

die chemische Zusammensetzung, bis auf die Anwesenheit der Be¹⁰- und Al²⁶-Aktivitäten. Das Fehlen von nur teilweise geschmolzenem Material wurde bisher als Mangel dieser Hypothese angesehen. Da DARWIN-Glas vermutlich solches darstellt, sollte man diesem Argument kein großes Gewicht beimessen. Bei älteren Funden kann es sicher auch leicht übersehen werden.

b) Als weitere Möglichkeit käme ein Einschlag auf dem Mond in Frage. Gegen diese Theorie sprechen die relativ kleinen Streugebiete, da durch die Gravitation der Sonne ein Schwarm praktisch über die ganze Erde zerstreut werden sollte.

VARSAVSKY²² hat jedoch berechnet, daß unter geeigneten Bedingungen die beobachtete Verteilung z. B. in Australien durch einen Mondeinschlag zu verstehen sei. Da nach der vorliegenden Arbeit das Streugebiet von Australien um ein vielfaches größer ist, liegen die Verhältnisse in dynamischer Hinsicht noch günstiger. Im Gesamten gesehen, ist die Entstehung durch einen Einschlag auf der Erde jedoch wahrscheinlicher.

Die Al²⁶- und Be¹⁰-Aktivitäten lassen sich allerdings so auch schwer verstehen, da nur einige Meter der Oberflächenmaterie des Mondes der kosmischen Strahlung ausgesetzt sind.

c) Falls sich die besagten Aktivitäten weiterhin in derselben Größenordnung bestätigen, bleibt die Möglichkeit, daß Tektite als Reste eines aufgelösten Kometen auf die Erde gelangten¹⁶, die z. B. in Sonnen Nähe geschmolzen wurden. Gelegentlich müßte jedoch auch Materie ankommen, die verschieden stark oder gar nicht geschmolzen wurde. Die ähnliche chemische Zusammensetzung der verschiedenen Funde wäre dabei auch sehr seltsam. Auch müßte man Tektite finden, die ein größeres Alter besitzen als die Formation, in der sie liegen, da der Zeitabstand zwischen Schmelzen und Niederfallen auf die Erde offenbar kleiner als 100 000 Jahre ist *.

Den Herren Prof. ADAMS, Prof. FRONDEL, Dr. B. MASON, Prof. ORCELL und Prof. RAMDOHR möchten wir für die Überlassung der Proben danken sowie Herrn Dr. LEUTNER, analytisches Laboratorium der BASF Ludwigshafen, für die Durchführung der K-Bestimmungen.

die Be¹⁰- und Al²⁶-Aktivitäten in Tektiten bezweifelt. Dies erhärtet die oben ausgesprochene Vermutung, daß Tektite aus irdischem Material entstanden sind.

Die Bestimmung von Rhenium und Osmium in Eisenmeteoriten durch Neutronenaktivierung

Von W. HERR, W. HOFFMEISTER und J. LANGHOFF

Aus dem Max-Planck-Institut für Chemie (Otto-Hahn-Institut), Mainz
(Z. Naturforschg. 15 a, 99—102 [1960]; eingegangen am 15. Dezember 1959)

Die Spurenelemente Rhenium und Osmium wurden in 10 Eisenmeteoriten durch Neutronenaktivierung bestimmt. Die Verteilung beider Elemente erwies sich als weitgehend homogen in den einzelnen Meteoriten. — Während die Osmium-Konzentrationen 1—3 ppm betrugen, lagen die Gehalte des natürlichen β -Strahlers Rhenium nur in der Größenordnung von 0,2 ppm. Eine Abweichung dieser Werte um ca. 2 Zehnerpotenzen wurde beim Meteoriten Sichote-Alin festgestellt. Die durchschnittliche Häufigkeit der Elemente Re und Os in Eisenmeteoriten ergab sich für Rhenium zu 0,071 pro 10⁶ Fe-Atome und für Osmium zu 0,64 pro 10⁶ Fe-Atome.

