

Kalium als Reaktionsprodukt der kosmischen Strahlung in Eisenmeteoriten

Von H. VOSHAGE und H. HINTENBERGER

Aus dem Max-Planck-Institut für Chemie (Otto-Hahn-Institut), Mainz
(Z. Naturforsch. 14 a, 828—838 [1959]; eingegangen am 9. Juli 1959)

Es wurden relative Isotopenhäufigkeiten von Kalium aus Eisenmeteoriten bestimmt. Da die Kaliumkonzentrationen in den Eisenmeteoriten extrem klein sind und deshalb schon kleinste Verunreinigungen durch normales terrestrisches Kalium zu großen Verfälschungen des Massenspektrums des Meteoritenkaliums führen können, mußten neuartige Methoden für die Extraktion von etwa 10^{-9} bis 10^{-8} g Kalium aus Meteoriten-Proben von einigen wenigen Gramm und für die massenspektrometrischen Isotopenhäufigkeitsbestimmungen an den kleinen Kaliummengen entwickelt werden. Das Massenspektrum ist durch die Überlagerung der Massenspektren von drei verschiedenen Kalium-Sorten gegeben: 1. durch das „kosmogene“ Kalium, welches infolge der Einwirkung der kosmischen Strahlung auf die Meteorite durch Spallationsprozesse aus Eisenkernen entstanden ist und welches eine viel gleichförmigere Isotopenhäufigkeitsverteilung besitzt als das „gewöhnliche“ terrestrische Kalium; 2. durch das schon beim Entstehen des Meteoriten im Eisen vorhandene gewöhnliche Kalium mit zumindest annähernd der gleichen Isotopenverteilung wie terrestrisches Kalium; 3. durch Verunreinigungen mit normalem terrestrischem Kalium, z. B. infolge der Eigenemission der Ionenquelle an Kalium-Ionen. Unter Bedingungen, bei denen der letzte dieser Anteile am geringsten war, wurden für drei verschiedene Eisenmeteorite folgende relative Isotopenhäufigkeiten gemessen: Carbo: ^{39}K 79,5%, ^{40}K 4,8%, ^{41}K 15,7%; Treysa: ^{39}K 85,35%, ^{40}K 3,10%, ^{41}K 11,55%; Clark County: ^{39}K 90,8%, ^{40}K 0,8%, ^{41}K 8,4%. Aus den Messungen ergeben sich gewisse Schlüsse über die Verschiedenheit der Geschichte (evtl. der Strahlungsalter) der Meteorite Carbo und Treysa.

Da die Meteorite auf ihrem Flug im Weltraum einem lang andauernden Bombardement durch die energiereichen Teilchen der kosmischen Strahlung ausgesetzt sind, müssen in ihnen Kernumwandlungsprodukte in geringer Konzentration enthalten sein. Zuerst hat der amerikanische Astronom BAUER¹ auf die Produktion von „kosmogenem“ Helium in Meteoriten aufmerksam gemacht und darauf hingewiesen, daß dadurch die Altersbestimmungen an Meteoriten nach der U/He-Methode gefälscht werden können. Als solche kosmogenen Reaktionsprodukte von Spallationsprozessen sind inzwischen experimentell die Isotope des Heliums², des Neons³, ein kleiner Anteil des nachweisbaren Argons⁴, das Scandium⁵ und die radioaktiven Kerne T (s. Anm. ⁶), ^{10}Be , ^{26}Al und ^{60}Co (s. Anm. ⁷) sowie ^{39}A (s. Anm. ⁸) in verschiedenen Eisenmeteoriten identifiziert worden. Diese und zahlreiche neuere Untersuchungen haben

im Verein mit Ergebnissen, welche bei der Bestrahlung von Targets in Teilchenbeschleunigern gewonnen wurden (z. B. Anm. ^{9–11}), zu gut fundierten Vorstellungen über die Art der Strahlungseinwirkung geführt und Möglichkeiten zur Erforschung der Geschichte von Eisen- und auch von Stein-Meteoriten eröffnet ^{12–16}.

Da die Konzentrationen der kosmogenen Spallations-Produkte in Eisenmeteoriten mit maximal einigen 10^{-9} g/g (s. Anm. ⁵) außerordentlich gering sind, ist ihre einwandfreie experimentelle Bestimmung sehr schwierig. Das Problem der quantitativen Bestimmung extrem kleiner Edelgasmengen ist jedoch dank Jahrzehntelanger Entwicklungsarbeiten jetzt als gelöst zu betrachten ¹⁷; befriedigende Ergebnisse werden auch bei der massenspektrometrischen Isotopenhäufigkeitsbestimmung an so kleinen Edelgasproben erhalten, nachdem die Ultra-Hoch-

¹ C. A. BAUER, Phys. Rev. **72**, 354 [1947]; **74**, 225, 501 [1948].

² K. I. MAYNE, F. A. PANETH u. P. REASBECK, Geochim. Cosmochim. Acta **2**, 300 [1952].

³ P. REASBECK u. K. I. MAYNE, Nature, Lond. **176**, 733 [1955].

⁴ W. GENTNER u. J. ZÄHRINGER, Z. Naturforsch. **10a**, 498 [1955]; Geochim. Cosmochim. Acta **11**, 60 [1957].

⁵ H. WÄNKE, Z. Naturforsch. **13a**, 645 [1958].

⁶ E. L. FIREMAN u. D. SCHWARZER, Geochim. Cosmochim. Acta **11**, 252 [1957]. — F. BEGEMANN, J. GEISS u. D. C. HESS, Phys. Rev. **107**, 540 [1957].

⁷ W. D. EHmann, "Thesis", Carnegie Institute of Technology, Pittsburgh, Pennsylvania, USA. — T. P. KOHMAN u. W. D. EHmann, UNESCO/NSRIC/219; Geochim. Cosmochim. Acta **14**, 340 [1958].

⁸ E. L. FIREMAN, Transactions, Amer. Geophys. Union **39**, 514 [1958]; Nature, Lond. **181**, 1613 [1958].

⁹ D. H. TEMPLETON, Ann. Rev. Nucl. Science **2**, 93 [1953].

¹⁰ G. RUDSTAM, Spallation of Medium Weight Elements, Uppsala 1956.

¹¹ O. A. SCHAEFFER u. J. ZÄHRINGER, Phys. Rev. **113**, 674 [1959].

¹² E. L. FIREMAN u. D. SCHWARZER, Geochim. Cosmochim. Acta **11**, 252 [1957].

¹³ F. BEGEMANN, J. GEISS u. D. C. HESS, Phys. Rev. **107**, 540 [1957].

¹⁴ K. H. EBERT u. H. WÄNKE, Z. Naturforsch. **12a**, 766 [1957].

¹⁵ J. GEISS, Chimia **11**, 349 [1957].

¹⁶ J. A. HOFFMAN u. A. O. NIER, Phys. Rev. **112**, 2112 [1958].

¹⁷ vgl. z. B. K. F. CHAKETT, P. REASBECK u. E. J. WILSON, Geochim. Cosmochim. Acta **3**, 261 [1953].



vakuumtechnik in die Massenspektrometrie Eingang gefunden hat und die Sekundärelektronenvervielfacher auch zum sehr empfindlichen Nachweis der Ionen eingesetzt werden können¹⁸⁻²¹. Zum Nachweis des Scandiums konnten die Neutronenaktivierungsanalyse, zum Nachweis der radioaktiven Spaltungsprodukte die empfindlichen Zählmethoden angewendet werden.

GENTNER und ZÄHRINGER⁴ sowie GEISS¹⁵ haben nun vor einiger Zeit auf die Bedeutung hingewiesen, die dem Nachweis und einer Bestimmung der kosmogenen Kaliumisotope in Eisenmeteoriten zukommt. Für eine solche Bestimmung ist die Abtrennung von Kalium aus den Eisenmeteoriten und die Isotopenhäufigkeitsanalyse an diesen Proben unerlässlich.

Wir haben zu diesem Zweck Methoden zur Abtrennung und zur massenspektrometrischen Untersuchung des Kaliums entwickelt und in einer Notiz²² bereits über die Ergebnisse unserer ersten massenspektrometrischen Isotopenanalyse an einer Kaliumprobe aus dem Eisenmeteoriten Carbo berichtet. Es ergab sich u. a., daß die relativen Häufigkeiten von ^{40}K mit mindestens 4,8% und von ^{41}K mit mindestens 15,7% gegenüber den Häufigkeiten von 0,012% bzw. 6,91% dieser Isotope in irdischem Kalium und gegenüber ähnlichen Häufigkeiten in Kaliumproben aus Steinmeteoriten stark erhöht sind; daraus kann man schließen, daß in der Meteoritenprobe das kosmogene Kalium mindestens 14,6% des Gesamtkaliumgehaltes ausmachte.

