ici tous nos remerciements, que ce travail a été effectué; il a pu être réalisé grâce à l'appui de la Commission pour la Science Atomique (FONDS NATIONAL SUISSE DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE).

Dosage du potassium

Matériel. 4 creusets de Pt de 30 ml env. Pipette de 1 ml, micrométrique (précision 0,1%, à vérifier), utilisée exclusivement pour les solutions de traceurs. Pipettes ordinaires. 4 bouteilles en polyéthylène de 10 ml chacune.

Réactifs. Eau tri-distillée: distillée dans un appareil en étain, puis dans du pyrex, enfin dans du quartz. – HF *puriss.* 50% (Solution de HF gazeux dans eau tri-distillée). – NH₄OH 25% (solution de NH₃ dans l'eau tri-distillée). – H₂SO₄ *puriss.* commercial. – Solution de (NH₄)₂CO₃ à 10% ((NH₄)₂CO₃ *puriss.* dissous dans l'eau tri-distillée).

Traceur isotopique. Solutions employées: traceur A, contenant 6,02 · 10⁻⁵ g ⁴¹K/ml; traceur B, contenant 5,45 · 10⁻⁶ g ⁴¹K/ml; on a préparé le traceur B en diluant exactement 10 fois le traceur A: une certaine fraction du traceur B a donc été adsorbée par les parois du récipient en polyéthylène.

Spectromètre de masse. Appareil conventionnel, 6 pouces de rayon, construit dans les ateliers de l'Université de Californie. Nous avons utilisé un multiplicateur à électrons pour réduire au minimum les effets de l'instabilité du courant d'émission.

Description de la méthode. Chaque analyse est faite à double, avec deux essais à blanc.

Peser 0,1 à 0,4 g de météorite dans deux creusets de Pt (réduire la substance à une dimension inférieure à 140 mesh, la tamiser et la pulvériser dans un mortier d'acier; utiliser un jeu de tamis réservé uniquement à ce type de substance). Ajouter à la substance un volume exactement connu de la solution de traceur isotopique A avec la pipette micrométrique de 1 ml, de manière à obtenir, après désagrégation, un rapport ³⁹K/⁴¹K approchant 1 (la quantité de ³⁹K doit être approximativement connue d'avance); introduire le traceur B dans deux autres creusets (essais à blanc; quelques ml). Dans chaque creuset, ajouter lentement 8 ml de H₂SO₄ (mesurés avec une pipette ordinaire) et 15 g de HF 50% (pesés au dg près).

Mettre au bain-marie, à environ 80°. Séparer par un petit panneau de bois les essais à blanc des deux autres creusets afin d'éviter les projections d'une série à l'autre. Laisser les creusets ouverts et attendre deux heures. Le niveau de la solution baisse quelque peu. Elever la température du bain-marie jusqu'à tranquille ébullition, couvrir les creusets une demi-heure après et laisser digérer 12 h environ.

Contamination en potassium des réactifs utilisés

Réactifs	K (ppm)
(NH ₄) ₂ CO ₃	5
HF 50% <i>puriss.</i> , préparé à partir de HF gazeux recueilli dans eau tri-distillée	0,02
(HF 48% <i>puriss.</i> commercial)	(0,31)
(Eau bidistillée, obtenue à partir d'eau ordinaire par distillation dans un appareil en Sn, puis dans le pyrex)	(0,07)
Eau précédente, redistillée dans un appareil en quartz à double distillation	0,025
H ₂ SO ₄ <i>puriss.</i> commercial	0,15
NH ₄ OH <i>puriss.</i> , solution de NH ₃ gazeux à 25% dans eau tri-distillée	0,15

Ajouter de nouveau 15 g de HF et répéter le processus ci-dessus. Ces deux opérations successives permettent une désagrégation complète de l'échantillon. (Une seule opération suffit néanmoins pour les minéraux potassiques.)

Elever tranquillement la température sur plaque chauffante à 150–200°, puis à 250°, les creusets étant toujours couverts. Oter les couvercles, élever la température jusqu'à disparition

¹⁾ Department of Physics, University of California, Berkeley (USA).

des vapeurs sulfuriques (à ce point de l'analyse, les mélanges dans chaque creuset sont devenus homogènes en ce qui concerne le rapport traceur/potassium de la substance, et des projections et pertes par entraînement n'ont plus aucune importance). Enfin, passer les creusets sur une flamme ouverte pendant 15 secondes, pour éliminer les restes d'acide sulfurique.

Après refroidissement, ajouter 10 ml d'eau distillée, puis, au compte-goutte, NH_4OH jusqu'à virage au tournesol, et 2 ml de $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 10%. Chauffer au bain-marie, filtrer sur papier (entonnoir en pyrex), prélever environ 2 ml de chacune des solutions dans les bouteilles en polyéthylène. Entre temps, rincer les creusets avec HF 50% puriss., puis à l'eau tri-distillée. Remettre dans leurs creusets respectifs les solutions filtrées, chauffer les creusets sur une flamme ouverte jusqu'à disparition des vapeurs ammoniacales. Laisser refroidir, ajouter deux gouttes d'eau, charger modérément le filament du spectromètre de masse avec la solution obtenue.