Die Häufigkeiten der Rhenium- und Osmium-Isootope in Meteoriten sind deshalb interessant, weil sie Schlüsse über die kosmischen Häufigkeiten dieser Elemente zulassen und weil ¹⁸⁷Os das Folgeprodukt des natürlichen β -Strahlers ¹⁸⁷Re ist^{1, 2}.

Da sich Datierungen von Re-haltigen Mineralien (z. B. von Molybdänglanzen) nach der Re/Os-Methode durchführen lassen^{3, 4} und auch kürzlich beträchtliche Unterschiede in der Isotopenzusammensetzung von irdischem und kosmischem Osmium be-

¹ H. HINTERBERGER, W. HERR u. H. VOSHAGE, Phys. Rev. 95, 1690 [1954].

² W. HERR, H. HINTERBERGER u. H. VOSHAGE, Phys. Rev. 95, 1691 [1954].

³ W. HERR u. E. MERZ, Z. Naturforschg. 10 a, 613 [1955].

⁴ W. HERR u. E. MERZ, Z. Naturforschg. 13 a, 231 [1958].



obachtet werden konnten^{5, 6}, war eine sichere Bestimmung der beiden Elemente sehr erwünscht.

Eine der empfindlichsten und zuverlässigen Methoden des Nachweises von Spuren ist heute die Neutronen-Aktivierungsanalyse. Die Vorteile dieser Methode sind aus der zusammenfassenden Literatur ersichtlich⁷⁻¹⁰.

Auf diesem Wege können Re und Os noch in Konzentrationen von $< 10^{-10}$ g/g sicher erfaßt werden. Normale analytische Methoden sind hierzu kaum in der Lage. Während für das Element Rhenium in Eisenmeteoriten bereits einige neuere Bestimmungen vorlagen^{11, 12}, beruhten alle bisher vorhandenen Literaturangaben über die Osmium-Gehalte im wesentlichen auf den im Anfang der 30er Jahre durchgeföhrten spektroskopischen Analysen von I. und W. NODDACK sowie auf Untersuchungen von V. M. GOLDSCHMIDT. Eine Überprüfung erschien daher besonders angebracht.

Durchführung der Analysen

Die Eisenmeteorite wurden als Späne und auch in Form kompakter Stücke in Mengen von 1–2 g im Harwell-Reaktor BEPO bei einem Neutronenfluß von $10^{12} \text{ N/cm}^2 \text{ sec}$ 3 Tage lang bestrahlt. Es wurden stets beide Elemente in derselben Probe bestimmt. Bei der hohen Nachweisempfindlichkeit für Re war es nötig, besondere Vorsichtsmaßnahmen zu ergreifen, um eine mögliche, oberflächliche Verunreinigung beim Herrichten der Proben zu vermeiden. Die Meteorite wurden in einem von Chemikalien (speziell Rhenium) freien Raum aufbewahrt und dort zur Bestrahlung hergerichtet, d. h. mechanisch gesäubert und in Al-Folie verpackt.

Nach der Reaktor-Bestrahlung wurden die Späne in HNO_3 abgeätzt, gewogen (Gewichtsverlust von ca. 5%) und in 30 ml 30-proz. H_2SO_4 , der vorher K_2OsCl_6 und KReO_4 als Träger in geeigneten Mengen zugefügt worden waren, gelöst. Der Lösevorgang dauerte auf dem Wasserbad ca. 2 Stunden. Nach Zugabe von 5 ml 10-proz. CrO_3 -Lösung wurde das Os als OsO_4 abdestilliert (Dauer 10 Min.) und in 6-n. HCl und Thioharnstoff aufgefangen (siehe Abb. 1).

