

Über den Kaliumgehalt der Chondrite, Achondrite und Siderite

Von H. WÄNKE

Aus dem Max-Planck-Institut für Chemie (Otto-Hahn-Institut), Mainz
(Z. Naturforsch. 16 a, 127—130 [1961]; eingegangen am 19. Oktober 1960)

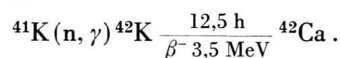
Mit Hilfe von Neutronenaktivierung über die Reaktion $^{41}\text{K}(n, \gamma)^{42}\text{K}$ wurde der Kaliumgehalt in verschiedenen Meteoriten bestimmt. Die hohe Empfindlichkeit der Methode gestattet neben der Bestimmung des Kaliumgehalts der Chondrite auch noch die Messung der wesentlich kleineren Kalium-Mengen in einigen Achondriten. Selbst der ganz extrem geringe Kaliumgehalt einiger Eisenmeteorite konnte noch mit ausreichender Genauigkeit zuverlässig gemessen werden. Während bei den Steinmeteoriten der Gesamtkaliumgehalt aus den gemessenen Kalium 41-Mengen auf Grund der Häufigkeit des Kalium 41-Isotops (6,8%) leicht errechnet werden konnte, war eine solche Angabe des Gesamtkaliumgehaltes bei einigen Eisenmeteoriten nicht möglich, da hier die gemessenen Kalium 41-Mengen so niedrig waren, daß man annehmen muß, beträchtliche Mengen, bzw. teilweise fast das gesamte Kalium 41 ist auf Grund der Einwirkung von Höhenstrahlungsteilchen auf die Eisenkerne der Meteorite entstanden. Wir haben uns in diesen Fällen auf die Angabe der tatsächlich gemessenen Kalium 41-Menge beschränkt und interpretieren diese Werte als oberste Grenzwerte für das durch die Höhenstrahlung entstandene Kalium 41.

Die in neuerer Zeit veröffentlichten Werte des Kaliumgehalts der Steinmeteorite¹⁻⁴ liegen zum Teil wesentlich unter den noch bis vor einigen Jahren als gültig angesehenen Konzentrationen. Der Kaliumgehalt der einzelnen Typen von Meteoriten ist nicht nur im Zusammenhang mit Kalium/Argon-Altersbestimmungen interessant, sondern es lassen sich daraus auch Schlüsse bezüglich der Entstehung und der Differentiation der Meteorite gewinnen. Bei den Steinmeteoriten wurden fast alle neueren Bestimmungen nach der Methode von EDWARDS und UREY¹ durchgeführt, d. i. durch Herausdestillieren des Kaliums aus den Proben; nur einige wenige Bestimmungen erfolgten nach der Isotopenverdünnungsmethode^{3, 4}. Der Grund für die zu hohen Werte des Kaliumgehalts der früheren Arbeiten liegt sicherlich in der großen Gefahr der Verunreinigung der Proben durch Kalium aus den verwendeten Reagenzien bzw. Gefäßen. Da derartige Verunreinigungen aber auch bei den beiden oben erwähnten modernen Methoden nicht absolut ausgeschlossen werden können, haben wir den Kaliumgehalt in einigen Meteoriten mit Hilfe der mächtigsten modernen Analysemethoden, der Neutronenaktivierung, bestimmt. Verfälschungen durch Verunreinigungen während der chemischen Aufarbeitung der Proben sind bei dieser Methode ausgeschlossen. Ferner sollten bei einigen Chondriten und Achondriten diese Bestimmungen zur Überprüfung eigener Ergebnisse

