

Eine neue Methode zur Altersbestimmung von Rheniumhaltigen Mineralien mittels Neutronenaktivierung

Von WILFRID HERR und ERICH MERZ

Aus dem Max-Planck-Institut für Chemie, Mainz

(Z. Naturforschg. 10a, 613—615 [1955]; eingegangen am 25. Juli 1955)

Es wird eine Methode zur Altersbestimmung beschrieben, die auf dem Zerfall von ^{187}Re in ^{187}Os beruht. Der Re-Gehalt des Erzes wird durch Aktivierungsanalyse bestimmt. Die Os-Menge ergibt sich spektralphotometrisch über den Os-Thioharnstoffkomplex. Der ^{187}Os -Gehalt wird aus dem Defizit der mit Neutronen induzierten Os-Aktivität ermittelt. Bei günstigem Re-Gehalt kann die Altersbestimmung noch an 1 g Mineral exakt durchgeführt werden.

Rhenium hat als Spurenelement eine relativ weite Verbreitung. In sulfidischen Mineralien, besonders in Molybdänglanzen, läßt es sich in einer Konzentration von 10^{-7} bis etwa $0,5 \cdot 10^{-2}$ g/g nachweisen.

Die Isobarenregel ließ erwarten, daß das eine der beiden Re-Isotope, das ^{187}Re , β^- -instabil sei. Vor wenigen Jahren wurde hierzu die experimentelle Bestätigung erbracht¹. Für die Halbwertszeit gaben Libby und Naldrett den hohen Wert von $T = 4 \cdot 10^{12}$ a an. Danach erschien es recht hoffnungslos, in alten Re-reichen Mineralien eine sehr kleine Menge des Tochterisotops ^{187}Os zu finden. Eine mit dieser Zielsetzung trotzdem durchgeführte Untersuchung konnte an zahlreichen Molybdänglanzen (die nach geochemischen Gesichtspunkten kein Os enthalten sollten) eine Parallelität des Spurengehaltes des Os mit dem Re-Gehalt beweisen. Hierzu wurden mit radioaktiven Leitatom Arbeitsverfahren zur quantitativen Erfassung der Re- und Os-Gehalte ausgearbeitet².

Kürzlich wurden aus 160 g norwegischen Molybdänglanz mit dem sehr hohen Re-Gehalt von 0,32% 2,26 mg Os isoliert³. Die massenspektrometrische Untersuchung ergab, daß dieses Osmium mindestens aus 99,5% reinem Isotop der Massenzahl 187 bestand⁴. Da leider der Fundort und das mutmaßliche Alter des Minerals nicht genau bekannt waren, ließ sich hier für die Halbwertszeit des ^{187}Re nur ein Wert in den Grenzen $5 \cdot 10^9 \leq T \leq 2,5 \cdot 10^{11}$ a anführen³. Nun haben Suttle und Libby neuer-

dings an Hand von Aktivitätsmessungen die Halbwertszeit des ^{187}Re zu etwa 10^{11} a angegeben⁵. Die ungewöhnlich weiche β^- -Strahlung des ^{187}Re bereitet allerdings große Schwierigkeiten für eine genaue Messung. Mit der engeren Eingrenzung der Halbwertszeit ist nun prinzipiell die Möglichkeit einer Datierung von Mineralien über die Re—Os-Methode gegeben. Die besondere Schwierigkeit dieser Altersbestimmungen liegt in der exakten analytischen Bestimmung der sehr geringen Mengen von Re und Os, in der Häufigkeitsmessung des ^{187}Os und auch darin, daß es erst durch eine größere Zahl von Untersuchungen an Erzen geologisch definierter Fundorte möglich sein wird, eine relative Altersskala zu schaffen, aus welcher sich schließlich ein verlässlicher Wert für die Halbwertszeit des ^{187}Re ableiten läßt.

Da für die massenspektrometrische Untersuchung jeder Probe die relativ große Substanzmenge von 0,2 mg Os-Metall benötigt wurde⁴, die gegebenen Verhältnisse es aber nur in den seltensten Fällen gestatten, eine solch große Substanzmenge zu isolieren, so waren wir vor allem bestrebt, die Empfindlichkeit des analytischen Nachweises sowie die Empfindlichkeit der Häufigkeitsmessung zu steigern. Hierbei bedienten wir uns mit großem Vorteil der Technik der Neutronenaktivierung.