Wie in Tracer-Versuchen festgestellt wurde, gehen bei dieser Destillation nur weniger als 0,1% des vorhandenen Rheniums in das Destillat über. Der nicht zu weit abdestillierte Rückstand enthält dann praktisch das gesamte Rhenium. Das Osmium, welches als rotgefärberter Thioharnstoffkomplex im Destillat vorliegt, wird in einer zweiten Apparatur im Destillationskölbchen konzentriert und danach mit ca. 40-proz. H_2SO_4 und CrO_3 zur Zer-

störung des Thioharnstoffkomplexes erneut destilliert und nun in 6-n. HCl, die SO_2 enthält, aufgefangen. Aus dieser Lösung kann nunmehr das Osmium allein durch Kochen (unter Luftdurchsaugen) vom Ru und anderen evtl. störenden Spurelementen befreit und radiochemisch rein abgetrennt werden. Als Vorlage diente auch in diesem Falle wieder Thioharnstoff gelöst in 6-n. HCl. Nach halbstündigem Erwärmen auf dem Wasserbad ist die Rotfärbung des Komplexes konstant. Die chemische Ausbeute an Osmium, die durchschnittlich 60–70% be-

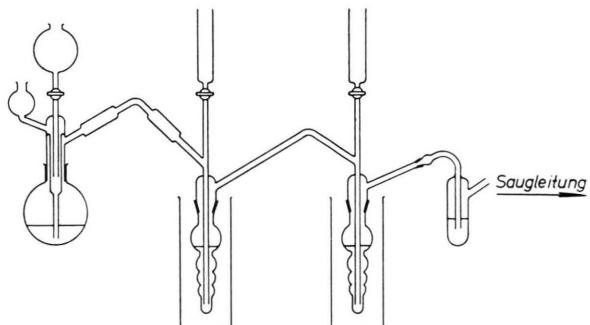


Abb. 1. Destillationsapparat zur Abtrennung von OsO_4 .

trug, wurde mit einem Zeiß-Spektralphotometer MQ 4 bei einer Wellenlänge von $480 \mu\text{m}$ bestimmt. Meist wurde die ^{193}Os -Aktivität und in einigen Fällen auch zur Kontrolle die ^{191}Os -Aktivität gemessen. Abfalls- und Absorptionskurven erwiesen die radiochemische Reinheit.

Das noch im 1. Destillationsrückstand befindliche radioaktive Rhenium wurde anschließend aus einer entsprechend gebauten Apparatur nach Zugabe von 15 ml konzentrierter H_2SO_4 als Re_2O_7 verflüchtigt. Da hierbei die H_2SO_4 zum größten Teil abdestilliert werden muß, dient als Vorlage eisgekühltes Wasser. Aus dem Destillat wird das Re als Sulfid gefällt und in $\text{NaOH} + \text{H}_2\text{O}_2$ gelöst. Die Gegenwart von HNO_3 wurde so vermieden.

Über eine $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -Fällung wurde die ReO_4^- enthaltende Lösung von evtl. vorhandenen Fremdaktivitäten gereinigt und schließlich das Rhenium mit Tetraphenylarsoniumchlorid in Gegenwart von Na-Tartrat gefällt. Der an der Luft getrocknete kristalline Niederschlag wurde abgesaugt, ein Scheibchen von ca. $1 \text{ cm} \varnothing$ und ca. 10 mg Gewicht ausgestochen und bei definierter Geometrie unter Einschaltung einer $95 \mu \text{Al}$ -Absorptionsfolie unter dem Endfensterzählrohr gemessen. Die Abfalls- und Absorptionskurven zeigten auch hier einwandfreie Beschaffenheit der Präparate.

Große Sorgfalt wurde auf die Bereitung der Standards gelegt. Als Os-Standard diente reinstes K_2OsCl_6 mit 39,35% Os (Fa. Heraeus), welches in abgeschmolzenen Quarzampullen bestrahlt wurde. Die Aufarbeitung

⁵ J. GEISS, B. HIRT, P. SIGNER, W. HERR u. E. MERZ, Helv. Phys. Acta **31**, 324 [1958].

⁶ W. HERR, E. MERZ, J. GEISS, B. HIRT u. F. G. HOUTERMANS, Helv. Phys. Acta **32**, 282 [1959].

⁷ G. E. BOYD, Anal. Chem. **21**, 335 [1949].

⁸ W. HERR, Angew. Chem. **64**, 679 [1952].

⁹ W. W. MEINKE, Science **121**, 177 [1955].

¹⁰ G. W. LEDDICOTTE, Nucleonics **14** (No. 5), 46 [1956].

