

Zum  $\text{Xe}^{129}$  in dem Meteoriten Abee

Von J. ZÄHRINGER und W. GENTNER

Aus dem Max-Planck-Institut für Kernphysik, Heidelberg  
(Z. Naturforsch. 16 a, 239–242 [1961]; eingegangen am 3. Dezember 1960)

A degassing experiment in steps at different temperatures shows, that radiogenic  $\text{A}^{40}$  and primordial  $\text{A}^{36}$  are trapped differently in the Abee enstatite chondrite.  $\text{A}^{40}$  diffuses out easily at low temperatures, while  $\text{A}^{36}$  is released essentially at temperatures higher than 1000 °C.  $\text{Xe}^{129}$  follows the amount of primordial  $\text{A}^{36}$  and the  $\text{Xe}^{129}/\text{Xe}^{132}$ -ratio is 5.5 at all temperatures. This may indicate that all Xenon isotopes have been included as primordial gas and care should be taken to relate it to the Iodine content of the present meteorite sample or to add the I–Xe-age to the K–A-age of the meteorite.

In einer früheren Arbeit<sup>1</sup> haben wir über Uredelgase in dem Enstatit-Chondriten Abee berichtet, wo anomale Mengen Neon, Argon, Krypton und Xenon gefunden wurden. Diese Gase wurden als Uredelgase angesehen, d. h. als Edelgase, die bei der Bildung der Meteoritenmaterie miteingeschlossen wurden. In diesem Meteoriten haben wir auch nach  $\text{Xe}^{129}$  gesucht. Zu Beginn der Messung war die Massenlinie um den Faktor 2 überhöht, verschwand jedoch beim teilweisen Ausfrieren des Xenon. Aus diesem Verhalten wurde geschlossen, daß es sich um eine Störlinie handelt. REYNOLDS hat uns daraufhin freundlicherweise auf einen Memory-Effekt aufmerksam gemacht, der uns in diesem Ausmaß nicht bekannt war. Offenbar können beim Einbringen einer Xe-Probe in das Spektrometer früher gemessene Xenon-Proben zu einem beträchtlichen Prozentsatz wieder frei werden. Durch Ausheizen und Messung anderer Gase ist das Xenon nicht frei zu bekommen. Mit diesem heimtückischen Effekt haben wir uns inzwischen auseinandergesetzt und eingesehen, daß der Irrtum der früheren Messungen hierauf beruhen kann. Die einzige Möglichkeit, den Effekt zu vermeiden, besteht darin, größere Mengen Xenon ( $>10^{-8} \text{ cm}^3$ ) aus dem Spektrometer und Aufschlußsystem fernzuhalten.

Wir haben deshalb seit 6 Monaten außer kleinsten Mengen von  $\text{Xe}^{128}$  jeglichen Kontakt der Ionenquelle mit Xenon vermieden, um ein Entgasungsexperiment an dem Meteoriten Abee durchzuführen, das über die Natur des  $\text{Xe}^{129}$  einigen Aufschluß vermitteln könnte. Der Meteorit Abee hat einen hohen  $\text{A}^{40}$ -Gehalt, außerdem  $\text{A}^{36}$  und  $\text{A}^{38}$  als Urargon und weiterhin Kr und Xenon mit  $\text{Xe}^{129}$ -Überschuß.

Zur Deutung dieses  $\text{Xe}^{129}$ -Überschusses, der in Richardton<sup>1–3</sup> und den Enstatit-Chondriten Abee<sup>4</sup>, St. Marks und Indarch<sup>4</sup> festgestellt wurde, hat REYNOLDS angenommen, daß es aus dem radioaktiven  $\text{I}^{129}$  (Halbwertszeit von  $1,7 \cdot 10^7 \text{ a}$ ) entstanden sei, welches in der letzten Phase der Elemententstehung in die Meteoritenmaterie miteingeschlossen wurde. Dies ist eine einleuchtende Möglichkeit zur Deutung des  $\text{Xe}^{129}$ -Überschusses in Meteoriten. REYNOLDS<sup>4–6</sup> fand hieraus unter der Annahme von  $2 \cdot 10^{10} \text{ a}$  für die Dauer der Kernsynthese, daß ca.  $100 \cdot 10^6 \text{ a}$  zwischen dem Ende der Kernsynthese und der Bildung der Mineralien mit Spuren von Jod liegen.