dienen, die nach einer neu entwickelten Methode zur Kalium-Argon-Altersbestimmung in Meteoriten gewonnen wurden⁵. Während Chondrite immer etwa 10^{-3} g K/g enthalten, besitzen Achondrite im allgemeinen einen geringeren und daher auch schwerer zu bestimmenden Gehalt an Kalium. So lag z. B. der Kaliumgehalt des Achondriten Johnstown nahe der unteren Meßgrenze der Methode von EDWARDS und UREY. Die Empfindlichkeit der Neutronenaktivierung ist jedoch wesentlich höher, so daß neben den Chondriten nicht nur der Kaliumgehalt dreier Achondrite, darunter Johnstown, sondern auch die um mehrere Größenordnungen geringeren Kaliumkonzentrationen in den Eisenmeteoriten noch mit großer Genauigkeit gemessen werden konnten. Die ersten Angaben über den Kaliumgehalt der Eisenmeteorite entstammen einer erst vor ganz kurzer Zeit veröffentlichten Arbeit von STOENNER und ZÄHRINGER⁶, die ebenfalls mit Hilfe von Neutronenaktivierung den Kaliumgehalt einiger Eisenmeteorite bestimmt hatten. Auffallend in dieser Arbeit sind die großen Schwankungen des Kaliumgehalts für verschiedene Proben ein und desselben Meteoriten.

I. Experimenteller Teil

Wir verwendeten für die Bestimmung des Kaliums die Reaktion



¹ G. EDWARDS u. H. C. UREY, *Geochim. Cosmochim. Acta* **7**, 154 [1955].

² G. EDWARDS, *Geochim. Cosmochim. Acta* **8**, 285 [1955].

³ J. GEISS u. D. C. HESS, *Astrophys. J.* **127**, 224 [1958].

⁴ P. W. GAST, *Geochim. Cosmochim. Acta* **19**, 1 [1960].

⁵ H. WÄNKE u. H. KÖNIG, *Z. Naturforsch.* **14 a**, 860 [1959].

⁶ R. W. STOENNER u. J. ZÄHRINGER, *Geochim. Cosmochim. Acta* **15**, 40 [1958].



Etwas unangenehm ist die relativ kurze Halbwertszeit von 12,5 Stunden, sehr günstig jedoch die große β -Energie von Kalium 42, da einerseits große Trägermengen verwendet werden konnten und andererseits durch Absorptionsmessungen andere etwa noch nicht vollständig abgetrennte Aktivitäten zum großen Teil ausgeschieden werden können.

a) Steinmeteorite

Die Meteoritproben wurden in ganzen Stücken in Quarzampullen eingeschmolzen und in Harwell (England) mit einem Neutronenfluß von ca. 10^{12} Neutronen pro cm^2 sec bestrahlt. Die Bestrahlungsdauer betrug meistens 24 Stunden. Nur einige Proben von Steinmeteoriten wurden 1 Woche bestrahlt, da auch noch andere Untersuchungen gleichzeitig ausgeführt werden sollten. Nach der Rückkehr wurden die bestrahlten Proben (ca. 1 g) soweit pulverisiert, daß sie durch ein Sieb mit einer Maschenzahl von 1600 Maschen/ cm^2 gesiebt werden konnten, gewogen und in $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HF}$ gelöst. Die Proben der Achondrite wurden wegen des hohen Calciumgehalts mit $\text{HCl} + \text{HF}$ gelöst. Vor dem Lösen wurden 10 mg Kalium in Form von KCl als Träger zugesetzt. Nach ca. 6 Stunden war der Lösungsvorgang abgeschlossen und die Lösung wurde nun auf einem Sandbad weiter erhitzt, bis sich H_2SO_4 -Dämpfe bildeten, um die Flußsäure vollständig auszutreiben. Die Achondrite wurden ganz ähnlich behandelt, nur dauerten das Lösen und das Vertreiben der Flußsäure etwas länger. Die nun noch schwefel- bzw. salzsaure Lösung wurde verdünnt, mit CH_3COONa auf pH 5–6 gebracht und das Kalium als FISCHERSCHES Salz ($\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$) ausgefällt. Anschließend wurde die Lösung bei etwa 0° im Kühlschrank 6–12 Stunden (meist über Nacht) stehen gelassen, der Niederschlag abfiltriert und mit kaltem, etwas Fällungsmittel enthaltendem Wasser gut ausgewaschen. Der Niederschlag wurde mit verdünnter Salzsäure wieder gelöst. Diese Lösung wurde nach Zufügung von 3 mg Cu und 3 mg Ru mit NaOH neutralisiert, erhitzt und in die schwach saure Lösung H_2S eingeleitet. Der Niederschlag ist stark aktiv, die Lösung nur mehr schwach. Der überschüssige Schwefelwasserstoff wurde nun verkocht und die Lösung zwecks Entfernung des Phosphors nach Zugabe von HNO_3 unter Kochen aufoxydiert. 5 mg Phosphat in Form von Phosphorsäure und 3 mg Eisen wurden zugesetzt, durch Zugabe von CaO bis zur deutlichen alkalischen Reaktion ausgefällt und der Niederschlag abfiltriert. Aus dem Filtrat wurde das Kalium wieder als FISCHERSCHES Salz ausgefällt. Hierbei wurde stets auf möglichst kleines Volumen geachtet. Der Niederschlag wurde wieder mit HCl gelöst und nach Zugabe von 3 mg Eisen einer zweiten CaO -Fällung unterzogen. Das Filtrat wurde mit CH_3COOH schwach angesäuert (pH 5–6) und mit 0,1 ml 0,2-normaler AlCl_3 -Lösung versetzt. Die Lösung wurde auf 70°C erhitzt und mit 10 ml molarer Kalignostlösung ($\text{Na}(\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4)$) gefällt. Nach etwa $1/2$ Stunde wurde die Lösung über einem Blaubandfilter abgesaugt, der