In der vorliegenden Arbeit werden die Abtrennmethode und die massenspektrometrischen Messungen beschrieben sowie die Ergebnisse über Kalium aus dem Meteoriten Carbo und den zwei weiteren He-reichen Eisenmeteoriten Clark County und Treysa mitgeteilt und diskutiert²³.

I. Abtrennung von Kalium aus Eisenmeteoriten

Auf Grund der bisherigen Kenntnisse über kosmogene Kerne haben wir in Eisenmeteoriten Konzentrationen von maximal einigen 10^{-9} g der drei verschiedenen kosmogenen Kaliumisotope pro g Meteorit

erwartet. Aus den von STOENNER und ZÄHRINGER²⁴ durchgeführten Kaliumbestimmungen geht andererseits hervor, daß darüber hinaus in den meisten Eisenmeteoriten eine manchmal wesentlich größere Konzentration bis zu 10^{-6} an gewöhnlichem Kalium vorhanden ist. In jedem Fall erscheinen uns die Kaliumkonzentrationen als zu klein, als daß ein Auflösen der Meteorite und eine naßchemische Abtrennung der Kaliumspuren anwendbar sein könnte. Naßchemische Verfahren führen wegen des unvermeidbaren Kaliumgehaltes chemischer Reagenzien und der Gefäße, in denen die präparativen Operationen ablaufen, zu starken Verunreinigungen des Meteoritenkaliums mit normalem terrestrischem Kalium.

Für die Abtrennung von Spuren, die – wie Kalium in Eisenmeteoriten – flüchtiger sind als das Grundmaterial, bietet sich das Verfahren der fraktionierten Verdampfung aus der Schmelze an, wobei die verdampfenden Bestandteile auf einer sehr sauberen, gekühlten Oberfläche niedergeschlagen werden^{25, 26}. Da für die Isotopenhäufigkeitsanalyse die Abtrennung des Kaliums nicht quantitativ zu sein braucht, bestand die Möglichkeit, die Methode besonders im Hinblick auf die extrem kleinen Kaliumkonzentrationen und die große Verunreinigungsgefahr sehr wesentlich zu modifizieren.

Wir haben uns dabei die Tatsache zunutze gemacht, daß im Hochvakuum bei der fraktionierten Verdampfung der flüchtigen Bestandteile aus der Fe-Schmelze das Kalium wegen seiner niedrigen Ionisierungsspannung z. Tl. in Form positiver Ionen frei wird, welche mit guter Ausbeute auf einem negativ vorgespannten Draht („Kollektordraht“) gesammelt werden können. Eine besondere Kühlung dieses Drahtes ist nicht notwendig, weil die Kaliumionen mit großer Energie auf die Drahtoberfläche auftreffen und das Kalium festgehalten wird. Da die anderen flüchtigen Bestandteile der Eisenschmelze zum weitaus überwiegenden Teil als Neutralteilchen verdampfen, von denen nur ein sehr kleiner Teil den dünnen Draht trifft (während der weitaus größte Teil sich auf anderen gekühlten Oberflächen niedert).

¹⁸ K. I. MAYNE, Rep. Phys. Soc. Progr. Phys. **15**, 24 [1952].

¹⁹ F. SMITS u. J. ZÄHRINGER, Z. angew. Phys. **7**, 313 [1955].

²⁰ J. H. REYNOLDS, Rev. Sci. Instruments **27**, 928 [1956].

²¹ H. HINTENBERGER, F. J. COMES u. H. VOSHAGE, Z. angew. Phys. (im Druck).

²² H. VOSHAGE u. H. HINTENBERGER, Z. Naturforschg. **14a**, 194 [1959].

²³ H. VOSHAGE u. H. HINTENBERGER, Tagung des Fachausschusses Kernphysik und Kosmische Strahlung, München, 27. bis 30. April 1959; Phys. Verh. **10**, 69 [1959].

²⁴ R. W. STOENNER u. J. ZÄHRINGER, Geochim. Cosmochim. Acta **15**, 40 [1958].

²⁵ W. GEILMANN u. R. NEEB, Angew. Chemie **67**, 26 [1955].

²⁶ G. EDWARDS u. H. C. UREY, Geochim. Cosmochim. Acta **7**, 154 [1955].

schlägt oder abgepumpt wird), erhält man eine starke Anreicherung des Kaliums in dem Niederschlag auf dem Kollektordraht. Dieser Draht kann nun direkt mit dem Massenspektrometer hinsichtlich seines Kaliumgehaltes untersucht werden.

Ein wesentlicher Gesichtspunkt für die Wahl dieser Methode ist die Tatsache, daß das eventuell sich aus der Meteoritenschmelze verflüchtigende Calcium, welches das Massenspektrum bei der Masse 40 stark fälschen könnte, in elektrisch neutraler Form verdampft und nicht auf dem Draht angereichert wird. Sowohl das Tiegelsystem, in welchem die Meteoritenproben geschmolzen werden, als auch der Kollektordraht kann schließlich längere Zeit bei hohen Temperaturen weitgehend kaliumfrei geglüht werden, so daß die Verunreinigungen an terrestrischem Kalium bei dieser Prozedur in kleinen Grenzen gehalten werden können.

a) Verdampfungsapparatur

Die Hochvakuumapparatur für die Kalium-Abtrennung ist in Abb. 1 gezeigt. Die einzelnen Bauabschnitte bestehen aus Edelstahl; sie sind unter Verwendung von Aluminium-Dichtungen²⁷ aneinandergeschweißt. Es wird eine Öldiffusionspumpe (Diff 120 der Firma Gerätebauanstalt Balzers) verwendet, welche mit einem Flachschieberhahn²⁸ vom Rezipienten abgetrennt werden kann.

Die Meteoritenprobe von einigen wenigen Gramm befindet sich in einem Tiegel aus Spektralkohle mit spektroskopisch nicht nachweisbarem Kaliumgehalt (Sorte RW I der Firma Ringsdorff-Werke G.m.b.H., Bad Godesberg-Mehlem). Dieser Tiegel befindet sich seinerseits in einem Fingertiegel aus Tantal, an welchem ein Flansch mit vier schmalen Bändern zum Aufhängen im Vakuumgehäuse angeschweißt ist (hergestellt von der Firma W. C. Heraeus Platin-Schmelze, Hanau). Parallel zur Tiegelachse sind 4 Heizbänder aus Wolfram gespannt, welche mit Al_2O_3 -Sinterkeramik-Stäben gegen das Gehäuse isoliert sind und sich im Betrieb auf einer Spannung von -1000 bis -3400 V befinden. Dadurch kann das Tiegelsystem durch Elektronenbeschuß sehr stark erhitzt werden; zur besseren Konzentration der emittierten Elektronen auf den Tantaltiegel trägt jede der vier äußeren Stützen für die Heizbänder eine Art Gitter (s. Abb. 1, rechts unten). Das Tiegelsystem kann ohne Meteoritenprobe mit Elektronenbeschußleistungen bis zu 1300 W (400 mA, 3300 V) beschossen werden, wobei mittels eines Pyrometers durch das Fenster am Boden der Apparatur eine Tiegel-Temperatur von über 2000 °C gemessen wird (ohne Fenster-Korrektur). Zum Schmelzen von Meteoriten-Proben genügt eine Elektronenbeschußleistung von etwa 250 W. Der Beschuß mit einer viel höheren Leistung als 250 W ist vor Eingabe der Meteoritenprobe jedoch notwendig, damit das leere Tiegelsystem mehrere Stunden lang bei sehr hoher Temperatur möglichst kaliumfrei geglüht werden kann.