Wie bei der K–A- oder He-Methode bedarf es auch bei dieser Zeitbestimmung der Annahme, daß die einzelnen Bestandteile, die in den Meteoriten eingebaut worden sind, völlig entgast waren. Da die obige Zeitspanne von ca.  $100 \cdot 10^6 \text{ a}$  unangenehm niedrig ist, mußte man sich die Frage stellen, ob  $\text{Xe}^{129}$  nicht schon als Uredelgas miteingebaut wurde<sup>7</sup>. Der  $\text{Xe}^{129}$ -Überschuß tritt nämlich bisher immer mit Xe-Uredelgasen zusammen auf und ist nie allein beobachtet worden. REYNOLDS ist dagegen der Ansicht, daß eine chemische Trennung vor dem völligen Zerfall des  $\text{I}^{129}$  stattgefunden hat und das  $\text{Xe}^{129}$  vom Jodgehalt der Probe stammt<sup>4</sup>.

Der Meteorit Abee schien eine geeignete Isotopenzusammensetzung zu haben, um die Art des Einbaus dieser Gase zu prüfen. Hierzu wurde ein Pulver von 500 mg mit einer Korngröße von ca.  $30 \mu$  zwischen 100 °C und 1350 °C entgast. Die Entgasungszeit betrug bei niedrigen Temperaturen bis zu 12 Stunden, ab 500 °C je 1 Stunde. Zuvor wurde der Entgasungssofen bis zur Höchsttemperatur erhitzt, um

<sup>1</sup> J. ZÄHRINGER u. W. GENTNER, Z. Naturforsch. 15 a, 600 [1960].

<sup>2</sup> J. H. REYNOLDS, Phys. Rev. Letters 4, 8 [1960].

<sup>3</sup> P. SIGNER, Z. Naturforsch. 15 a, 748 [1960].

<sup>4</sup> J. H. REYNOLDS, Z. Naturforsch. 15 a, 1112 [1960].

<sup>5</sup> J. H. REYNOLDS, J. Geophys. Res. 65, 11 [Nov. 1960].

<sup>6</sup> J. H. REYNOLDS, Phys. Rev. Letters 4, 351 [1960].

<sup>7</sup> P. EBERHARDT u. J. GEISS, Z. Naturforsch. 15 a, 547 [1960].



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 digitalized 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.

