

Eine neue Methode zur Bestimmung kleinster Uranmengen und ihre Anwendung auf die Urananalyse von Steinmeteoriten

Von K. H. EBERT*, H. KÖNIG und H. WÄNKE

Aus dem Max-Planck-Institut für Chemie, Mainz
(Z. Naturforschg. 12 a, 763–765 [1957]; eingegangen am 26. Juli 1957)

Herrn Professor F. A. PANETH zum 70. Geburtstag

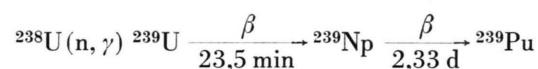
Es wird eine neue Methode zur Bestimmung kleinster Uranmengen in Steinmeteoriten beschrieben, bei welcher das durch die Spaltung des Urans 235 entstandene Xenon 133 gemessen wird. Die Aufarbeitung der bestrahlten Proben und die zur Abtrennung des aktiven Xenons dienende Hochvakuumapparatur werden eingehend erläutert. Es wurden drei Chondrite mit dieser Methode auf ihren Urangehalt untersucht. Zur Standardisierung der Messung dienten Xenon-Bestimmungen von reinem Uranoxyd, das jeweils gleichzeitig mit den Meteoriten bestrahlt wurde. Mögliche Fehlerquellen, wie Verluste an aktivem Xenon oder Schatteneffekte bei der Bestrahlung, wurden berücksichtigt.

Wie in der vorhergehenden Arbeit gezeigt wurde¹, bereitet die Bestimmung sehr kleiner Uranmengen, wie sie in Meteoriten auftreten, große Schwierigkeiten. Im Falle der Eisenmeteorite scheint überhaupt nur die Neutronenaktivierungsanalyse richtige Ergebnisse zu liefern. Bei den Steinmeteoriten lassen sich unter Umständen auch mit anderen Untersuchungsmethoden brauchbare Werte erzielen^{2,3}. Aber auch hier ist für genaue Bestimmungen eine Aktivierungsanalyse vorzuziehen, lassen sich doch bei allen anderen Methoden Verfälschungen der Ergebnisse durch Verunreinigungen, die durch Reagenzien bzw. durch die verwendeten Gefäße eingeschleppt werden, nur sehr schwer ausschließen.

Die von SMALES⁴ angegebene Methode zur Bestimmung kleinster Uranmengen bedient sich der Messung der Barium 140-Aktivität, die bei der durch Neutronen induzierten Spaltung von Uran 235 entsteht und mit einer Halbwertszeit von 12,8 Tagen zerfällt. Die Abtrennung der Barium-Aktivität aus der bestrahlten Probe ist nach Zusatz von inaktivem Barium als Träger verhältnismäßig einfach, doch entsteht aus dem im natürlichen Barium zu 0,1% enthaltenen Barium 130 durch Neutroneneinfang das aktive Bariumisotop 131, welches eine dem Barium 140 recht ähnliche Halbwertszeit von 11,6 Tagen hat. Barium kommt aber in Steinmeteoriten in Mengen von einigen 10^{-6} g/g vor¹, und es ist somit nur mit Hilfe einiger Kunstgriffe (z. B. durch Mes-

sung des Energiespektrums oder der Aktivität der Folgeprodukte) möglich, die beiden Aktivitäten zu unterscheiden.

Diese Methode haben REED und TURKEVICH⁵ zur Bestimmung des Urangehalts angewendet. Die gleichen Autoren entwickelten noch eine andere Methode zur Bestimmung kleiner Uranmengen, wobei sie sich der Reaktion



bedienten. Hierbei wird die 2,33 Tage-Aktivität des Neptuniuns zur Messung herangezogen. Diese Methode ist gegenüber der Barium-Methode um mindestens eine Größenordnung empfindlicher, doch ist die chemische Abtrennung des Neptuniuns von der bestrahlten Probe recht schwierig.