Der Kalium-Kollektor ist ein isoliert von oben in die Apparatur eingehängter Platindraht von 0,4 mm Durchmesser, welcher vor dem Schmelzen der Meteoriten mit einem etwa eine Stunde lang fließenden Strom

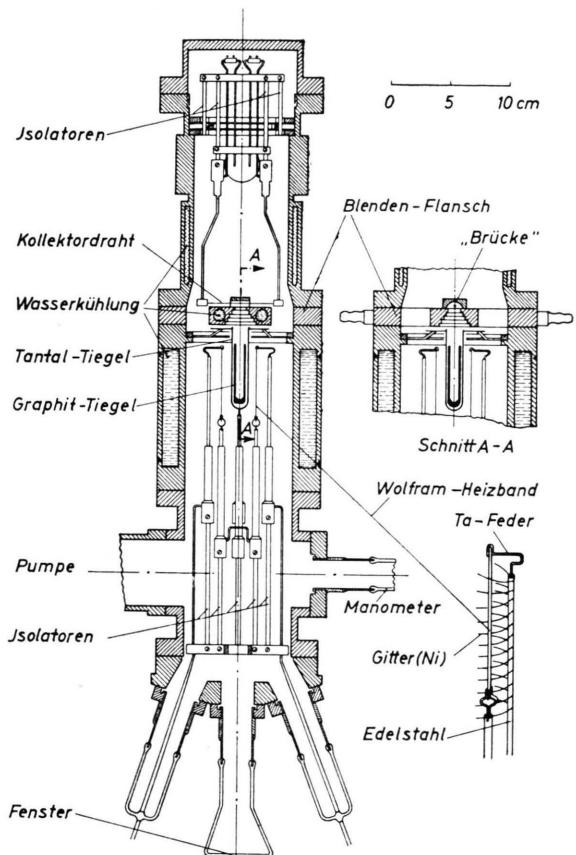


Abb. 1. Apparatur zur Kalium-Abtrennung aus Eisenmeteoriten.

von 9 A kaliumfrei geglüht wurde. Während des Schmelzens liegt eine Spannung von -4000 V an. Das hiervon ausgehende elektrische Feld greift genügend weit nach der Öffnung des Tantaltiegels durch, so daß relativ viele Kalium-Ionen auf den Draht gelenkt werden. Zwischen dem Verdampfungs- und dem Kollektor-Raum befindet sich ein wassergekühlter Blendeflansch, welcher außer vier größeren Durchgängen zum Evakuieren des oberen Apparaturteiles in der Mitte eine stufenweise gebohrte Blendeneöffnung hat; an ihrer Oberfläche schlägt sich ein großer Teil der aus dem Tiegel verdampfenden elektrisch neutralen Teilchen nieder. Ein anderer Teil des Neutralteilchenstromes kondensiert an der Unterseite der sogenannten Brücke, die auf dem Blendeflansch aufsitzt und zum Auswechseln des Kollektordrahtes leicht abgehoben werden kann; diese

²⁷ H. HINTENBERGER, Z. Naturforsch. **6a**, 459 [1951].

²⁸ H. EWALD u. H. HINTENBERGER, Methoden und Anwendungen der Massenspektroskopie, Verlag Chemie, Weinheim 1953.

Brücke sorgt für eine Potentialverteilung, welche die Sammlung der positiven Ionen auf dem Kollektordraht begünstigt.

b) Stromversorgung

Eine Erhitzung des Tiegelsystems durch Elektronenbeschuß erlaubt neben einer guten Konzentration der Wärme auf das Schmelzgut eine mit relativ geringen elektronischen Mitteln durchführbare feine Steuerung und Stabilisierung der zugeführten elektrischen Leistung. Die Anforderungen an die Güte der Stabilisierung der Elektronenemission sind hier jedoch nicht hoch: es muß hauptsächlich vermieden werden, daß die beim Schmelzen infolge der Entgasung des Meteoriten-Eisens auftretenden Druckschwankungen zu starken Instabilitäten des Elektronenbombardements führen²⁹. Dementsprechend wurde ein einfaches Gerät für die Lieferung und Steuerung einer stabilisierten und hohen Elektronenbeschuß-Leistung entwickelt (Abb. 2).

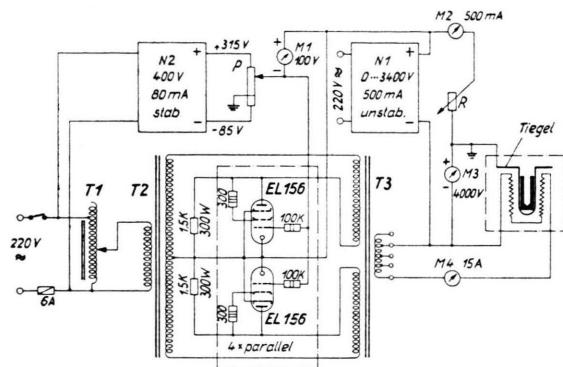


Abb. 2. Stromversorgung für die Elektronenbombardement-Erhitzung des Tiegels bis 1300 W. T 1: Regeltransformator 220/0...260 V, 2 kVA; T 2: 220/2-1000 V, 400 mA; T 3: 2-500 V getrennt/0-6-16-30-40 V, 640 VA, Prüfspannung sekundär 6 kV; P: Helipot, 15 Umdrehungen, 25 kΩ, 10 W; R: Widerstand zum Einstellen des Elektronenbombardement-Stromes, 100 kΩ...500 Ω, 250 W; M 1: Meßgerät für Gitterspannung an den EL 156, 100 V; M 2: Meßgerät für Elektronenbombardement-Strom, 500 mA; M 3: Meßgerät für Elektronenbombardement-Spannung, 4000 V; M 4: Meßgerät für Heizstrom, 15 A. Von den vier um den Tiegel angeordneten Heizbändern sind nur zwei eingezzeichnet.

Die Wolfram-Heizbänder werden über den Regeltransformator T 1, über T 2, dann teils über die insgesamt 8 als gesteuerte Gleichrichter wirkenden EL 156, teils über die dazu parallel geschalteten 1,5 kΩ-Widerstände und schließlich über den Transformator T 3 mit Strom versorgt. In einem genügend großen Bereich um den Arbeitspunkt wird der Heizstrom mittels der Steuer-gleichspannung an den EL 156 automatisch so geregelt, daß der einmal eingestellte Elektronenbombardementstrom konstant bleibt. Dazu fließt dieser von dem unstabilisierten Hochspannungsgerät N 1 gelieferte Strom

durch einen Widerstand R. Der Spannungsabfall an R, der in der Größe von 200 bis 300 V liegt, bestimmt zusammen mit der an P abgegriffenen, gegen Erde positiven Vergleichsspannung die Steuerspannung an den EL 156 und damit den von diesen Röhren durchgelassenen Heizstromanteil. Eine etwa durch Vakuumeflisse bedingte Änderung des Elektronenbombardementstromes wirkt sich so aus, daß der Heizstrom in entgegengesetzter Richtung geändert wird, womit die Änderung des Bombardementstromes weitgehend rückgängig gemacht wird.

Mit dem in weitem Bereich variablen Widerstand R kann jeder Elektronenemissionsstrom zwischen 1 und etwa 450 mA eingestellt werden, wobei lediglich mit T 1 die Primärspannung von T 2 so nachgestellt werden muß, daß die mit M 1 meßbare Gitterspannung der Röhren EL 156 negativ bleibt. Die Wolframbänder können auch unterhalb des Emissions-Temperaturbereiches geheizt werden, wenn am Potentiometer P eine negative Spannung abgegriffen wird.

Die für den Kollektordraht benötigte Hochspannung sowie der Heizstrom für diesen Draht werden gesonderten Versorgungsgeräten einfacher Art entnommen.

c) Prozedur

2 bis 6 g Meteorit wurde in mehreren kleineren Stücken von etwa 0,5 bis 2 g – in einem Fall (Treysa) in einem Stück von 4,28 g – zunächst durch Feilen von oberflächlichen groben Verunreinigungen befreit und sodann dreimal mit einer 1:1-Mischung von 6-n. HCl und 6-n. HNO₃ in einem Quarzgefäß geäzert. Nach gründlichem Waschen mit doppelt destilliertem Wasser, Aze-ton und Äther wurde die Probe mittels ausgeglühter Platinpinzetten in den Kohletiegel der Verdampfungsapparatur hineingelegt. Dazu mußten die drei oberen Flanschverbindungen der Abtrenn-Apparatur gelöst werden. Der Kohletiegel war zuvor in der evakuierten Apparatur mehrere Stunden lang bei einer Temperatur von 1800 bis über 2000 °C erhitzt worden; ebenso war der Kollektordraht zuvor eine Stunde lang mit 9 A (dicht unterhalb des Schmelzpunktes) geglüht worden.

Die Probe wurde in der Verdampfungsapparatur zunächst 30 Minuten lang bei einer Temperatur wenig unterhalb des Meteoriten-Schmelzpunktes erhitzt, wobei der Kollektordraht geerdet war. Dadurch wurde die Probe von den noch verbliebenen oberflächlichen Kaliumverunreinigungen weitgehend frei geglüht, ohne daß nennenswerte Mengen von Meteoriten-Kalium verloren gegangen sein können. Nach Abkühlen der Probe wurde der Kollektordraht erneut eine Stunde lang bei 9 A ge-glüht, wobei eine Spannung von +600 V angelegt war.