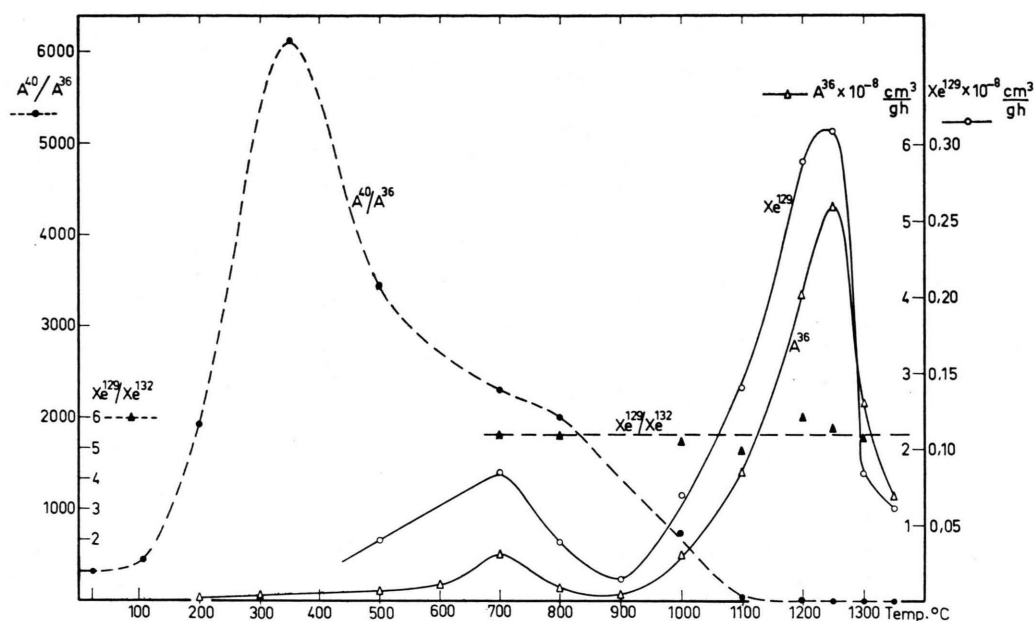


Abb. 1. Die bei der Entgasung einer Probe Absee auftretenden  $A^{40}/A^{36}$ - und  $Xe^{129}/Xe^{132}$ -Verhältnisse, sowie die  $A^{36}$ - und  $Xe^{129}$ -Mengen pro g und Stunde in Abhängigkeit von der Temperatur.

atmosphärische Verunreinigungen klein zu halten. Die Resultate sind für Argon und Xenon in Abb. 1 zusammengestellt.

Auf der rechten Ordinate von Abb. 1 sind die  $A^{36}$ - und  $Xe^{129}$ -Mengen aufgetragen, wobei die absoluten Werte für  $Xe^{129}$  auf einen  $Xe^{128}$ -Standard bezogen sind, den uns REYNOLDS freundlicherweise zur Verfügung stellte. Eine eigene Eichung wurde bisher noch vermieden, da dies Einbringen von Xenon bedingt. Nach der Spektrometerempfindlichkeit für Argon zu urteilen, sind die relativen Werte auf ca. 10% genau. Auf der linken Ordinate sind mit verschiedenen Maßstäben das  $A^{40}/A^{36}$ -Verhältnis und das  $Xe^{129}/Xe^{132}$ -Verhältnis aufgetragen.

Aus diesen Ergebnissen sieht man zunächst, daß das radiogene Argon<sup>40</sup> sehr leicht bei niederen Temperaturen (200–700 °C) abgegeben wird und bei 800 °C bei diesen Entgasungszeiten praktisch ausgetrieben ist.  $A^{36}$  hingegen unterscheidet sich deutlich von  $A^{40}$ , indem es zunächst bis 200° als Luftanteil auftritt und dann nochmals bei 600–700° in geringer Menge erscheint. Im wesentlichen wird es jedoch bei Temperaturen über 1000 °C abgegeben. Bei 600–700 °C wurde am Entgasungssofen ein Schwefelniederschlag beobachtet, der darauf hindeutet, daß bei dieser Temperatur eine Schwefelverbindung zersetzt wird und die Probe teilweise chemisch aufgeschlossen wurde. Das Experiment zeigt je-

doch eindeutig, daß sich das  $A^{36}$  in einer anderen Komponente befindet als  $A^{40}$ . Ebenso wie  $A^{36}$  verhält sich auch  $A^{38}$  und  $Kr^{84}$ . Ein ähnliches, wenn auch nicht ganz so eindeutiges Resultat wurde bereits für einen kohlenstoffhaltigen Chondriten erzielt<sup>8</sup>. Weiter sieht man, daß die  $Xe^{129}$ -Abgabe weitgehend mit  $A^{36}$  parallel geht. Bis zu 1200 °C ist das  $A^{36}/Xe^{129}$ -Verhältnis 7 bis 12. Danach steigt dieses Verhältnis auf ca. 30, d. h. Argon wird leichter abgegeben. Bei dieser Temperatur beginnt die Probe zu schmelzen und der Anstieg ist durch einen anderen Mechanismus der Entgasung, z. B. verschiedene Löslichkeit von A und Xe, zu erklären.