1. Zur Re-Bestimmung wurden jeweils 50 mg Mineral 3 Tage mit pile-Neutronen aktiviert. Die Probe wurde dann in HNO_3 aufgeschlossen und nach Zugabe von Re-Träger und der Entfernung störender Aktivitäten das Re (und Tc) selektiv mit Tetraphenylarsoniumchlorid gefällt. Der Re-Gehalt konnte durch Vergleich mit Standardproben und Erzen von bekann-

¹ S. N. Naldrett u. W. F. Libby, Phys. Rev. 73, 487 [1948]; N. Sugarman u. H. Richter, Phys. Rev. 73, 1411 [1948].

² W. Herr, Vortrag G. d. Ch. Hamburg 1953, Angew. Chem. 65, 568 [1953].

³ W. Herr, H. Hintenberger u. H. Voshage, Phys. Rev. 95, 1691 [1954].

⁴ H. Hintenberger, W. Herr u. H. Voshage, Phys. Rev. 95, 1690 [1954].

⁵ A. D. Suttle Jr. u. W. F. Libby, Phys. Rev. 95, 866 [1954].



tem Gehalt an Hand der ^{186}Re -Aktivität ($T=3,7$ d) ermittelt werden. Es wurden mehr als 70 verschiedene Molybdänglanze auf diese Weise auf ihren Re-Gehalt analysiert.

2. *Osmium-Bestimmung*: Da die Os-Menge vom Alter des Minerals und vom Re-Gehalt abhängig ist, kann im günstigsten Fall ein Os-Gehalt von $10^{-4}\%$ erwartet werden. Diese Spuren machten die Ausarbeitung eines Verfahrens zur quantitativen Isolierung aus einer größeren Erzmengung (2–60 g) notwendig. Das früher als brauchbar erwiesene Aufschlußverfahren der Molybdänglanze mit konzentrierter HClO_4 wurde, vor allem weil es in der Handhabung größerer Mengen nicht ganz ungefährlich ist, schließlich durch Röstaufschluß mit nachfolgender Destillation aus $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{CrO}_3$ ersetzt. Os wird als OsO_4 verflüchtigt, in $\text{HCl} \cdot \text{SO}_2$ aufgefangen und als Thioharnstoffkomplex spektralphotometrisch bestimmt. Alle Operationen wurden mit radioaktivem ^{191}Os überwacht; die zu überwindenden Schwierigkeiten der Isolierung sollen an anderer Stelle ausführlich behandelt werden.

3. *Bestimmung des ^{187}Os -Gehaltes*: Normales Osmium besteht aus 7 Isotopen, von denen aber nur die Isotope der Massenzahlen 184, 190 und 192 durch Einfang thermischer Neutronen radioaktiv werden. Zum aktivierungsanalytischen Nachweis des Os mittels Neutronen verwendet man meist die Radioisotope ^{191}Os ($T=16$ d) und ^{193}Os ($T=1,3$ d). Die Grenze der Nachweisbarkeit liegt hier bei einem verwendeten Neutronenfluß von 10^{12} N/cm²/sec etwa bei $0,002 \mu\text{g}$ Os. Die gleichfalls stattfindende Neutroneneinfangreaktion der Isotope mit den Massenzahlen 186, 187, 188 und 189 führt lediglich zur Bildung stabiler Atomkerne.

Zur Neutronenaktivierung wurde die Os-Thioharnstofflösung zur Trockne gebracht und das Salz in Quarzampullen eingeschmolzen.

Die Kombination von quantitativer chemischer Analyse und Radioaktivitätsmessung ermöglicht es damit, den jeweiligen ^{187}Os -Gehalt im Os zu ermitteln. Dabei können wir die Isotopenzusammensetzung des sog. „normalen“ Os mit gutem Gewissen als konstant voraussetzen.

Bei der extrem hohen Empfindlichkeit und der zuverlässigen Handhabung der Aktivierungstechnik ist die Anwendung des aufgezeigten Verfahrens auf sehr kleine Konzentrationen lediglich durch die bei etwa $2 \mu\text{g}$ Os liegende Grenze einer noch möglichen exakten, chemischen Os-Bestimmung beschränkt.