Erst nachdem auf diese Weise alle Möglichkeiten für eine Kaliumverunreinigung weitgehend beseitigt waren, wurde der Kollektor auf eine Spannung von -4000 V gelegt und die Probe geschmolzen. Da außer bei dem Meteoriten Treysa beim Schmelzen sehr viel Gase frei wurden, mußte sehr vorsichtig hochgeheizt werden, damit die Druckspitzen einen Wert von 10^{-4} mm Hg nicht wesentlich überschritten. Nachdem die Probe vollständig geschmolzen war, wurde die Schmelze 40 Minuten lang bei einer noch etwa 150 °C höheren Temperatur

²⁹ W. A. Rocco u. G. W. SEARS, Rev. Sci. Instruments 27, 1 [1956]. — D. ALLENDEN, J. Sci. Instruments 36, 66 [1959].

gehalten, wobei in der Apparatur Drucke zwischen etwa 2 und $6 \cdot 10^{-6}$ mm Hg bestanden. Nach Abschalten des Elektronenbombardements erfolgte ein schnelles Erstarren der Schmelze.

Nach vollständiger Abkühlung der Apparatur wurde sehr langsam geflutet, damit möglichst kein Staub mitgerissen würde, welcher auf den Kollektordraht gelangen und die Kalium-Probe verunreinigen könnte. Die Kollektordrahtanordnung wurde sodann aus der Apparatur herausgenommen. Mit Hilfe sehr hoch ausgeglühter Platinpinzetten und einer ausgeglühten Zange wurde das mittlere, mit Kalium beladene und auch mit einer dünnen, sichtbaren Eisenschicht überzogene Stück des Kollektordrahtes herausgeschnitten und sogleich in den Tiegel einer thermischen Massenspektrometer-Ionenquelle überführt. Es handelt sich dabei um eine thermische Tiegel-Ionenquelle für die Untersuchung von extrem kleinen Alkalimengen, deren Prinzip von HINTENBERGER und LANG³⁰ angegeben worden ist.

II. Bestimmung der relativen Isotopenhäufigkeiten

a) Ionenquelle

Die thermische Tiegel-Ionenquelle³⁰, die wir für die massenspektrometrische Isotopenhäufigkeits-Bestimmung benutzt haben, ist in ihrer jetzigen verbesserten Ausführungsform im Zusammenhang mit Experimenten zur quantitativen Bestimmung von extrem kleinen Alkalimengen bis herab zu 10^{-12} g ausführlich untersucht und beschrieben worden³¹.

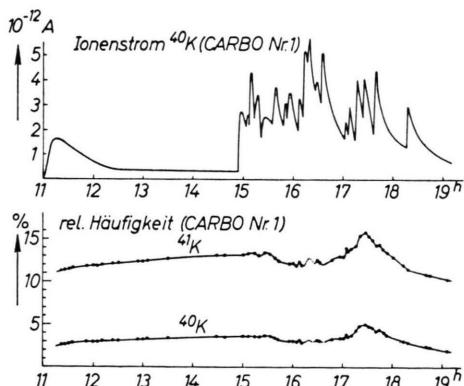


Abb. 3. Massenspektrometrische Untersuchung von Kalium aus dem Eisenmeteoriten Carbo.

Folgende zusätzliche Bemerkungen müssen hinsichtlich unserer Isotopenhäufigkeitsanalysen an sehr kleinen Kalium-Mengen gemacht werden:

³⁰ H. HINTENBERGER U. C. LANG, Z. Naturforschg. 11 a, 167 [1956].

³¹ H. VOSHAGE U. H. HINTENBERGER, Z. Naturforschg. 14 a, 216 [1959].

1. Die abgetrennte Kalium-Probe ist an dem im Ionenquellen-Tiegelchen befindlichen Kollektordraht nicht einheitlich stark gebunden, so daß sie auch nicht bei einer einzigen Temperatur vollständig ver-

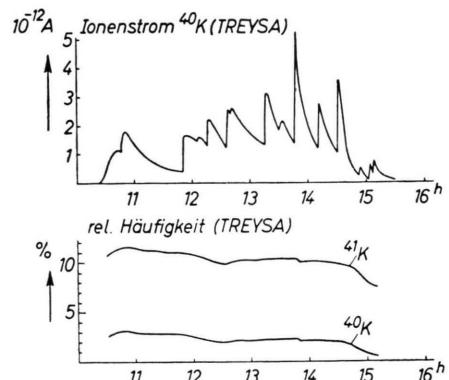


Abb. 4. Massenspektrometrische Untersuchung von Kalium aus dem Eisenmeteoriten Treysa.

dampft; die Temperatur muß vielmehr im Laufe eines jeden Versuches sehr stark erhöht werden, damit ein möglichst großer Anteil der Probe verdampft und für die Isotopenhäufigkeitsmessungen ausgenutzt werden kann. Da diese Temperaturerhöhungen aus praktischen Gründen stufenweise vorgenommen werden müssen, steigen die Ionenströme nach jeder Temperatursteigerung zunächst stark an, um bald wieder ziemlich schnell abzufallen (vgl. Abb. 3 und 4 dieser Arbeit sowie Abb. 5 a der Arbeit³¹). Hierdurch wird die Genauigkeit der Messungen etwas beeinträchtigt.

2. Die Emission der Ionenquelle an Kaliumionen, welche aus dem erhitzten Ionenquellenbaumaterial frei werden und die Emission von Kaliumionen aus dem etwa beim Fluten in das Spektrometer gelangenden Staub war auch durch sehr langes Ausheizen bei höchsten Temperaturen nicht zu beseitigen. Da während der Messung die Zeitabhängigkeit der Ionenströme von diesem Störkalium nicht mit der Zeitabhängigkeit der Verdampfung von Meteoritenkalium aus dem Kollektordrahtstück parallel ging, ergaben sich zeitlich variiierende Isotopenhäufigkeitsverhältnisse (vgl. Abb. 3 und 4 unten). Die während eines jeden Versuches gemessenen Maximalwerte der Verhältnisse $^{40}\text{K}/^{39}\text{K}$, $^{41}\text{K}/^{39}\text{K}$ und $^{40}\text{K}/^{41}\text{K}$ entsprechen dabei einer Kalium-Emission der Ionenquelle mit dem geringsten Anteil an Störkalium. Sie geben daher die Verhältnisse für Meteoritenkalium relativ am besten wieder.

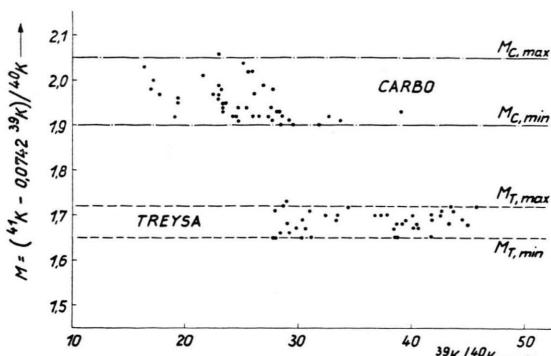


Abb. 5. Zur Bestimmung der Differenz der Strahlungsalter für die Meteoriten Carbo und Treysa.

3. Fehler durch andere Störlinien als die von Kaliumverunreinigungen sind wegen des sehr spezifischen Ionisierungsvermögens der Quelle ausgeschlossen. Eine genaue Analyse der zeitlichen Abhängigkeit der aufgenommenen Massenspektren bei den Massenzahlen 39, 40 und 41 zeigt, daß diese Abhängigkeit nur durch die Überlagerung zweier Kaliumsorten mit verschiedenen relativen Isotopenhäufigkeiten zustande kommen kann.

4. Eine wesentliche Herabsetzung der Ionisierungswahrscheinlichkeit für Kalium infolge einer Legierung der ionisierenden Platin-Oberfläche mit dem in die Quelle eingeschleppten Eisen kann möglicherweise als Erklärung für eine Beeinträchtigung der später durchgeföhrten Messungen herangezogen werden. Diese Möglichkeit wird weiter unten diskutiert.

5. Die Temperatur des Ionisators der Ionenquelle war bei diesen Versuchen höher als bei unseren früheren Versuchen³¹: der Ionisator wurde jetzt mit einem Elektronenstrom von 3,5 mA bei einer Beschleunigungsspannung von 900 V erhitzt (früher mit 2,5 mA).

b) Massenspektrometer

Die Messungen wurden mit einem 60°-Sektorfeld-Massenspektrometer mit 26 cm Bahnradius und Analysator-Spaltweiten von je 1 mm ausgeführt.