Teneur en potassium des météorites RICHARDTON et MURRAY

RICHARDTON				
	Analyse I	Analyse II	Essai à blanc I	Essai à blanc II
Poids de la substance (g)	0,3223	0,334	—	—
K trouvé (g)	$2,265 \cdot 10^{-4}$	$2,368 \cdot 10^{-4}$	$9,882 \cdot 10^{-6}$	$7,455 \cdot 10^{-6}$
Moyenne des deux essais à blanc			$8,668 \cdot 10^{-6}$ g K	
K trouvé, moins la moyenne des deux essais à blanc (g)	$2,178 \cdot 10^{-4}$	$2,281 \cdot 10^{-4}$		
% K	0,0676	0,0684		
Moyenne des deux analyses :	0,068%			
Différence entre les deux valeurs: 1,2% de la valeur trouvée.				
Contamination moyenne: 4% de la valeur trouvée.				
Imprecision introduite par la différence des deux essais à blanc: 1% de la valeur trouvée.				
MURRAY				
	Analyse I	Analyse II	Essai à blanc I	Essai à blanc II
Poids de la substance (g)	0,2260	0,2400	—	—
K trouvé (g)	$7,352 \cdot 10^{-5}$	$7,799 \cdot 10^{-5}$	$3,269 \cdot 10^{-6}$	$3,019 \cdot 10^{-6}$
Moyenne des deux essais à blanc			$3,144 \cdot 10^{-6}$ g K	
K trouvé, moins la moyenne des deux essais à blanc (g)	$7,037 \cdot 10^{-5}$	$7,485 \cdot 10^{-5}$		
% K	0,0311	0,0312		
Moyenne des deux analyses	0,03115%			
Différence entre les deux valeurs: 0,3% de la valeur trouvée.				
Contamination moyenne: env. 4,4% de la valeur trouvée.				
Imprecision introduite par la différence des deux essais à blanc: env. 0,3% de la valeur trouvée.				

Ces chiffres montrent la nécessité de diminuer au maximum la contamination en K en utilisant des réactifs très purs et d'effectuer l'analyse des essais à blanc et la mesure des quantités de réactifs ajoutés avec toute la précision possible. Les différences excédant largement 1% de la valeur absolue entre les résultats des analyses d'une même substance proviennent en général d'une attaque imparfaite de la substance.

Âges d'après les rapports isotopiques K/A des météorites RICHARDTON et MURRAY. — Dans le météorite RICHARDTON, le K et l'A ont été déterminés sur une fraction 20–100 mesh, les composants métalliques qui s'aplatissent lors du broyage étant éliminés.

Pour le météorite MURRAY, la même analyse a été faite sur deux débris distincts.

	RICHARDTON	MURRAY
$^{40}\text{A/g}^2$	$53,2 \pm 2,1 \cdot 10^{-6}$ ml (conditions standard)	$< 6,53 \cdot 10^{-6}$ ml (conditions standard)
% K	0,068	0,03115
Age K/A	$4,59 \cdot 10^9$ années	$2,51 \cdot 10^9$ années

Constantes utilisées: $\lambda_K = 0,585 \cdot 10^{-10}$, $\lambda_\beta = 4,715 \cdot 10^{-10}$ année $^{-1}$; $^{40}\text{K/K}$ 0,000119.

Age K/A trouvé par GEISS & HESS³⁾ pour le météorite de RICHARDTON: $4,30_{-0,11}^{+0,08} \cdot 10^9$ années. (Constantes utilisées: $\lambda_K = 0,602 \cdot 10^{-10}$, $\lambda_\beta = 4,848 \cdot 10^{-10}$. % K utilisé: $0,083 \pm 0,002\%$).

Rappelons que REYNOLDS⁴⁾ a trouvé dans le Xe du météorite RICHARDTON un excès de ^{129}Xe , ce qui lui a permis de déterminer l'âge des éléments ($4,95 \cdot 10^9$ années), en partant de l'âge de $4,6 \cdot 10^9$ années généralement admis pour les météorites pierreux. L'âge K/A que nous avons obtenu pour le météorite RICHARDTON est identique à celui obtenu par PATTERSON⁵⁾ ($4,6 \cdot 10^9$ années) avec la méthode $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ sur le météorite pierreux de Nuevo Laredo. WASSERBURG, FOWLER & HOYLE⁶⁾ n'ont pas trouvé d'excès de ^{129}Xe dans le météorite BEARDSLEY, daté par GEISS & HESS³⁾ (âge K/A: $4,3_{-0,11}^{+0,08} \cdot 10^9$ années). Les premiers auteurs montrent que pour comprendre les résultats obtenus par REYNOLDS⁴⁾ quant au ^{129}Xe du météorite RICHARDTON, il faudrait que le météorite BEARDSLEY donnât un âge K/A de quelque $0,1 \cdot 10^9$ années plus petit que celui du météorite RICHARDTON, alors que, selon GEISS & HESS³⁾, cet âge est plus grand de $0,14 \pm 0,2 \cdot 10^9$ années. Nos chiffres résolvent ce désaccord, puisque nous trouvons que le météorite RICHARDTON est de $0,31 \cdot 10^9$ années plus ancien que le météorite BEARDSLEY.

SUMMARY

Some indications are given about isotopic dilution analysis of meteoritic K and the contamination by K of the reagents used for it.

The K/A ages of the meteorites RICHARDTON and MURRAY are found to be 4,59 and $2,51 \cdot 10^9$ years, respectively.

Laboratoires de Minéralogie, Université de Genève

³⁾ J. H. REYNOLDS, *Physic. Rev. (Letters)* 4, 351 (1960).

⁴⁾ J. GEISS & D. C. HESS, *Astrophysic. J.* 127, 224 (1958).

⁵⁾ J. H. REYNOLDS, *Physic. Rev. (Letters)* 4, 8 (1960).

⁶⁾ C. C. PATTERSON, *Geochim. cosmochim. Acta* 10, 230 (1956).

⁶⁾ G. J. WASSERBURG, W. A. FOWLER & F. HOYLE, *Physic. Rev. (Letters)* 4, 112 (1960).