¹¹ H. BROWN u. E. D. GOLDBERG, Phys. Rev. **76**, 1260 [1949].

¹² E. D. GOLDBERG u. H. BROWN, Anal. Chem. **22**, 308 [1950].

Nr.	Meteorit	Einzel-messungen ppm Os	Mittelwert ppm Os	Einzel-messungen ppm Re	Mittelwert ppm Re	Verhältnis Os/Re
1	Tocopilla	1,20	$1,29 \pm 0,08$	0,233	$0,25_2 \pm 0,014$	5,2
		1,29		0,246		
		1,31		0,265		
		1,37		0,263		
2	Henbury	2,22	$2,25 \pm 0,09$	0,224	$0,21_5 \pm 0,010$	10,5
		2,12		0,237		
		2,36		0,218		
		2,29		0,199		
3	Canon Diablo	2,10	$2,07 \pm 0,07$	0,245	$0,25_2 \pm 0,008$	8,2
		2,09		0,250		
		2,06		0,262		
		2,05		0,250		
4	Odessa	2,68	$2,61 \pm 0,12$	0,245	$0,25_1 \pm 0,005$	10,4
		2,64		0,255		
		2,51		0,252		
		2,62		0,256		
5	Xiquipilco	2,63	$2,54 \pm 0,05$	0,238	$0,22_1 \pm 0,007$	11,5
		2,45		0,242		
		2,41		0,195		
		2,58		0,203		
6	Casas Grandes	2,66		0,216		
		3,36	$3,22 \pm 0,12$	0,40	$0,45 \pm 0,042$	7,2
		2,96		0,52		
		3,11		0,47		
7	Treisa	3,19		0,41		
		3,48		0,43		
		0,59	$0,58 \pm 0,015$	0,090	$0,09_4 \pm 0,007$	6,2
		0,54		0,096		
8	Bethany (Krantz)	0,59		0,104		
		0,60		0,082		
		3,32	$3,20 \pm 0,10$	0,276	$0,27_1 \pm 0,011$	11,8
		3,10		0,267		
9	Gibeon (Hamburg)	3,18		0,271		
		2,54	$2,52 \pm 0,13$	0,245	$0,23_7 \pm 0,005$	10,6
		2,36		0,236		
		2,67		0,229		
10	Sichote Alin	<0,025	2,03	<0,01	$0,22_4$	
	Durchschnitt					

Tab. 1.

* Werte von BROWN u. GOLDBERG, Phys. Rev. **76**, 1260 [1949].

geschah stets in gleicher Weise wie bei den Analysenproben. Dabei wurde beachtet, daß das Radioosmium durch Rückstoßeffekte chemisch verändert werden kann und teilweise inträgerfreier Form vorliegt¹³.

Re-Standards wurden durch Auflösen von Re-Metall in HNO_3 und Auftröpfen dieser Lösung (4 μg Re/ml) auf reinstes Eisenpulver gewonnen. (Der Re-Blindwert wurde zu 0,013 $\mu\text{g/g}$ Eisenpulver bestimmt.) Daneben wurden noch Kontrollen mit KReO_4 -Standards (in Quarz) durchgeführt und es wurden die Bestimmungen durch wiederholte Reaktor-Bestrahlungen gesichert.

Die Ergebnisse unserer Untersuchungen sind in Tab. 1 zusammengefaßt. Die (unabhängigen) Einzelbestimmungen sind in den Spalten 2 und 4 aufgeführt, die Spalten 3 und 5 enthalten die Mittelwerte von Os und Re. In Spalte 6 ist das Verhältnis Os/Re angegeben.

¹³ W. HERR u. R. DREYER, Z. anorgan. u. allg. Chem. **293**, 1 [1957].

Aus Tab. 1 ist ersichtlich, daß die Einzelmessungen jeweils gut übereinstimmende Werte liefern. Die maximale Streuung beträgt ca. 6%, obwohl die jeweiligen Proben, wenn sie nicht als feine Späne vorgelegen, auch von verschiedenen Stellen der Meteorite genommen wurden. Dies weist aus, daß die Verteilung der beiden Elemente in den untersuchten Fe-Stücken als weitgehend homogen anzusehen ist.