Das Ergebnis dieser Messung ist also, daß sich das Xenon 129 wie Urargon verhält. Dieser Schluß wird noch überzeugender, wenn man die Xe-Isotopen-Zusammensetzung während des Entgasens betrachtet. In Abb. 1 ist das  $Xe^{129}/Xe^{132}$ -Verhältnis eingetragen und erstaunlicherweise liegt es bei allen Messungen (bis auf die Entgasung von 100 bis 300 °C, wo adsorbierte atmosphärische Luft abgegeben wird) bei 5,5. Der  $Xe^{129}/Xe^{132}$ -Wert von 5 bei 1100° ist vermutlich durch atmosphärische Xe-Verunreinigungen zu verstehen, da vor dieser Messung ein Teil der Apparatur gelüftet und erneut ausgeheizt werden mußte. Gegenüber unserem ersten

<sup>8</sup> H. STAUFFER, Geochim. Cosmochim. Acta, im Druck.

Versuch, wo hierfür ca. 2 beobachtet wurde und gegenüber dem Resultat von REYNOLDS<sup>4</sup> von 2,39 liegen die obigen Werte um den Faktor 2 höher. Dies ist teilweise durch das gute Vorentgasen bei niedrigen Temperaturen zu verstehen und auch durch den geringeren Memory-Effekt, der offenbar durch Fernhalten von Xe aus dem System ausgeschaltet war. Nicht unwahrscheinlich ist, daß größere Schwankungen innerhalb der Proben vorkommen, die wir bei Meteoriten mit Uredelgasen öfter festgestellt haben.

Die Konstanz der Xenon-Zusammensetzung legt die Vermutung sehr nahe, daß das  $\text{Xe}^{129}$  mit dem Urxenon (und Urargon) eingebaut wurde. Sicher ist, daß es zwei gegen Temperatur völlig verschiedene Komponenten gibt, wobei die eine überwiegend das radiogene  $\text{A}^{40}$  enthält und die andere Träger der Urgase ist.

Das Entgasungsexperiment zeigt ebenfalls, daß bei unseren früheren Analysen radiogenes  $\text{A}^{40}$  verloren ging, da wir die Proben bis zu  $250^\circ$  kurz ausgeheizt haben. Da sich das Argon aus 4 Komponenten zusammensetzt (radiogenes  $\text{A}^{40}$ , Urargon, Spallationsargon und atmosphärisches Argon), ist eine genaue Angabe des Alters nicht ganz einfach. Es beträgt sicher einige  $10^9$  a. Eine eingehende Erörterung dieser Frage soll einer späteren Mitteilung vorbehalten bleiben. Die Bildung dieses Meteoriten muß man sich offenbar so vorstellen, daß die thermisch beständigere Komponente bei niedriger Temperatur ( $<1000^\circ\text{C}$ ) in die Grundmasse eingebaut wurde, wobei die Uredelgase nicht vollständig verloren gingen. Man darf so das Xe-Alter wohl nicht an das K – A-Alter der jetzigen Meteoritenprobe anschließen, auch wenn das  $\text{Xe}^{129}$  aus dem Jod der beständigen Komponente entstanden ist. Der  $\text{I}^{127}$ -Gehalt der gesamten Meteoritenprobe als Maß für radioaktives Jod<sup>129</sup> anzusehen, ist sehr unsicher, da die Urkomponente an der Gesamtmenge der Meteoriten sehr geringen Anteil haben kann.

Selbst die Möglichkeit, daß das  $\text{Xe}^{129}$  aus dem Jod<sup>129</sup> der Urkomponente entstanden ist, muß man bezweifeln. Man würde erwarten, daß das aus Jod entstandene Xenon anders ausgetrieben wird als Urxenon und auch nicht immer mit diesem zusammen auftritt. Die Xenonzusammensetzung ändert sich jedoch bei verschiedenen Temperaturen innerhalb der Meßgenauigkeit nicht merklich. Es ist darum viel glaubhafter, daß das Xe in dieser Zusammensetzung in der Urkomponente miteingebaut

wurde und während der Entstehung der Meteoritenmaterie irgendwann einmal diese Zusammensetzung hatte. Gerade die Anwesenheit anderer Uredelgase und anomaler Xe-Isotope wirft die Frage nach dem Wert einer I – Xe-Altersangabe auf. Uns scheint eine derartige Zeitbestimmung sinnlos, weil wir glauben, daß dieses Xenon<sup>(129)</sup> auf dieselbe Weise in die Meteoritenprobe hineingelangt ist wie alle bisher gefundenen Uredelgase.