Der Ionennachweis erfolgte mit einer Maximalempfindlichkeit von $3 \cdot 10^{-15}$ A pro mm über einen einfachen Kollektor mit einem Ableitwiderstand von $10^{10} \Omega$ und einem Schwingkondensator-Meßverstärker (Frieske und Hoepfner FH 408), an welchen ein Galvanometer angeschlossen war.

³² H. WÄNKE u. H. HINTENBERGER, Z. Naturforsch. 13 a, 895 [1958].

III. Ergebnisse

Es wurden Proben der Eisenmeteorite Carbo, Treysa und Clark County gemessen, die sämtlich einen hohen Gehalt an kosmogenen Spallationsprodukten aufweisen³². Die Kalium-Bestimmungen von STOENNER und ZÄHRINGER²⁴ ließen erwarten, daß im Meteoriten Carbo besonders wenig normales Kalium enthalten ist. Wir haben deshalb mit der Untersuchung von Kalium aus Carbo begonnen und in der Tat eine hohe Anreicherung von ^{40}K und ^{41}K gefunden²².

Die Abb. 3 zeigt den zeitlichen Verlauf der massenspektrometrischen Meßergebnisse an dieser Kalium-Probe, die aus 3,45 g eines ziemlich zerklüfteten und rissigen Stückes des Meteoriten Carbo abgetrennt worden war. Im oberen Teil ist die Zeitabhängigkeit des Ionenstromes ^{40}K aufgetragen. Sie ist im einzelnen durch den zeitlichen Heizstromverlauf des Ionenquellen-Verdampfers gegeben: Von 11.00 Uhr an bis kurz vor 15.00 Uhr wurde der Verdampfer lediglich mit einem durch die Heizfäden W_2 (vgl. Abb. 2 der Arbeit³¹) fließenden Strom von etwa 6 A erhitzt, später wurde die Heizleistung durch Einschalten des Bombardements von 900 V-Elektronen erhöht und stufenweise gesteigert, bis sich nach Einschaltung von 50 mA Elektronen-Beschuß-Strom zur Zeit 18.15 Uhr deutlich der Verbrauch der Probe bemerkbar machte.

Die zeitliche Variation der Isotopenhäufigkeitsverteilung ist durch die unkontrollierbare Überlagerung der Spektren von Kalium aus dem Kollektordraht (im wesentlichen Kalium aus dem Meteoriten mit einem großen Anteil kosmogenen Kaliums) und von Kalium aus der Ionenquelle (Kalium irdischer Isotopenhäufigkeit) gegeben. Zur Zeit 17.20 Uhr wurden die höchsten Isotopenhäufigkeiten von ^{40}K mit 4,8% und von ^{41}K mit 15,7% gemessen; hier war offensichtlich der Ionenquellenanteil relativ am geringsten, so daß diese Werte die wahren Isotopenhäufigkeiten für das Kalium aus dem Meteoriten Carbo am besten wiedergeben. Sie sind in Tab. 1 eingetragen.

Als zweite Probe wurde ein rechteckiges Stück mit den Abmessungen $40 \times 6 \times 2 \text{ mm}^3$ (4,28 g) aus der Mitte einer aus dem Meteoriten Treysa herausgeschnittenen Platte der Kaliumabtrennung unterworfen. Den Verlauf der massenspektrometrischen Untersuchung zeigt Abb. 4. Es wurde auch hier eine starke Anreicherung an ^{40}K und ^{41}K gemessen. Daß in diesem Fall die höchsten Werte (Tab. 1) sehr

1	2	3	4			5	6
Nr.	Eisenmeteorit	Einwaage ² g	rel. Häufigkeit bei kleinstem Ionenquellenanteil in %			${}^{41}\text{K}_k, \text{min}$ (s. Anm. ⁴)	$M = \frac{{}^{41}\text{K}_a {}^{39}\text{K}}{{}^{40}\text{K}}$ (s. Abb. 5 u. Anm. ⁵)
1	Carbo Nr. 1	3,45	79,5	4,8	15,7	9,8	1,90 ... 2,05
2	Treysa	4,28	85,35	3,10	11,55	5,21	1,65 ... 1,72
3	Clark County	6,04	90,8	0,8	8,4	1,65	—
4	Carbo Nr. 2	2,61	89,6	1,3	9,1	2,4	—
	Gewöhnliches Kalium ¹	93,08	0,012	6,91	—	—	—

¹ A. O. NIER, Phys. Rev. 77, 789 [1950].² Gewicht vor dem Ätzen.³ ${}^{40}\text{K}$ ist praktisch vollständig kosmogen.⁴ Mindestanteil an kosmogenem ${}^{41}\text{K}$, unter der Annahme berechnet, ${}^{39}\text{K}$ sei vollständig gewöhnliches Kalium.⁵ Fehlergrenzen von M aus Abb. 5; $a = {}^{41}\text{K}_g / {}^{39}\text{K}_g = 0,0742$.

Tab. 1. Meßergebnisse.

bald nach Beginn der Messung festgestellt wurden, liegt vermutlich daran, daß die Ionenquelle vor Eingabe des mit Kalium beladenen Kollektordrahtes besser als bei dem ersten Versuch ausgeheizt war. Obgleich auf Grund der Edelgasergebnisse³² und der höheren Meteoriten-Einwaage ein höherer ${}^{40}\text{K}$ -Gehalt des Kollektordrahtes erwartet worden war, erhielten wir wesentlich weniger ${}^{40}\text{K}$ am Massenspektrometer-Auffänger als bei dem Versuch mit Carbo.

Die Vermutung, daß hierfür eine mit der Zahl der durchgeführten Versuche sich vermindernde Nachweisempfindlichkeit für das Meteoritenkalium verantwortlich sei, wurde durch die weiteren Experimente an Kalium aus dem Meteoriten Clark County und aus einer zweiten Probe des Meteoriten Carbo bestätigt. Die Kalium-Intensitäten waren sehr klein, so daß die Ionenquelle sehr schnell aufgeheizt werden mußte und die Proben bald verbraucht waren. Die Folge davon war, daß die Meßergebnisse ungenau und der Kaliumanteil aus der Ionenquelle relativ groß war. Die Meßwerte mit den höchsten Häufigkeiten an ${}^{40}\text{K}$ und ${}^{41}\text{K}$ sind in Tab. 1 eingetragen. Bei dem letzten Versuch (mit der zweiten Probe Carbo) wurde ein höherer relativer Gehalt an ${}^{40}\text{K}$ und ${}^{41}\text{K}$ gemessen als mit Clark County, obgleich gerade bei diesem Versuch infolge der extrem verringerten Nachweisempfindlichkeit nur kurze Zeit gemessen werden konnte und der relative Ionenquellenanteil an Kalium besonders groß war. Unter diesen Umständen bestätigt die Messung also wenigstens in halb-quantitativer Weise das Ergebnis der ersten Messung an Carbo.

Die Tatsache, daß die am Kollektor des Massenspektrometers nachweisbare Menge an Meteoritenkalium in sehr regelmäßiger Weise mit steigender

Versuchszahl stark abnahm, schließt offensichtlich aus, daß die Ursache dieser Abnahme im Kaliumgehalt der Proben selbst oder auch in der Abtrennung zu suchen ist. Bei der Abtrennung wird jedesmal ein neuer Graphittiegel und ein neuer Kollektordraht benutzt, außerdem wurde nach dem zweiten Versuch (Treysa) ein neuer Tantaltiegel eingebaut und nach dem dritten Versuch der inzwischen stark bedampfte Blendenflansch und die Brücke frisch poliert. Es wurde dagegen beobachtet, daß die Na^+ - und die K^+ -Emission der leeren Ionenquelle merklich kleiner geworden war. Wir vermuten daher, daß für K die Ionenausbeute der Quelle stark reduziert war, weil das in die Ionenquelle im Laufe der Versuche in Milligramm-Mengen eingeschleppte Eisen sich mit der Platinoberfläche im Inneren des Gehäuses legiert hat. Es ist denkbar, daß hierdurch die Ionenausbeute der Quelle für das Kalium aus der Probe vermindert wird, während die Eigenemission der Quelle an Kalium-Ionen nicht im gleichen Verhältnis geschwächt wird, weil sich der Kalium-Vorrat für diese Eigenemission teilweise außerhalb des Plattingehäuses befindet und die Ionisierung des Ionenquellen-Kaliums zum Teil an der heißen, unlegierten Außen-Oberfläche des Gehäuses erfolgt.

