

Größe der Meteoriten und damit durch die verschiedene Abschirmung der Proben bedingt zu sein: Bei Charlotte betrug die tatsächlich aufgefundene Masse nur 4,4 kg, bei Treysa 63 kg und bei Aroos 150 kg. Auch die gefundenen He/Ne-Verhältnisse (Charlotte 103, Treysa 114, Aroos 133) können mit

diesen Vorstellungen in Einklang gebracht werden. Über diese und ähnliche Beziehungen, welche überdies für die als zweite Näherung berechneten K-K-Alter zu sprechen scheinen, wird in einer Arbeit berichtet werden, welche zur Zeit vorbereitet wird.

## Versuch zur Datierung von Eisenmeteoriten nach der Rhenium-Osmium-Methode

Von W. HERR und W. HOFFMEISTER \*

Institut für Kernchemie der Universität Köln und Max-Planck-Institut für Chemie  
(Otto-Hahn-Institut), Mainz

und B. HIRT, J. GEISS und F. G. HOUTERMANS

Physikalisches Institut der Universität Bern  
(Z. Naturforschg. 16 a, 1053—1058 [1961]; eingegangen am 24. Juli 1961)

The rhenium and osmium contents and the isotopic compositions of osmium in a number of meteorites have been measured. Os/Re ratios and  $^{187}\text{Os}/^{186}\text{Os}$  ratios vary sufficiently as to make the  $^{187}\text{Re}/^{187}\text{Os}$  dating-method applicable to meteorites. Also, the isotopic compositions of several samples of terrestrial common osmium have been determined, giving variations in the  $^{187}\text{Os}/^{186}\text{Os}$  ratio which are larger than the terrestrial common strontium variations. The halflife of  $^{187}\text{Re}$  still is only tentatively known. Taking the latest value ( $4.3 \cdot 10^{10}$  years), it is shown that the results are in agreement with the assumption that stone meteorites, iron meteorites and the crust of the earth have been formed about 4 to 5 AE ago.

Es sind schon zahlreiche Altersbestimmungen von Steinmeteoriten auf Grund des radioaktiven Zerfalls von Uran, Thorium, Rubidium und Kalium vorgenommen worden. SCHUMACHER<sup>1</sup> und GAST<sup>2</sup> haben aus Messungen an Chondriten und Achondriten Rubidium-Strontium-Alter zwischen  $4,4$  und  $4,8 \cdot 10^9$  Jahren errechnet. Die Kalium-Argon- und die Uran-Thorium-Helium-Methode ergaben für die meisten Chondrite Alter von 4 bis  $4,5 \cdot 10^9$  Jahren (GERLING und RIJK<sup>3</sup>, WASSERBURG und HAYDEN<sup>4</sup>, REED und TURKEVICH<sup>5</sup>, GEISS und HESS<sup>6</sup>, EBERHARDT und HESS<sup>7</sup>, u. a.). Zahlreiche Achondrite und auch einige Chondrite zeigen wesentlich tiefere Werte, die wohl durch Diffusionsverluste von Helium und Argon erklärt werden müssen (GOLES, FISH und ANDERS<sup>8</sup>).

Die Blei-Blei-Alter von Steinmeteoriten und auch von rezentem terrestrischem Blei liegen zwischen 4,3

und  $4,6 \cdot 10^9$  Jahren (MARSHALL und HESS<sup>9</sup>), falls man das Blei der Eisenmeteorite Cañon Diablo und Henbury (PATTERSON u. a.<sup>10</sup>) als Urblei ansieht. Die Blei-Ergebnisse können aber auch dahin interpretiert werden, daß die Eisenmeteorite vor  $4,5 \cdot 10^9$  Jahren ihr Uran verloren haben. HAMAGUCHI, REED und TURKEVICH<sup>11</sup> haben gezeigt, daß die Urangehalte der Steinmeteorite nicht ausreichen, um den radioaktiven Anteil des Bleis zu erklären, so daß eine eindeutige Interpretation der Uran-Thorium-Blei-Messungen noch nicht gegeben werden kann.

Über die Alter der Eisenmeteorite wissen wir dagegen noch sehr wenig. Die radioaktiven Elemente U, Th, Rb und K liegen in so geringen Konzentrationen vor (REED, HAMAGUCHI und TURKEVICH<sup>12</sup>; VOSHAGE und HINTERBERGER<sup>13</sup>), daß man mit den herkömmlichen Methoden auf große Schwierigkei-

\* Arbeitsgruppe „Institut für Radiochemie“ der Kernforschungsanlage Jülich.

<sup>1</sup> E. SCHUMACHER, Z. Naturforschg. 11 a, 206 [1956].

<sup>2</sup> P. W. GAST, J. Geophys. Res. 65, 1287 [1960].

<sup>3</sup> E. K. GERLING u. K. G. RIK, Dokl. Akad. Nauk, USSR 101, 433 [1955].

<sup>4</sup> G. J. WASSERBURG u. R. J. HAYDEN, Nature, Lond. 176, 130 [1955].

<sup>5</sup> C. W. REED u. A. TURKEVICH, Nature, Lond. 180, 594 [1957].

<sup>6</sup> J. GEISS u. D. C. HESS, Astrophys. J. 127, 224 [1958].