Niederschlag bei 105°C 1 Stunde im Trockenschrank getrocknet, gewogen und mittels eines GEIGER-MÜLLER-Zählers die Aktivität bestimmt. Diese wurde mehrere Halbwertszeiten hindurch verfolgt und die radiochemische Reinheit der Proben durch Absorptionsmessungen bewiesen.

b) Eisenmeteorite

Die Aufarbeitung der Proben der Eisenmeteorite unterschied sich von der der Steinmeteorite im wesentlichen nur bezüglich des Lösens der Proben. Diese mußten wegen der Gefahr der Oberflächenverseuchung unbedingt in unzerkleinertem Zustand bestrahlt werden (bestrahlt wurde stets 24 Stunden mit ca. 10^{12} Neutronen/ cm^2 sec). Solche unzerkleinerte Proben von 2–4 g sind aber teilweise nur schwer in Lösung zu bringen, sie wurden daher elektrolytisch gelöst. Vor dem Lösen wurden die äußeren Schichten der Proben mit verdünnter HCl abgelöst. Als Elektrolyt dienten 100 cm^3 verdünnte H_2SO_4 (1-normal), der 10 mg Kalium als Träger zugesetzt waren. Als Kathode wurde Quecksilber verwendet, welches während der Elektrolyse ständig mittels eines Magnetrührers gerührt wurde. Die Proben waren als Anode geschaltet. Sie wurden magnetisch gehalten und an ein Platinblech gepreßt, welches zur Stromzuführung diente. Nach dem vollständigen Lösen der Proben wurde mit einem Platinblech als Anode weiter elektrolysiert bis zur gänzlichen Entfärbung der Lösung. Diese erfolgte bei einer Stromstärke von etwa 2 Amp. etwa 5–7 Stunden nach dem Beginn des Lösungsvorganges. Während das Kalium vollständig in Lösung bleibt, geht bei diesem Verfahren alles Eisen und Nickel sowie der Großteil der übrigen in den Meteoriten enthaltenen Elemente in das Quecksilber. Auf diese Weise wurde also gleichzeitig die Hauptabtrennung des Kaliums von den übrigen Elementen erreicht. Nun folgten eine Reihe von Reinigungsstufen des Kaliums, diese sind jedoch den Operationen bei den Steinmeteoriten so ähnlich, daß sie hier nur kurz aufgezählt seien.

Die Lösung wurde in ein Becherglas übergespült und mit 30-proz. NaOH bis zur schwachsauren Reaktion abgestumpft, 3 mg Cu und 3 mg Ru zugesetzt und mit H_2S wieder ausgefällt. Überschüssiges H_2S wurde verkocht, die Lösung mit HNO_3 aufoxydiert, Fe und H_3PO_4 zugesetzt und mit Calciumoxyd ausgefällt. Das Filtrat wird mit CH_3COOH angesäuert und einer Fällung als FISCHERSCHES Salz unterzogen. Der Niederschlag wird abfiltriert, wieder gelöst, und nach Zugabe von Eisen eine Calciumoxydfällung angesetzt. Das Filtrat wurde nochmals aufoxydiert, wieder H_3PO_4 und Fe zugesetzt und mit CaO ausgefällt. Falls dieser Niederschlag noch Aktivität zeigte, wurde die CaO -Fällung noch ein- oder mehrere Male wiederholt. Aus dem Filtrat wurde schließlich das Kalium mit Kalignost ($\text{Na}(\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4)$) ausgefällt. Die Aktivitätsmessungen erfolgten teilweise in einem Zähler mit sehr kleinem Nulleffekt, bei dem das eigentliche Meßzählrohr mit einem in Antikoinzidenz geschalteten Kranz von Schirmzählrohren umgeben war.