IV. Diskussion

a) Experimentelle Methode

Unsere Methode der Kaliumabtrennung erweist sich hinsichtlich der Vermeidung von Verunreinigungen der Proben mit terrestrischem Kalium den naßchemischen Methoden als überlegen. Zum Vergleich seien von HONDA³³ erhaltene Meßergebnisse

³³ M. HONDA, Private Mitteilung.

über die spezifische Radioaktivität von Kaliumproben angegeben, welche aus jeweils einigen Hunderten (170–1100) Gramm von drei heliumreichen Eisenmeteoriten (Grant, Williamstown und Odessa) auf naßchemischem Wege abgetrennt wurden: Es wurden Milligramm-Mengen von Kalium gefunden, was einem sehr hohen Kaliumgehalt der Eisenmeteorite von einigen 10^{-6} g/g entsprechen würde; ein Vergleich der spezifischen Aktivitäten dieser Proben mit der spezifischen Aktivität von zwei Proben irdischen Kaliums zeigt, daß das ^{40}K um den Faktor 2 häufiger war, während bei unseren Versuchen die Anreicherung 2 Größenordnungen beträgt. Der weitaus größte Teil des von HONDA gefundenen Kaliums stammte wahrscheinlich aus Verunreinigungen.

Bei unseren Messungen ist sehr wahrscheinlich die Kalium-Eigenemission der Ionenquelle die stärkste Verunreinigungsursache. Untersuchungen zur Entwicklung möglichst kaliumfreier Quellen und zur Reduzierung des Eisenniederschlages auf dem Kollektordraht sind gegenwärtig im Gange. Ob allerdings vollkommen kaliumfreie thermische Ionenquellen entwickelt werden können, ist sehr fraglich. Jedes Metall, das als Ionisatormaterial in Frage kommt, hat an Fehlstellen seiner Gitterstruktur Kalium in verhältnismäßig großer Konzentration eingebaut, welches erst bei sehr hohen Temperaturen infolge von Versetzungs-Wanderungen stoßweise frei wird³⁴. Es werden daher mit unserer Ionenquelle stark verschiedene Impulse von Kaliumionen beobachtet, die bei hohen Ionenquellentemperaturen bei den Massenzahlen 39 und 41 ein großes Rausch-zu-Signal-Verhältnis ergeben.

b) Kosmogenes Kalium

Aus zwei Gründen erhalten wir aus den Meßergebnissen in Tab. 1, Spalte 4, nur Minimalwerte für die relativen Anteile an kosmogenem Meteoritenkalium: erstens ist der Anteil an Kalium-Verunreinigungen unbekannt, zweitens ist unbekannt, welcher Anteil an ^{39}K aus dem Meteoriten kosmogen ist. Bei der Berechnung des in der Spalte 5 der Tab. 1 eingetragenen Mindestanteiles an kosmogenem ^{41}K wurde angenommen, es gäbe bei ^{39}K keinen kosmogenen Anteil und die Isotopenzusammensetzung des gewöhnlichen Meteoritenkaliums sei dieselbe wie die von irdischem Kalium (Zeile 5 der Tab. 1).

Die in Tab. 1. angegebenen Prozentzahlen für die kosmogenen Anteile an Kalium erweisen sich für die verschiedenen Meteorite keineswegs den absoluten Konzentrationen an kosmogenen Edelgasen und an kosmogenem ^{45}Sc proportional. Sie sagen daher nichts über das zeitliche Integral der Einwirkung der kosmischen Strahlung auf die Meteorite aus. Dieses Ergebnis bestätigt – wenigstens qualitativ – die Beobachtung²⁴, daß das gewöhnliche Kalium in Eisenmeteoriten ungleichmäßig verteilt ist. Aus diesem Grund ist auch eine Übereinstimmung der Meßergebnisse für die beiden Proben des Meteoriten Carbo nicht zu erwarten. Es erweist sich als notwendig, neben der Isotopenhäufigkeits-Bestimmung an derselben Probe eine quantitative Kalium-Bestimmung durchzuführen.

An einer Probe von dem Eisenmeteoriten Carbo haben STOENNER und ZÄHRINGER²⁴ mittels Neutronenaktivierungsanalyse die Konzentration von ^{41}K bestimmt und daraus unter der Annahme einer normalen Isotopenhäufigkeitsverteilung die Kaliumkonzentration berechnet. Man kann aus den Angaben dieser Autoren zurückrechnen, daß sie für ^{41}K eine Konzentration von $2,15 \cdot 10^{-9}$ g $^{41}\text{K}/\text{g}$ gefunden haben. Wenn wir versuchsweise annehmen, die gefundene Konzentration von ^{41}K gelte ungefähr auch für die von uns untersuchte Probe und wenn wir weiter voraussetzen, unser Ergebnis in der ersten Zeile der Tab. 1 für die Isotopenhäufigkeitsverteilung von Kalium in Carbo sei durch irdische Kalium-Verunreinigungen nicht allzu sehr verfälscht, so ergeben sich für ^{40}K $0,66 \cdot 10^{-9}$ g/g und für ^{41}K $1,35 \cdot 10^{-9}$ g/g als Mindestwerte für die kosmogenen Kaliumgehalte in Carbo.

^3He	^4He	^{20}Ne	^{21}Ne	^{22}Ne	^{36}A	^{38}A	^{40}K	^{41}K	^{45}Sc
100	345	1,2	1,2	1,2	4,0	6,7	7,8	15,5	20

Tab. 2. Relative Häufigkeiten der stabilen Reaktionsprodukte der kosmischen Strahlung im Meteoriten Carbo. Normierung $^3\text{He}=100$. Alle Werte außer für K nach einer Zusammenstellung von WÄNKE⁵. Für Ne wurde die Isotopenhäufigkeitsbestimmung durch WÄNKE und HINTENBERGER³² berücksichtigt. K-Werte unter Benutzung der quantitativen Kalium-Bestimmung durch STOENNER und ZÄHRINGER²⁴.

Tab. 2 zeigt einen Vergleich dieser Konzentrationen mit den von WÄNKE⁵ für Carbo zusammengestellten Konzentrationen aller anderen bisher gefundenen stabilen Reaktionsprodukte der kosmischen Strahlung, wobei die ^3He -Menge gleich 100 gesetzt

³⁴ S. DATZ, Private Mitteilung.

wurde. Obgleich die oben angeführten Voraussetzungen für diesen Vergleich (Homogenität der Kaliumkonzentration und Vernachlässigbarkeit der irdischen Kaliumverunreinigung) kaum sehr gut begründet werden können, fügen sich die Kaliumwerte gut in das Bild der durch die Höhenstrahlung ausgelösten Kernverdampfungsprozesse ein, so daß die für die kosmogenen Kaliumkonzentrationen angegebenen Zahlenwerte nicht sehr falsch sein dürften. Ein Anstieg der Spallationsausbeute nach höheren Massenzahlen hin ist in diesem Bereich auch schon in Bestrahlungsexperimenten gefunden worden¹⁰. Der im Verhältnis zu dem Wert für ^{41}K niedrige Wert für ^{40}K ist in erster Linie dadurch bedingt, daß ^{40}K zwei stabile Isobare hat, die diesen Kern abschirmen, während alle kosmogenen Kerne der Masse 41 zum ^{41}K führen.

Die ungefähre Kenntnis der Konzentration des praktisch rein kosmogenen ^{40}K im Eisenmeteorit Carbo erlaubt eine Abschätzung der Ausbeute unserer Kaliumabtrennung: Aus der Registrierung des Ionenstroms bei der Masse 40 während der gesamten Versuchsdauer (vgl. Abb. 3), ergibt sich, daß eine Ionenladung von $4,6 \cdot 10^{-8} \text{ A sec}$ und damit eine Substanzmenge von $1,9 \cdot 10^{-11} \text{ g}$ ^{40}K den Aufänger des Massenspektrometers erreicht hätte, wenn die Masse 40 dauernd eingestellt gewesen wäre. Die totale Ionenausbeute des Massenspektrometers für Kalium war von früheren Versuchen her ungefähr bekannt und betrug etwa 7,5%; sie kann bei diesem ersten Versuch noch nicht allzusehr durch das in die Ionenquelle eingeschleppte Eisen reduziert gewesen sein. Die kosmogene ^{40}K -Menge, welche mit dem Kollektordraht in die Ionenquelle eingeführt worden war, beträgt also mindestens $1,9 \cdot 10^{-11} \text{ g}/0,075 = 2,5 \cdot 10^{-10} \text{ g}$ (mindestens, da die Verdampfung in der Ionenquelle nicht vollständig war). Dieses entspricht einer Menge von mindestens $7,3 \cdot 10^{-11} \text{ g}$ ^{40}K , die pro Gramm Meteoriteisen abgetrennt worden war (Probengröße 3,45 g Meteorit). Vergleicht man diese Zahl mit der aus der Messung von STOENNER und ZÄHRINGER und unserem Ergebnis folgenden Konzentration von $0,66 \cdot 10^{-9} \text{ g}$ ^{40}K , so sieht man, daß die Ausbeute unserer K-Abtrennung aus dem Meteoriten Carbo etwa 10% betrug.

c) Strahlungsalter

Die Identifizierung und Messung eines stabilen (^{41}K) und eines langlebigen radioaktiven (^{40}K ; $T_{1/2} = 1,28 \cdot 10^9 \text{ a}$) kosmogenen Kaliumisotops in

verschiedenen Eisenmeteoriten ergibt einige Informationen über Unterschiede der sogenannten Strahlungsalter dieser Meteorite.