Der  $\text{Xe}^{129}$ -Überschuß ist vermutlich schon aus  $\text{I}^{129}$  entstanden, aber die Frage, wann und wo dieser Jodzerfall stattgefunden hat, bleibt bei dieser Betrachtung offen. Das Jod kann in der sogenannten planetarischen Wolke zerfallen sein, wo unterschiedlich Xenon/Jod-Konzentrationen bestanden haben. Die Tatsache, daß in Abee die leichteren Edelgase kaum vorhanden sind, weist auf eine solche Separation hin. Das Xe/I-Verhältnis muß klein gewesen sein, damit die  $\text{Xe}^{129}$ -Erhöhung auftreten kann. Bei den kohlenstoffhaltigen Chondriten, wo zwar viel größere Mengen Urxenon, jedoch kein  $\text{Xe}^{129}$ -Überschuß gefunden wurde, kann dieses Verhältnis zu groß gewesen sein. Nach den Vorstellungen von HOYLE<sup>9</sup> sollen in der planetarischen Wolke nach dem Entweichen der leichten Gase und vor der Kondensation der Materie Separationen in Abhängigkeit vom Abstand vorgeherrscht haben (s. auch Dichte der Planeten). Das Urxenon kann zum Zeitpunkt der Kondensation weitgehend nach außen abgewandert sein, während z. B. Xenon, wie es in Abee gefunden wird, vielleicht etwas später und an einer anderen Stelle in die Materie miteingebaut wurde. Solcher Staub kann die Urgase bei der späteren Meteoritenbildung mitgebracht haben. Der Zeitraum zwischen Kondensation und Meteoritenbildung bleibt jedoch unbekannt.

Es ist auch denkbar, daß ein größerer Kondensationskörper im flüssigen Zustand (Planetoid oder sogenannter parent body)  $\text{I}^{129}$  und Uredelgase, wie sie mengenmäßig in Abee gefunden werden, enthielt und dort mit  $\text{Xe}^{129}$  anreicherte. Bei der Erstarrung wurde dieses Gasgemisch miteingebaut und diese Materie ist heute in der Grundmasse von Abee enthalten. In diesem Falle hätte es vielleicht Sinn, die Komponente mit Uredelgasen abzutrennen und deren I – Xe-Alter und K – A-Alter zu bestimmen. Für die Berechnung der Zeitdifferenz zwischen Elemententstehung und Entstehung der Xe-tragenden Kom-

<sup>9</sup> F. HOYLE, Quart. J. Roy. Astron. Soc. 1, 128 [1960].

ponente bedürfte es allerdings der Annahme, daß das Jod in diesem Körper homogen verteilt ist. Das ähnliche Verhalten von  $\text{Xe}^{129}$  und den anderen Uredelgasen gibt in beiden Fällen zu großen Bedenken Anlaß, daß die Jod – Xenon-Zeitspanne in einfacher Weise zum K – A-Alter addiert werden darf.

Die Anomalie der übrigen Xe-Häufigkeit ist bei dem hier vertretenen Standpunkt keineswegs verwunderlich, da auch bei He, Ne und A solche Abweichungen festzustellen sind<sup>1, 8</sup>. In dieser Versuchsreihe wurde diese Anomalie nicht untersucht, da die

in Stufen abgetrennten Mengen von 500 mg Probenmaterial noch nicht ausreichten.