II. Diskussion der Ergebnisse

Der gefundene Kaliumgehalt der Steinmeteorite ist in Tab. 1 festgehalten. Soweit verlässlich Bestimmungen anderer Autoren vorlagen, sind diese ebenfalls aufgeführt. Es zeigt sich, daß unsere Ergebnisse im wesentlichen mit den von EDWARDS und UREY angegebenen Werten übereinstimmen, in einigen Fällen liegen jedoch unsere Werte bis zu 10% höher. Doch lassen sich bei Neutronenaktivierungsanalysen Fehler dieser Größenordnung im allgemeinen schwer ausschließen. Die von uns angegebenen im allgemeinen geringeren Fehler beziehen sich auf die aus mindestens 3 Einzelmessungen gebildeten Mittelwerte. Besonders zur Geltung kommt die hohe Empfindlichkeit der Neutronenaktivierung beim Meteorit Johnstown. Während bei allen anderen Methoden der Kaliumgehalt dieses Meteoriten nahe der Nachweisgrenze lag, ließ sich auch dieser sehr geringe Kaliumgehalt für uns noch leicht bestimmen. Johnstown ist ein Achondrit mit chondritischer Zusammensetzung, doch liegt der Kaliumgehalt weit unter den Werten für die Chondrite.

Meteorite	Kalium in 10^{-3} g/g		Andere Autoren
	diese Arbeit	aus Argon 39 ⁵	
Chondrite			
Akaba	$1,11 \pm 0,04$	$1,00 \pm 0,04$	$1,04^8$
Beardsley	$1,16 \pm 0,05$		$1,05^2, 0,92^4$
Beddgelert	$1,01 \pm 0,03$	$0,77 \pm 0,04$	
Breitscheid	$0,90 \pm 0,04$	$0,82 \pm 0,03$	$1,16^9$
Mocs	$1,04 \pm 0,05$		$0,91^1, 0,87^3$
Modoc	$0,93 \pm 0,04$	$0,83 \pm 0,02$	$0,89^1$
Pultusk	$0,99 \pm 0,06$	$0,79 \pm 0,05$	$0,81^1$
Ramsdorf	$0,87 \pm 0,02$		
Achondrite			
Johnstown	$0,010 \pm 0,001$	$\leq 0,01$	$0,005-0,01^2$
Pasamonte	$0,38 \pm 0,03$	$0,34 \pm 0,05$	$0,52^2, 0,43^3, 0,41^4$
Sioux County	$0,33 \pm 0,02$		$0,33^4$

Tab. 1. Kalium-Gehalt der Chondrite und Achondrite.

Interessant ist ein Vergleich des Kaliumgehalts mit dem Urangehalt (Tab. 2). Während das Ver-

hältnis Kalium/Uran bei den Chondriten 10^5 beträgt, so ergibt sich für die Achondrite ein Verhältnis unter 10^4 . Letzteres entspricht auch den Verhältnissen in irdischen Gesteinen.

	Kalium in 10^{-4} g/g	Uran in 10^{-8} g/g	K/U
Chondrite	10	$1^{10}, 11$	$1 \cdot 10^5$
Achondrite			
Nuevo Laredo	3,8 ⁴	$12,6^{11}$	$3 \cdot 10^3$
Sioux County	3,3	$6,3^{10}$	$5,2 \cdot 10^3$
Pasamonte	3,8	$5,4^{10}$	$7 \cdot 10^3$
Johnstown	0,10	$0,22^{10}$	$4,5 \cdot 10^3$
Granite	340	$3,96^{12}$	$8,6 \cdot 10^3$
Dunite	$\sim 0,1^{13}$	$0,12^{11}$	$8 \cdot 10^3$

Tab. 2. Kalium und Uran in meteoritischer und irdischer Materie.