Unter einem solchen Strahlungsalter versteht man im Prinzip die Zeitdauer, während welcher der Meteorit der kosmischen Strahlung im interplanetarischen Raum ausgesetzt war und während welcher sich die kosmogenen Reaktionsprodukte im Meteoritenmaterial angesammelt haben^{8, 12–16}. Der Beginn dieser Zeitspanne kann durch die Entstehung des Meteoriten in seiner präatmosphärischen Größe und Form etwa infolge des Zerbrechens eines wesentlich größeren interplanetarischen Körpers definiert werden¹⁵. Das Ende dieser Zeitspanne ist durch den Fall des Meteoriten auf die Erde gegeben; da dieser Zeitpunkt vergleichsweise sehr spät eingetreten ist – alle bekannten großen Eisenmeteoriten sind in erdgeschichtlich sehr jungen Formationen gefunden worden³⁵ –, hat die fragliche Zeitspanne praktisch den Charakter eines Alters.

Da durch die Bestimmung von stabilen kosmogenen Reaktionsprodukten nur Aussagen über das zeitliche Integral der Strahlungseinwirkung am Ort der Probe möglich werden, handelt es sich bei den hierdurch meßbaren Strahlungsaltern um Modellalter, welche weder den möglicherweise eingetretenen zeitlichen Schwankungen der kosmischen Strahlung noch den möglicherweise eingetretenen Änderungen von Form und Größe der Meteorite während ihres Fluges im interplanetarischen Raum Rechnung tragen. Erst eine Vielzahl von Messungen an stabilen und radioaktiven kosmogenen Kernen verschiedener Halbwertszeiten kann ein detaillierteres Bild der präatmosphärischen Geschichte von Eisenmeteoriten geben. Es ist deshalb sinnvoll, solche modellmäßigen Strahlungsalter zu bestimmen, damit durch den Vergleich der mit verschiedenen Methoden erhaltenen Ergebnisse die Gültigkeit der jeweils zugrunde gelegten Modelle und der verschiedenen Voraussetzungen beurteilt werden kann.

Aus der Kenntnis des Verhältnisses $^{41}\text{K}_k/^{40}\text{K}_k$ von kosmogenem ^{41}K zu kosmogenem ^{40}K ergäbe sich die Möglichkeit, ein solches Strahlungsalter für die Eisenmeteorite zu bestimmen, wenn das Produktionsverhältnis P_{41}/P_{40} für die beiden Isotope bekannt wäre. Es gilt die Beziehung

$$\frac{^{41}\text{K}_k}{^{40}\text{K}_k} = \frac{P_{41}}{P_{40}} \cdot \frac{\lambda_{40} T}{1 - e^{-\lambda_{40} T}} = \frac{P_{41}}{P_{40}} F(T) \quad (1)$$

³⁵ F. A. PANETH, *Vistas in Astronomy* (Ed. A. Beer), Pergamon Press, London u. New York, 1956, S. 1681.

für das Anwachsen des Verhältnisses mit der Bestrahlungsdauer des Meteoriten; λ_{40} ist die Zerfallskonstante von ^{40}K . Solange das Produktionsverhältnis für die beiden Kaliumisotope jedoch nicht bekannt ist, erlauben unsere Messungen nur Aussagen über Unterschiede dieser Strahlungsalter. Bei diesem Vergleich muß wiederum eine Voraussetzung gemacht werden, die zwar wahrscheinlich gut erfüllt ist, deren Zutreffen in der hier geforderten Genauigkeit jedoch durch weitere Messungen geprüft werden müßte: Es handelt sich um die Annahme, daß die Produktionsverhältnisse P_{41}/P_{40} und P_{39}/P_{40} für verschiedene Eisenmeteorite gut übereinstimmen und keine Tiefenabhängigkeit zeigen sollten.

Die Abschätzung der Differenz von Strahlungsaltern erfolgt nur für die Meteorite Carbo und Treysa: nur für die beiden zuerst durchgeführten Messungen Nr. 1 und Nr. 2 der Tab. 1 reicht die Meßgenauigkeit aus. Für die Berechnung von $^{41}\text{K}_k/^{40}\text{K}_k$ kann nicht das Verhältnis der Werte aus den Spalten 5 und 4 der Tab. 1 genommen werden, sondern es muß berücksichtigt werden, daß dieses Verhältnis noch von dem unbekannten Verhältnis P_{39}/P_{41} abhängt. Wir zerlegen daher jedes Spektrum in einen kosmogenen (Index k) und einen gewöhnlichen (Index g) Anteil

$$\begin{aligned} {}^{39}\text{K} &= {}^{39}\text{K}_k + {}^{39}\text{K}_g, \\ {}^{40}\text{K} &= {}^{40}\text{K}_k + {}^{40}\text{K}_g, \\ {}^{41}\text{K} &= {}^{41}\text{K}_k + {}^{41}\text{K}_g, \end{aligned} \quad (2)$$

wobei wir den gewöhnlichen Anteil an ^{40}K vernachlässigen dürfen. In den gewöhnlichen Anteilen ${}^{41}\text{K}_g$ und ${}^{39}\text{K}_g$ ist außer dem gewöhnlichen Meteoriten-Kalium das Kalium aus Verunreinigungen und aus dem Ionenquellen-Baumaterial enthalten; es wird angenommen, die Isotopenzusammensetzung des gewöhnlichen meteoritischen und des gewöhnlichen irdischen Kaliums sei gleich und es gelte

$${}^{41}\text{K}_g = a {}^{39}\text{K}_g \quad \text{mit } a = 6,91/93,08$$

(vgl. 5. Zeile der Tab. 1). Mit ${}^{39}\text{K}_k/{}^{41}\text{K}_k = P_{39}/P_{41}$ erhält man für jeden Meteoriten aus (2) unter Berücksichtigung von (1)

$$\frac{{}^{41}\text{K}_k}{{}^{40}\text{K}_k} \left(1 - a \frac{P_{39}}{P_{41}} \right) = \frac{P_{41}}{P_{40}} F(T) \left(1 - a \frac{P_{39}}{P_{41}} \right) = \frac{{}^{41}\text{K} - a {}^{39}\text{K}}{{}^{40}\text{K}}. \quad (3)$$

Daraus folgen relative Differenzen dieser Ausdrücke für die Meteorite Carbo (Index C) und Treysa (Index T) der Form

$$\frac{F(T_C) - F(T_T)}{F(T_T)} = \frac{\left(\frac{{}^{41}\text{K} - a {}^{39}\text{K}}{{}^{40}\text{K}} \right)_C - \left(\frac{{}^{41}\text{K} - a {}^{39}\text{K}}{{}^{40}\text{K}} \right)_T}{\left(\frac{{}^{41}\text{K} - a {}^{39}\text{K}}{{}^{40}\text{K}} \right)_T}, \quad (4)$$

weil die Produktionsverhältnisse voraussetzungsgemäß als konstant angesehen werden sollten.