Die genaue Bestimmung des Urangehaltes der Meteorite ist nicht nur für Altersbestimmungen wichtig, sondern sie ist vor allem auch im Hinblick auf die Kenntnis der kosmischen Häufigkeit des Urans von großem Interesse⁶. Wir waren bemüht, eine einfache und verlässliche Methode zur Messung der sehr kleinen Uranmengen, wie sie in Meteoriten enthalten sind, zu entwickeln. Außerdem erschien prinzipiell eine Bestätigung der nach der Barium-Methode erhaltenen Werte durch eine andere Methode wünschenswert. Bei der durch Neutronen ausgelösten Spaltung von Uran 235 treten eine ganze Reihe von

* Derzeitige Anschrift: Institut für chemische Technologie der Technischen Hochschule München, Arcisstr. 21.

¹ F. HERNEGGER u. H. WÄNKE, Z. Naturforschg. 12 a, 759 [1957], voranstehende Arbeit.

² C. PATTERSON, H. BROWN, A. TILTON u. M. INGHAM, Phys. Rev. 92, 1234 [1953].

³ J. C. DALTON, Thesis, University of Durham 1953.

⁴ A. A. SMALES, Analyst 77, 778 [1952].

⁵ G. W. REED u. A. TURKEVICH, Nature, Lond. 176, 794 [1955].

⁶ H. C. UREY, Proc. Nat. Acad. Sci. 42, 889 [1956].



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

radioaktiven Spaltprodukten auf. An eine analytisch brauchbare Methode sind folgende Forderungen zu stellen:

1. Die Spaltausbeute des Isotops, dessen Aktivität gemessen wird, soll möglichst hoch sein.
2. Das Isotop soll sich möglichst einfach abtrennen lassen.
3. Die Halbwertszeit des Isotops soll in der Größenordnung von Tagen liegen.
4. Störungen von anderen induzierten Aktivitäten sollen ausgeschlossen sein.

Unter allen Spaltprodukten erschien uns Xenon 133 diese Bedingungen am besten zu erfüllen; die Spaltausbeute beträgt 6,5%, seine Halbwertszeit 5,27 Tage. Als Edelgas ist es leicht auszutreiben und abzutrennen, und es gibt kein anderes aktives Isotop mit ähnlichen physikalischen und chemischen Eigenschaften.

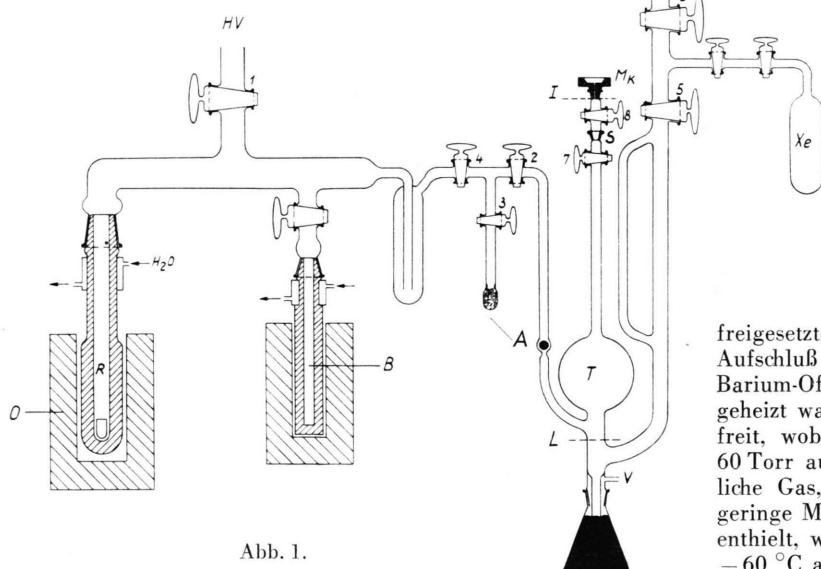


Abb. 1.

Eine gewisse Schwierigkeit ergibt sich aus der Tatsache, daß Xenon 133 auch durch Neutroneneinfang aus dem im atmosphärischen Xenon zu 26,9% enthaltenen Xenon 132 entstehen kann. Die Gefahr einer Adsorption von atmosphärischem Xenon ist nur bei porösen Proben, wie den Steinmeteoriten, gegeben. Durch längeres Erhitzen im Hochvakuum lassen sich jedoch etwa adsorbierte Xenonmengen mit Sicherheit austreiben.

Jede Probe (etwa 5 g) wurde zu diesem Zweck als ganzes Stück in ein Quarzkölbchen gegeben, welches an eine Hochvakuumapparatur angeschlossen werden konnte.