Abb. 1 gibt die gemessenen Abfallskurven von 4 unter identischen Bedingungen im pile aktivierten Os-Proben verschiedener Herkunft wieder. Die Präparate wurden stets vor und nach der Bestrahlung durch wiederholte $\text{CrO}_3 - \text{H}_2\text{SO}_4$ -Destillation gereinigt und auch spektralphotometrisch bestimmt, sodann nach Zugabe von Träger quantitativ als Sulfid gefällt und unter dem Fensterzählrohr gemessen. Man erkennt, daß die Präparate I und II eine geringe Radioaktivität haben. Sie enthalten praktisch nur radiogenes Os, und die Menge des hier anwesenden gewissermaßen verunreinigenden „normalen“

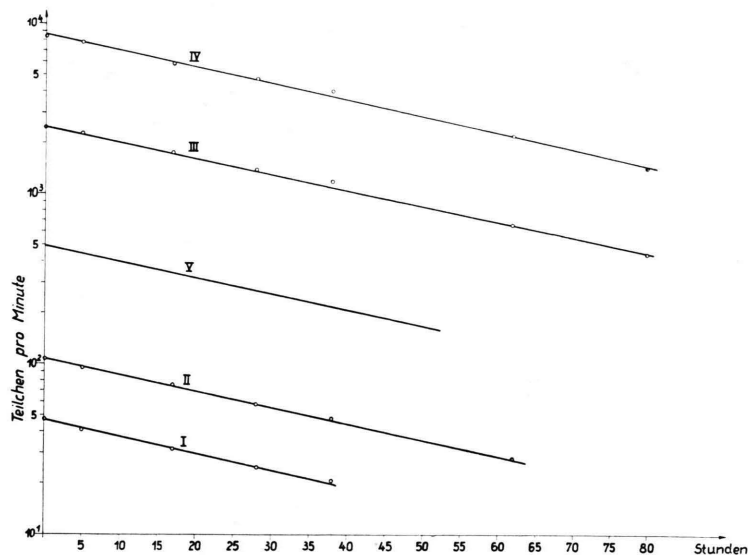


Abb. 1. Aktivitätsabfall von 4 gleichzeitig mit Neutronen bestrahlten Osmiumpräparaten verschiedener Herkunft.

Enthält nun das aus einem Re-haltigen Erz isolierte und auf chemischem Wege bestimmte Os einen erhöhten Gehalt an radiogenem ^{187}Os , so wird dieses Präparat nach einer Neutronenaktivierung eine geringere spezifische Aktivität haben als eine Probe von identisch bestrahltem „normalem“ Os. Und zwar wird sich bei einem wachsenden Prozentgehalt an radiogenem ^{187}Os in einer Probe die spezifische Aktivität dieser Probe im gleichen Verhältnis erniedrigen⁶.

Osmiums ist direkt aus dem Verhältnis ihrer Radioaktivität zu der der Normalprobe III (Probe III = 100%) gegeben.

I = $1,08 \mu\text{g}$ Os aus MoS_2 „Stavanger“
enthält $0,0150 \mu\text{g}$ „normales“ Os = $1,4\%$;

⁶ s. a. W. H e r r, Z. Naturforschg. **8a**, 305 [1953].

II = 1,12 μg Os aus MoS_2 „Lofoten“
enthält 0,034 μg „normales“ Os = 3,0‰;

III = 0,80 μg Os „normales“ Os;

IV = 4,13 μg Os
enthält 2,80 μg „normales“ Os = 68,0‰;

V = theoretischer 1,3 d-Abfall des ^{193}Os .

Wenn wir für die Halbwertszeit des ^{187}Re den Wert $T = 8 \cdot 10^{10}$ a ansetzen (eine Zahl, die nach unseren vorläufigen Ergebnissen dem wirklichen Wert sehr nahe kommen wird), so läßt sich nach dem radioaktiven Zerfallsgesetz das Alter einiger auf diese Weise untersuchten Molybdänglanze angeben (Tab. 1).

Die Fehlergrenze der obigen Datierungen liegt ohne Berücksichtigung der Unsicherheit, die noch der Halbwertszeit anhaftet, bei $\pm 10\%$.

Leider entbehren vorerst die aufgeführten Erze, die über den Mineralhandel bezogen wurden, einer genaueren geologischen Kennzeichnung. Doch ermutigen uns die hier gewonnenen experimentellen Erfahrungen und Ergebnisse zur Fortführung unserer Arbeit, die nun in Verbindung mit Geologen durchgeführt werden soll.