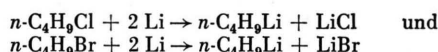
Mit den Untersuchungen an Abee soll nun nicht die Behauptung aufgestellt werden, daß sich alle Meteorite ähnlich verhalten und entsprechende Schlüsse zulassen. Sie zeigen jedoch, daß in diesem Fall eine andere Deutung als die von REYNOLDS angenommene wahrscheinlich ist. Man sollte dann die Frage über die Zeiträume der Elementen- und Meteoritenentstehung noch nicht mit solcher Sicherheit als geklärt ansehen.

## Fraktionierung der Li-Isotope bei der Reaktion von metallischem Lithium mit Alkylhalogeniden

Von W. HERZOG, W. BETZ \* und A. NEUBERT \*\*

Aus dem Max-Planck-Institut für Chemie (Otto-Hahn-Institut), Mainz  
(Z. Naturforschg. 16 a, 242–245 [1961]; eingegangen am 9. Dezember 1960)

Bei den Reaktionen



reichert sich  $^6\text{Li}$  im  $\text{LiCl}$  bzw.  $\text{LiBr}$  und  $^7\text{Li}$  im  $\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$  an. Als Lösungsmittel für die Alkylverbindungen wurde Benzol benutzt.

Versuche mit frühzeitig unterbrochener Reaktion ergaben eine Abhängigkeit der Fraktionierung von der Reaktionsdauer. Durch Versuche mit  $^6\text{Li}$ -markiertem  $\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$  wurde gezeigt, daß die Reaktionsprodukte Li-Isotope austauschen.

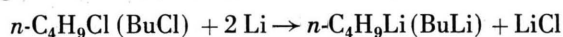
Der für große Reaktionsdauer gemessene Gleichgewichtseffekt wird mit dem Effekt verglichen, der sich aus den molekularen Vibrationsfrequenzen der Li-Halogenide und des hexameren  $\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$  berechnen läßt. Die größere Fraktionierung bei kurzer Reaktionsdauer läßt sich sowohl durch einen kinetischen Isotopie-Effekt als auch durch eine Abhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten von der  $\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$ -Konzentration infolge der Assoziation des  $\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$  und der damit verbundenen Änderung der Vibrationsfrequenzen erklären.

Nach ZIEGLER und COLONIUS<sup>1</sup> stellt man Alkyl-lithium-Verbindungen mit längerer Alkyl-Kette auf direktem Wege aus den entsprechenden Alkylhalogeniden und Lithium-Metall nach der Reaktion

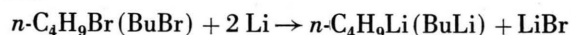


dar. Als Lösungsmittel dienen dabei Kohlenwasserstoffe oder Äther, in denen sich die Alkyl-lithium-Verbindung löst, während das Lithiumsalz ausfällt.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit bestand darin, durch massenspektrometrische Analyse der Reaktionsprodukte festzustellen, ob bei der Reaktion oder beim nachfolgenden Isotopen-Austausch eine Fraktionierung der Li-Isotope auftritt. Die Untersuchungen wurden an den Reaktionen



und



durchgeführt; als Lösungsmittel diente Benzol.

### A. Experimenteller Teil

Ansatz:

0,2 Mol Li-Metall (Späne),  
0,1 Mol  $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Cl}$  (Siedegrenzen 77,5 – 78,5 °C), bzw.  
0,1 Mol  $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Br}$  (Siedegrenzen 100 – 100,5 °C),  
50 cm<sup>3</sup> wasserfreies Benzol (als Lösungsmittel).

Durchführung der Versuche:

Die Apparatur, in der sich die Reaktion abspielte, ist in Abb. 1 dargestellt.

In einem Rundkolben, der mit einem KPG-Rührer versehen war und dessen Temperatur mittels eines

\* Institut für Organische Chemie der Universität Mainz.

<sup>1</sup> K. ZIEGLER u. H. COLONIUS, Ann. Chem. 479, 135 [1930].

\*\* Am Max-Planck-Institut für Chemie als Gast der Gesellschaft zur Förderung der kernphysikalischen Forschung, Düsseldorf.