Nach mehrstündigem Erhitzen auf ca. 400 °C im Hochvakuum wurde das Kölbchen abgeschmolzen und nach Harwell gesandt, wo die Probe 7 Tage lang im Reaktor mit einem Neutronenfluß von ca. $10^{12} \text{ n cm}^{-2} \text{ sec}^{-1}$ bestrahlt wurde. Nach der Rückkehr wurden die Ampullen zerschlagen und die Meteoritproben im Eisenmörser zerkleinert. Dem gesiebten Material setzten wir die vierfache Menge Ätnatron zu und schütteten das Gemisch in einen Nickeltiegel, der in ein einseitig geschlossenes Stahlrohr mit wassergekühltem Schliff gegeben wurde. Dieses Stahlrohr wurde im elektrischen Ofen O der in Abb. 1 schematisch dargestellten Apparatur zunächst bei angeschlossener Hochvakumpumpe etwa 2 Std. auf 250 °C erhitzt, um das von Ätnatron angezogene Wasser sowie evtl. aus der Luft adsorbierte Gase auszutreiben. Dann wurde die Verbindung zur Hochvakumpumpe mittels Hahn 1 unterbrochen. Aus der Ampulle Xe wurde eine kleine Menge Xenon (etwa 0,2 cm³ NTP) entnommen, im McLeod-Manometer T genau abgemessen und an der mit flüssiger Luft gekühlten Aktivkohle A adsorbiert. Nach Schließen des Hahnes 2 wurde

die Aktivkohle A aufgewärmt, und das Xenon dehnte sich in den Raum der Apparatur links vom Hahn 2 aus. Nun wurde die Probe auf 900 °C erhitzt und etwa eine halbe Stunde auf dieser Temperatur belassen, was für den vollständigen Aufschluß und die quantitative Austreibung des Gases genügt. Dann wurde die Kühlflasche A mittels einer Aceton-Trockeneismischung auf -80 °C gekühlt, um beim Aufschluß

freigesetztes Wasser auszufrieren. Das beim Aufschluß entstandene Gas wurde nun im Barium-Ofen B, der auf etwa 800 °C aufgeheizt war, von Sauerstoff und Stickstoff befreit, wobei sich der Anfangsdruck von ca. 60 Torr auf 1–2 Torr verringerte. Das restliche Gas, welches das gesamte Xenon und geringe Mengen Wasserstoff, Argon und Luft enthielt, wurde nun an der Aktivkohle A bei -60 °C adsorbiert. Nach Schließen des Hahnes 3 wurden die nicht adsorbierten Gase abgepumpt.

Die Temperatur der Aktivkohle A wurde danach auf -20 °C erhöht, die dabei desorbierten Gase wurden in den Kolben des McLeod-Manometers expandiert und nach Schließen des Hahnes 3 über die Hähne 5 und 6 abgepumpt. Dieser Vorgang wurde sechsmal wiederholt. Schließlich wurde das Quecksilber im McLeod-Manometer auf die Marke L eingestellt, das an der Aktivkohle befindliche Xenon durch Erwärmen auf etwa 100 °C desorbiert und im McLeod-Manometer zur Bestimmung der Rückausbeute gemessen, die etwa 75 bis 80% betrug. Das gesamte Xenon wurde anschließend durch Heben des Quecksilbers über die Hähne 7 und 8 in die zuvor gut evakuierte Meßküvette Mk bis zur Marke I eingefüllt. Die Zählküvette war aus Stahl ge-

fertigt und oben mit einer Mylarfolie von $3,2 \text{ mg/cm}^2$ Dicke verschlossen. Nachdem die Hähne 7 und 8 geschlossen wurden und das Quecksilber aus dem Zwischenstück entfernt war, konnte die Meßküvette am Schliff S von der Apparatur getrennt werden. Zur Messung wurde die Küvette unter ein Glockenzählrohr gebracht.

Wir haben diese Art der Strahlungsmessung einer Messung mit einem Gaszählrohr vorgezogen, da sie uns im Aufbau und Betrieb wesentlich zuverlässiger erschien; namentlich läßt sich der Nulleffekt exakter bestimmen. Die Aktivität des abgetrennten Gases wurde jeweils mehrere Wochen hindurch gemessen; die erhaltenen Abfallkurven ergaben einwandfrei die 5,27-Tage-Aktivität des Xenons 133, ein Zeichen dafür, daß die Abtrennung des aktiven Xenons ohne Mitreißen einer Fremdaktivität gelungen war.