Wir möchten nicht versäumen, Fräulein Dr. Inge-Maria Ladenbauer, Wien, für ihre Hilfe bei der Durchführung eines Teiles der Re-Analysen zu danken. Herrn Dr. H. Neumann, Geologisch-Mineralogisch Museum Oslo, danken wir für seine Bemühungen und sein großes Interesse. Sehr verpflichtet sind wir den Herren Dr. H. Seligman und Dr. G. B. Cook, A.E.R.E. Harwell, in deren Laboratorien die ersten Aktivierungsversuche von einem von uns (W.H.) durchgeführt werden konnten. Auch den Herren Prof. O. Hahn und Prof. F. A. Paneth sei für ihre Unterstützung gedankt.

MoS ₂ Fundort	Re-Gehalt in ‰	Os-Gehalt in ‰	aufgearbeitete Erzmenge in g	Alter in Jahren
Lofoten/ Norwegen	0,0509	$7,75 \cdot 10^{-4}$	20	$2,7 \cdot 10^9$
Stavanger/ Norwegen	0,313	$1,93 \cdot 10^{-3}$	1,4	$1,1 \cdot 10^9$
Nummedalen/ Norwegen	0,0811	$5,4 \cdot 10^{-4}$	20	$1,2 \cdot 10^9$
San Antonio/ Chile	0,0519	$6 \cdot 10^{-6}$	50	$< 2,5 \cdot 10^{10}$ *
Kingsgate, Neu Süd Wales/ Australien	0,0048	$4 \cdot 10^{-6}$	40	$< 3 \cdot 10^{10}$ **

* Bei diesem Erz konnte in 50 g mit Sicherheit kein Osmium nachgewiesen werden. Die Nachweisempfindlichkeit liegt bei 3 μg Os in 50 g Erz. Es kann deshalb nur eine obere Grenze des Alters angegeben werden.

Wir danken der Gesellschaft für Elektrometallurgie, Werk Weisweiler, für die freundliche Überlassung dieser Erzprobe.

** Es steht noch die Osmium-Neutronenaktivierung aus. Es kann deshalb zunächst nur eine obere Grenze für das Alter angegeben werden unter der Voraussetzung, daß alles isolierte Osmium radiogenen Ursprungs ist.

Tab. 1.

Herstellung und elektrische Eigenschaften von InP und GaAs

Von O. G. FOLBERTH und H. WEISS

Aus dem Forschungslaboratorium der Siemens-Schuckertwerke AG, Erlangen

(Z. Naturforsch. **10a**, 615—619 [1955]; eingegangen am 20. Juli 1955)

Seit der ersten Veröffentlichung¹ über die halbleitenden Eigenschaften der $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ -Verbindungen sind zahlreiche Arbeiten erschienen, die die optischen und elektrischen Eigenschaften vor allem der Antimonide beschreiben, da diese sich wegen des geringen Dampfdruckes der Verbindung am Schmelzpunkt verhältnismäßig leicht darstellen, zonenschmelzen und dotieren lassen. Demgegenüber sind bezüglich InP und GaAs nur wenige Angaben über die optischen^{3, 4, 5, 6, 7, 8} und elektrischen^{2, 6, 7, 8, 9} Eigenschaften bekannt. Die elektrischen Messungen er-

folgten, abgesehen von⁶, bei Zimmertemperatur. Im folgenden wird über die Herstellung von InP und GaAs und über die Messung von Leitfähigkeit und Hall-Effekt an beiden Verbindungen im Temperaturbereich von -180°C bis 960°C berichtet.

Herstellung von InP und GaAs

Die Darstellung und das Umschmelzen von Verbindungen, die am Schmelzpunkt einen hohen Dampfdruck besitzen, erfolgt im allgemeinen in abgeschmol-

¹ H. Welker, Z. Naturforsch. **7a**, 744 [1952].

² H. Welker, Z. Naturforsch. **8a**, 248 [1953].

³ F. Oswald, Z. Naturforsch. **9a**, 181 [1954].

⁴ F. Oswald u. R. Schade, Z. Naturforsch. **9a**, 611 [1954].

⁵ H. J. Hrostowski u. M. Tanenbaum, Physica **20**, 1065 [1954].

⁶ H. Welker, Physica **20**, 693 [1954].

⁷ R. Barrie, F. A. Cunnell, I. T. Edmond u. I. M. Ross, Physica **20**, 1087 [1954].

⁸ F. A. Cunnell, I. T. Edmonds u. J. L. Richards, Proc. Phys. Soc., Lond. B **67**, 848 [1954].

⁹ F. Gans, J. Langreaudie u. P. Seguin, C. R. Acad. Sci. Paris **237**, 310 [1953].