Die Ergebnisse unserer Messungen an Eisenmeteoriten sind in Tab. 3 aufgeführt. Auffallend sind hier die stark unterschiedlichen Meßwerte von Carbo. Dieser Meteorit ist außerordentlich reich an feinen Spalten, so daß es schwierig ist, ein Stück abzusägen, ohne daß es weiter auseinanderbricht. Diese Bruchstellen erscheinen dunkel und korrodieren möglicherweise auf Grund von Feuchtigkeit, die aus dem Boden in den Meteorit eingedrungen ist. Auf diese Weise wäre eine Verunreinigung mit irdischem Kalium leicht möglich, um so mehr, als dieser Meteorit auf jeden Fall sehr lange in der Erde lag, da er 1923 gefunden wurde, sein Fall aber, wie wir auf Grund des Fehlens von Argon 39 an anderer Stelle zeigen konnten⁷, mindestens 1000 Jahre, vielleicht noch erheblich länger zurückliegt. Doch ist es natürlich ebensogut möglich, daß die gefundenen Kaliummengen tatsächlich meteoritischen Ursprungs sind. Auch Treysa zeigt Spalten, doch bei weitem nicht so durchlaufende wie Carbo. Für diesen Meteoriten lagen zwei Bestimmungen nahe beisammen, eine dritte ergab einen fast vierfachen Wert. Treysa ist nun sehr reich an Troiliteinschlüssen; der Kaliumgehalt im Troilit ergab sich als etwa 100-mal höher als in der Metallphase. Wenngleich wir stets versuchten, Proben ohne Einschlüsse auszuwählen, so sind kleine Einschlüsse keinesfalls mit Sicherheit

⁷ H. WÄNKE u. E. VILČEK, Z. Naturforsch. **14a**, 929 [1959].

⁸ S. J. THOMSON u. K. I. MAYNE, Geochim. Cosmochim. Acta **7**, 169 [1955].

⁹ E. VILČEK, Geochim. Cosmochim. Acta **17**, 320 [1959].

¹⁰ H. KÖNIG u. H. WÄNKE, Z. Naturforsch. **14a**, 866 [1959].

¹¹ H. HAMAGUCHI, G. W. REED u. A. TURKEVICH, Geochim. Cosmochim. Acta **12**, 337 [1957].

¹² F. E. SENFTLE u. N. B. KEEVIL, Trans. Amer. Geophys. Union **28**, 732 [1947].

¹³ W. HOLYK u. L. H. AHRENS, Geochim. Cosmochim. Acta **4**, 241 [1953].

auszuschließen. Die in Tab. 3 aufgeführten Kaliummengen wurden aus den gemessenen Kalium 41-Konzentrationen unter Zugrundelegung einer normalen Isotopenzusammensetzung errechnet. (Kalium 41 = 6,8%.) Neben den Gesamtkaliummengen wurde jedoch auch Kalium 41 allein aufgeführt, da bei den kleinen Kaliumgehalten der Eisenmeteorite eine Isotopenverschiebung auf Grund einer Kaliumproduktion durch Spallation der Eisenkerne durch Teilchen der Höhenstrahlung nicht vernachlässigt werden darf. Solche anormalen Isotopenhäufigkeiten des Kaliums aus Eisenmeteoriten wurden in letzter Zeit von VOSHAGE und HINTENBERGER¹⁴ nachgewiesen. Vergleichsweise haben wir in Tab. 3 die von uns gemessenen und in einer vorhergehenden Arbeit¹⁵ beschriebenen, durch die Höhenstrahlung erzeugten Mengen von Scandium 45 mit angegeben.