Gleichzeitig mit den Meteoriten wurden jeweils kleine Uranmengen (etwa 5 mg), ebenfalls in Quarzröhren eingeschmolzen, als Standardproben bestrahlt. Da wir festgestellt hatten, daß diese geringen Quarzmengen nach der Bestrahlung keine meßbaren Mengen aktiven Xenons abgaben, wurden die Uranproben gleich mit den Quarzröhren im Nickeltiegel unter Hochvakuum aufgeschlossen. Im übrigen erfolgte die Aufarbeitung wie bei den Meteoriten. Da aber die Uranmenge dieser Standardproben die in den Meteoriten enthaltene um etwa vier Größenordnungen übertraf, unterteilten wir die abgetrennte Gasmenge und brachten einen aliquoten Teil in die Meßküvette.

Um ein evtl. Entkommen von radioaktivem Xenon während der Bestrahlung der Proben ausschließen zu können, haben wir eine Probe in bereits pulverisiertem Zustand in eine mit einem Aufschlagventil versehene Quarzphiole gegeben und diese in der beschriebenen Weise evakuiert, abgeschmolzen und bestrahlt. Nach der Bestrahlung wurde die Phiole in eine statt des Aufschlußofens angebrachte Vorrichtung gegeben, welche es erlaubte, das Aufschlagventil im Hochvakuum zu öffnen. Anschließend wurde die Probe zwei Stunden lang auf 400°C erhitzt, und die ausgetriebenen Gase wurden der normalen Trennoperation unterworfen. Zuvor wurde auch hierbei stabiles Xenon als Trägergas zugesetzt. Das wiedergefundene Xenon war jedoch praktisch frei von Aktivität. Es war uns damit möglich zu zeigen, daß

derartige Verluste einen Wert von 3% nicht übersteigen.

Bei den geringen von uns verwendeten Probemengen waren von vornherein Verfälschungen durch einen Neutronenschatteneffekt nicht zu erwarten. Trotzdem bestrahlten wir gleichzeitig mit einer unserer Proben auch einen dünnen Eisendraht und verglichen dessen Aktivität mit der Aktivität einer aus der Meteoritenprobe erhaltenen Eisenmenge. Tatsächlich ergab ein Vergleich dieser beiden Aktivitäten einen innerhalb unserer Fehlergrenzen gleichen Wert.

Unsere derzeitige Empfindlichkeitsgrenze liegt bei etwa 10^{-9} g Uran. Eine Erhöhung der Empfindlichkeit scheint durch Verwendung einer Spezialanordnung für schwache Aktivitäten oder durch Bestrahlung der Proben in Reaktoren mit höherem Neutronenfluß ohne Schwierigkeit erreichbar zu sein.

Wir haben nach dieser Methode bisher drei Chondrite untersucht; die Ergebnisse sind in Tab. 1 wiedergegeben, in der die nach anderen Methoden gefundenen Werte mit angegeben sind.

Meteorit	Uran gehalt in 10^{-8} g/g		
	Xenon-Methode	Barium-Methode	Fluoreszenz-Methode
Pultusk	1,2 ₀	—	—
Breitscheid	1,2 ₃	1,5	—
Akaba	0,8 ₂	0,9	0,8 ₄

Tab. 1.

Für zwei dieser Meteorite lagen bereits nach der Barium-Methode Uranbestimmungen vor, die mit den nach unserer Xenon-Methode gefundenen Werten gut übereinstimmen. Für den Meteorit Akaba war noch ein von DALTON nach der fluorimetrischen Methode gefundener Wert bekannt, der ebenso wie der nach der Barium-Methode gefundene sehr gut mit unserem Wert übereinstimmt.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß die von uns entwickelte Xenon-Methode besonders bei Reihenanalysen allen anderen Methoden hinsichtlich des Zeitaufwandes, wie der Zuverlässigkeit und Einfachheit der Abtrennung des zu messenden Isotops überlegen ist.

Herrn Professor F. A. PANETH danken wir aufrichtig für sein reges Interesse an dieser Arbeit.