Mit Ausnahme des Meteoriten Tocopilla (Hexahedrit) gehören alle untersuchten Eisenmeteorite zur Klasse der Octahedrite. Bemerkenswert ist der Befund, daß die Os-Gehalte im Durchschnitt etwa 5- bis 12-mal größer sind als die entsprechenden Re-Gehalte. Aus der Spalte 6 ist zu entnehmen, daß das Os/Re-Verhältnis relativ konstant ist und aus Spalte 2 und 4, daß auch der Konzentrationsbereich, in dem die beiden Elemente vorliegen, größtenteils gleich bleibt. Weit heraus fällt lediglich der 1947 in Sibirien gefallene große Eisenmeteorit Sichote-Alin. — Es wäre in diesem Zusammenhang interessant, zu prüfen, ob die von BROWN u. Mitarb.¹⁴ gemachten Beobachtungen über die gruppenmäßige Verteilung von Gallium, Germanium, Cobalt, Chrom und Kupfer in Eisen- und Stein-Eisenmeteoriten, die ein Vorliegen von 4 verschiedenen Gruppen der Eisenmeteorite aufzeigten, mit unseren Daten in Verbindung gebracht werden können. — Auf die Übereinstimmung unserer Re-Werte am Canon Diablo und Xiquipilco mit den entsprechenden Daten von BROWN und GOLDBERG sei hingewiesen. Hier wäre zu bemerken, daß kleinere Teilstücke eines großen Meteoriten durchaus Unterschiede in der Spurenelementverteilung aufweisen können. Dieses würde u. U. die Abweichung der von BROWN und GOLDBERG gefundenen Re-Werte am Henbury von unseren Werten, die an einem anderen Stück gewonnen wurden, erklären. Das würde dann auch für die Eisenproben 8 und 9,

Bethany und Mucerop/Gibeon (Südafrika), die für gewöhnlich dem gleichen Meteoritenfall zugesprochen werden, zutreffen. Hier sind zwar nur kleine Unterschiede in den Re- und Os-Werten festzustellen, die aber doch außerhalb unserer Fehlergrenze liegen.

Aus den Durchschnittswerten der Tab. 1 errechnet sich die auf 10^6 Fe-Atome bezogene Häufigkeit der beiden Elemente in Eisenmeteoriten (ein durchschnittlicher Gehalt von 7% Ni wurde berücksichtigt) zu 0,071 für Re und 0,64 für Os. Bei Kenntnis des jeweiligen $^{187}\text{Os}/^{186}\text{Os}$ -Verhältnisses in Eisenmeteoriten und einer richtigen Abschätzung der prä-mordialen Os-Isotopen-Zusammensetzung würde sich an Hand der analytischen Daten für Re und Os die Möglichkeit ergeben, Datierungen auszuführen. Diese Methode hätte den Vorteil, weitgehend unabhängig von einer Beeinflussung durch Spallationsprozesse der kosmischen Strahlung zu sein. Da Eisenmeteorite meistens praktisch kein U und nur wenig K enthalten, könnte der Re/Os-Methode besondere Bedeutung zukommen. Dies soll in einer weiteren Publikation dargelegt werden.

Es ist uns eine angenehme Pflicht, an dieser Stelle Herrn Prof. E. L. KRINOV vom Internationalen Meteoriten-Komitee in Moskau für die freundliche Überlassung einer Probe des Sichote-Alin-Meteoriten zu danken, ebenfalls Herrn Prof. DRESCHER-KADEN, Hamburg, Mineralogisch-Petrographisches Institut der Universität, für eine kleine Probe des Eisens Gibeon.

Außerdem sind wir dem Bundesministerium für Atomkernenergie und Wasserwirtschaft für die Bereitstellung von Geräten sehr verpflichtet. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft haben wir für ein Spektralphotometer zu danken, der Gesellschaft zur Förderung der kernphysikalischen Forschung e.V., Jülich, für Unterstützung.

¹⁴ J. F. LOVERING, A. CHODOS u. H. BROWN, Geochim. Cosmochim. Acta 11, 263 [1957].