Die gefundenen Mengen von Kalium 41 können demnach als obere Grenze der durch die Höhenstrahlung in diesen Meteoriten erzeugten Mengen dieses Kernes angesehen werden. Aus den durch Bestrahlungsexperimente bekannten Erzeugungsquerschnitten erhält man für das Verhältnis von Scandium 45 zu Kalium 41 einen Wert von etwa 2 bis 3. Daraus folgt der Schluß, daß bei dem Meteoriten Clark County beinahe alles Kalium 41 durch die Höhenstrahlung gebildet sein muß. Die Angabe eines Gesamtkaliumgehalts für diesen Meteoriten haben wir daher unterlassen. Dasselbe gilt für die Probe des Meteoriten Carbo, für die wir den kleinsten Kalium 41-Gehalt fanden; auch hier ist sicher ein beträchtlicher Anteil durch die Höhenstrahlung gebildet worden.

¹⁴ H. VOSHAGE u. H. HINTENBERGER, Z. Naturforsch. **14 a**, 828 [1959].

Meteorit	Kalium 41 in 10 ⁻⁹ g/g	Gesamt- Kalium in 10 ⁻⁸ g/g	Kosm. Scandium 45 in 10 ⁻⁹ g/g ¹⁵
Carbo	1,2	—	1,7
Carbo	52	76	1,7
Carbo	83	121	1,7
Carbo	248	366	1,7
Carbo	540	795	1,7
Clark County	1,8	—	4,4
Clark County	1,8	—	4,4
Clark County	2,0	—	4,4
Gibeon (Harvard)	0,65	0,96	< 0,2
Gibeon (Harvard)	0,79	1,16	< 0,2
Gibeon (Harvard)	1,09	1,61	< 0,2
Treysa	3,13	—	2,0
Treysa	3,20	—	2,0
Treysa	11,5	17,0	2,0
Troilit Einschluß (Treysa)	235	345	—
Irdisches Eisen (im Vakuum geschmolzen)	0,44	0,64	—

Tab. 3. Kalium 41-Gehalt einiger Eisenmeteorite.

Bemerkenswert ist auch, daß sich die kleinsten Kalium 41-Konzentrationen in den Proben des Meteoriten Gibeon (Harvard) fanden, in dem der Anteil von Spallationskalium, wie aus den Scandiumwerten ersichtlich, am weitaus geringsten ist.

Fräulein CH. EMIG möchte ich sehr herzlich danken für ihren großen Eifer bei der chemischen Aufarbeitung der Proben. Den verschiedenen Spendern der Meteoritproben sei auch an dieser Stelle aufrichtig gedankt. — Die Arbeit wurde unterstützt durch Sachbeihilfen des Bundesministeriums für Atomkernenergie und Wasserwirtschaft. — The research reported in this paper has been sponsored in part by the Geophysics Research Directorate, Air Force Cambridge Research Center of the Air Research and Development Command, United States Air Force, through its European Office.

¹⁵ H. WÄNKE, Z. Naturforsch. **15 a**, 953 [1960].

NOTIZEN

Über eine ternäre Phase im System Ag—Sb—Te

VON ARNOLD STEGHERR, FRITZ WALD UND PETER ECKERLIN
Philips Zentrallaboratorium G.m.b.H., Laboratorium Aachen
(Z. Naturforsch. **16 a**, 130—131 [1961]; eingegangen am 25. Oktober 1960)

Bei Untersuchungen im System Ag—Sb—Te fanden wir eine ternäre Phase mit Kochsalzstruktur. Die Zusammensetzung ihrer Phasengrenze erwies sich als stark temperaturabhängig; vorläufige Werte einiger Extrempunkte des Phasengebietes für 530 °C und 400 °C sind in Tab. 1 angegeben.

Die Phase entsteht peritektisch bei 575 °C und bildet mit Ag₂Te ein Eutektikum bei 548 °C. Daher ist es nicht möglich, die Verbindung durch Zonenschmelzen zu reinigen. Bei wiederholtem Durchgang einphasiger Proben bildet sich am Anfang des Barrens Sb₂Te₃, am Ende scheidet sich Ag₂Te eutektisch aus.

Bei tiefen Temperaturen ist die Phase instabil; der Zersetzungspunkt liegt zwischen 350 und 300 °C. Der Zerfall setzt selbst bei Raumtemperatur nach einigen Monaten ein; vermutlich wird er durch Anwesenheit von Sb₂Te₃ oder einer anderen verwandten Phase beschleunigt. (Vergleiche Abb. 1 a und 1 b.)