Man kann sich nun leicht überlegen, daß die infolge variierender Ionenquellenanteile verschiedenen Meßwerte für die Verhältnisse ${}^{41}\text{K}/{}^{40}\text{K}$ und ${}^{39}\text{K}/{}^{40}\text{K}$ für jeden Meteoriten in einem linearen Zusammenhang stehen müssen und daß daraus folgt, daß die in Gl. (4) vorkommenden Größen

$$M = \frac{{}^{41}\text{K} - a {}^{39}\text{K}}{{}^{40}\text{K}}$$

unabhängig vom Ionenquellenanteil und somit charakteristische Größen für jeden Meteoriten sind. In Abb. 5 sind die Meßwerte M für Carbo und Treysa in Abhängigkeit von ${}^{39}\text{K}/{}^{40}\text{K}$ – also bei variierendem Ionenquellenanteil – aufgetragen, in Spalte 6 der Tab. 1 sind die äußeren Fehlergrenzen für diese Werte eingetragen. Indem wir die relativ große Streuung der Meßwerte berücksichtigen, formen wir unter Benutzung von ohne weiteres einzusehenden Abkürzungen (vgl. Abb. 5) die Gl. (4) zu einer Abschätzung um. Es ergibt sich

$$\frac{M_{C,\min} - M_{T,\max}}{M_{T,\max}} < \frac{F(T_C) - F(T_T)}{F(T_T)} < \frac{M_{C,\max} - M_{T,\min}}{M_{T,\min}} \quad (5)$$

und nach Einsetzen der Zahlen aus Spalte 6 der Tab. 1

$$0,105 < \frac{F(T_C) - F(T_T)}{F(T_T)} < 0,242. \quad (5\text{ a})$$

Mit $0 < T_T < 4 \cdot 10^9 \text{ a}$ erhält man für die Differenz der Strahlungsalter von Carbo und Treysa

$$350 \cdot 10^6 \text{ a} < T_C - T_T < 1250 \cdot 10^6 \text{ a}. \quad (6)$$

Dieses Ergebnis besagt im Sinne der zugrunde gelegten Modellvorstellung, daß relativ große Unterschiede in den Strahlungsaltern der Eisenmeteorite bestehen. Überraschend ist, daß sich für den Meteoriten Treysa mit dem höheren Gehalt an kosmogenen Edelgasen³² ein kleineres Strahlungsalter ergibt als für den Meteoriten Carbo. Dieser Sachverhalt könnte beispielsweise durch die Annahme erklärt werden, daß die Probe aus dem Meteoriten Treysa verhältnismäßig kurze Zeit einer intensiven Strahlung, die Probe aus dem Meteoriten Carbo eine lange Zeit einer weniger starken, eventuell durch Abschirmung der umgebenden Materie

geschwächten Strahlung ausgesetzt war. In der Probe des Meteoriten Carbo kommt daher der radioaktive Zerfall des ^{40}K stärker zur Auswirkung.

Ferner erweisen sich die Strahlungsalter dieser Eisenmeteorite mit wenigstens mehreren hundert Millionen Jahren – in Übereinstimmung mit anderen Meßergebnissen bzw. Abschätzungen^{8, 12, 14, 16} – als entschieden größer als die Strahlungsalter für die Mehrzahl der bisher untersuchten Steinmeteorite, für die bis auf einen Fall¹³ Werte von weit weniger als 100 Millionen Jahren gefunden werden^{15, 36}.

³⁶ F. BEGEMANN, P. EBERHARDT u. D. C. HESS, Z. Naturforschg. **14 a**, 503 [1959].

d) Zur Frage eines langlebigen Isomers ^{38}K

Bei dem Kalium aus der ersten Probe des Meteoriten Carbo und aus der Probe von Treysa haben wir vergeblich nach einem evtl. vorhandenen kosmogen entstandenen langlebigen Isomer $^{38}\text{K}_k^*$ gesucht²². Die Ausschließungsgrenze ist in beiden Fällen $^{38}\text{K}_k^* : {}^{40}\text{K}_k < 3 \cdot 10^{-3}$.

Wir möchten der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Überlassung von Apparaturen bestens danken. Herrn Dr. H. WÄNKE danken wir für die Überlassung der Meteoriten-Proben, außerdem ihm und Herrn Dr. F. BEGEMANN für wertvolle Diskussionen.

NOTIZEN

Phononen-Relaxationszeit und magnetische Thermokraftänderung von Halbleitern

Von J. APPEL

Aus der Osram-Studiengesellschaft Augsburg

(Z. Naturforschg. **14 a**, 838–840 [1959]; eingegangen am 2. Juni 1959)

HERRING¹ hat in einer Diskussionsbemerkung zu einer Arbeit² über die thermomagnetischen Effekte von isotropen Halbleitern darauf hingewiesen, daß ein Vergleich mit der Erfahrung (p-Germanium) nur mit Vorbehalt möglich ist, weil eine *mittlere*, nur von der Temperatur T abhängige Relaxationszeit τ und damit eine mittlere freie Weglänge $u_0 \tau$ für die Phononen-Wechselwirkung zugrunde gelegt worden ist. Dieser Einwand ist natürlich berechtigt. Bis jetzt ist in allen Arbeiten über die elektrischen Transporterscheinungen von Halbleitern und Metallen mit einer mittleren Relaxationszeit für die Phononen-Wechselwirkung gerechnet worden. Alle auf diese Weise gefundenen Ergebnisse können daher nur qualitative Gültigkeit beanspruchen.

Die einschneidende Voraussetzung über die Relaxationszeit der Phononen wird nahegelegt, weil die Definition einer Relaxationszeit τ in Abhängigkeit vom Wellenvektor q und von der Polarisation s gemäß

$$\frac{\partial N(q, s)}{\partial t} \Big|_{\text{Ph - Ph}} = - \frac{N(q, s) - N_0(q, s)}{\tau(q, s)} \quad (1)$$

im allgemeinen Fall nicht möglich ist. Das hat folgenden Grund:

a) Die zeitliche Änderung der Verteilungsfunktionen $N(q, s)$ [= mittlere Anzahl von Phononen $\hbar \omega(q, s)$] hängt in komplizierter Weise von den Besetzungszahlen vieler anderer „Zustände“ $\hbar \omega(q', s')$ ab.

¹ Diskussionsbemerkung von C. HERRING, J. Phys. Chem. Solids **8**, 362 [1959].

² J. APPEL, J. Phys. Chem. Solids **8**, 353 [1959]; Z. Naturforschg. **13 a**, 386 [1958].

b) Auch im Prinzip ist es allgemein nicht möglich, eine Relaxationszeit $\tau(q, s)$ zu definieren. Notwendige Voraussetzung dazu wäre, daß der Einfluß des von außen an den Kristall gelegten Temperaturgefälles in den drei Störfunktionen $N(q, s) - N_0(q, s)$ durch einen gemeinsamen Faktor zum Ausdruck käme, der nur von $| \text{grad } T |$ abhängt. Dieses ist bei bekannten, einfachen Ansätzen für die drei Störfunktionen nicht der Fall³.

Es gibt eine Ausnahme, die für uns wesentlich ist. In dem Bereich tiefer Temperaturen, in welchem vornehmlich die langen Gitterwellen angeregt sind, läßt sich die Einführung einer Relaxationszeit für einen gewissen q -Bereich, $q < q_1$, rechtfertigen. Bei tiefen Temperaturen wechselwirken die Phononen mit kleinen Ausbreitungsvektoren q bei Dreiphonen-Stoßprozessen vornehmlich mit solchen Phononen, für die q' groß und die entsprechende „Relaxationszeit“ sehr klein ist^{3, 4}. Daher ist es möglich, in den drei „BOLTZMANN-Gleichungen“ für $N(q, s=1, 2, 3)$ die zeitliche Änderung von N infolge von Stoßprozessen in der Form (1) zu schreiben. Ist dadurch die Relaxationszeit der Phononen in einem hinreichend großen q -Bereich, der auf Grund von Energie- und Impulssatz für Stoßprozesse Elektronen–Phononen vorgegeben ist, bekannt, so kann man in reinen, nichtentarteten Halbleitern ohne die insbesondere bei Metallen übliche Voraussetzung $\tau = \tau(T)$ die elektrischen Transportgrößen mit einer sinnvoll definierten Phononen-Relaxationszeit $\tau(q, s)$ berechnen.

HERRING⁴ hat mit einer geometrischen Betrachtung über die einem q_0 -Vektor auf Grund von Energie- und Impulssatz ($q_0 = q_1 + q_2$) für Dreiphonen-Stoßprozesse zugeordneten im q -Raum Relaxationszeiten für longitudinale und transversale Phononen in elastisch isotropen und anisotropen Kristallen von kubischer Symmetrie berechnet. Er findet die allgemeine Beziehung

³ A. LEIBFRIED, Hand. d. Physik VII, Springer-Verlag, Berlin 1955.

⁴ C. HERRING, Halbleiter und Phosphore, Verlag Vieweg, Braunschweig 1958; Phys. Rev. **95**, 954 [1954].