<sup>7</sup> P. EBERHARDT u. D. C. HESS, Astrophys. J. 131, 38 [1960].

<sup>8</sup> G. G. GOLES, R. A. FISH u. E. ANDERS, Geochim. Cosmochim. Acta 19, 177 [1960].

<sup>9</sup> R. R. MARSHALL u. D. C. HESS, Anal. Chem. 32, 960 [1960].

<sup>10</sup> C. PATTERSON, H. BROWN, G. TILTON u. M. INGHAM, Phys. Rev. 92, 1234 [1953].

<sup>11</sup> H. HAMAGUCHI, G. W. REED u. A. TURKEVICH, Geochim. Cosmochim. Acta 12, 337 [1957].

<sup>12</sup> G. W. REED, H. HAMAGUCHI u. A. TURKEVICH, Geochim. Cosmochim. Acta 13, 248 [1958].

<sup>13</sup> H. VOSHAGE u. H. HINTERBERGER, Z. Naturforschg. 14 a, 194 [1959].



ten stößt. STOENNER und ZÄHRINGER<sup>14</sup> haben einige Eisenmeteorite mit der Kalium-Argon-Methode untersucht. Falls man ihre Resultate für Spallation-Kalium (VOSHAGE und HINTENBERGER<sup>13</sup>) korrigiert, bleiben noch die Alter für Cañon Diablo und Toluca gültig. Diese Meteorite ergaben verschiedene Alter zwischen 5 und  $13 \cdot 10^9$  Jahren. Eine Interpretation dieser hohen Alterswerte ist sehr schwierig, da sie nicht in das Bild passen, das man sich nach den übrigen Messungen von der Entstehung der Meteorite macht. Es bestände die Möglichkeit, daß diese Meteorite schon bei der Entstehung  $^{40}\text{Ar}$  enthielten. Die Anwesenheit von Uredelgasen ist in einigen Steinmeteoriten festgestellt worden (GERLING und LEVSKII<sup>15</sup>; GEISS und HESS<sup>6</sup>; REYNOLDS<sup>16</sup>; ZÄHRINGER und GENTNER<sup>17</sup>; STAUFFER<sup>18</sup> u. a.).

Die beiden Meteorite Cañon Diablo und Xiquipilco (= Toluca) wurden auch in der vorliegenden Arbeit untersucht.

Die bisherigen Ergebnisse von Altersmessungen an Meteoriten sind kürzlich von EBERHARDT und GEISS<sup>19</sup> zusammengefaßt worden.

Unsere ersten Resultate zeigten, daß das Rhenium-Osmium-Verhältnis in den Eisenmeteoriten groß genug ist, um Altersbestimmungen auf Grund des  $^{187}\text{Re}$ -Zerfalls zu ermöglichen. Ein Teil unserer Rhenium-Osmium-Messungen sind bereits publiziert bzw. vorgetragen worden (GEISS u. a.<sup>20</sup>, HERR u. a.<sup>21, 22, 32</sup>).

Die Gleichung für den Zerfall des  $^{187}\text{Re}$  können wir in folgender Form schreiben:

$$\alpha_0 - \alpha_t = \mu(e^{\lambda t} - 1).$$

Dabei sind

$\alpha_0 = {}^{187}\text{Os}/{}^{186}\text{Os}$  heute,  $\alpha_t = {}^{187}\text{Os}/{}^{186}\text{Os}$  zur Zeit  $t$ ,  
 $\mu = {}^{187}\text{Re}/{}^{186}\text{Os}$  heute,  $\lambda =$  Zerfallskonstante des  $^{187}\text{Re}$ ,  
 $t =$  „Zeitpunkt“ der Bildung des Meteoriten. (Zeit positiv gerechnet)

Die Anwendung dieser Zerfallsgleichung zur Altersbestimmung setzt folgende Annahmen voraus:

1. Das radioaktive Zerfallsgesetz ist streng gültig.
2. Das Verhältnis Rhenium/Osmium hat sich seit der Entstehung des Eisenmeteoriten ausschließlich durch den Zerfall des  $^{187}\text{Re}$  in  $^{187}\text{Os}$  geändert.

<sup>14</sup> R. W. STOENNER u. J. ZÄHRINGER, Geochim. Cosmochim. Acta **15**, 40 [1958].

<sup>15</sup> E. K. GERLING u. L. K. LEVSKII, Dokl. Akad. Nauk, USSR **110**, 750 [1956].

<sup>16</sup> J. H. REYNOLDS, Phys. Rev., Letters **4**, 351 [1960].

<sup>17</sup> J. ZÄHRINGER u. W. GENTNER, Z. Naturforschg. **16a**, 239 [1961].

<sup>18</sup> H. STAUFFER, Geochim. Cosmochim. Acta **24**, 70 [1961].

3. Kurz nach der Entstehung der Elemente hat sämtliches Osmium gleiche Häufigkeit des Isotops  $^{187}$  aufgewiesen.

Die Zerfallsgleichung hat zwei Unbekannte,  $\alpha_t$  und  $t$ . Auf diese beiden Größen werden wir bei den Altersberechnungen näher eingehen. Die Zerfallskonstante  $\lambda$  setzen wir für unsere Betrachtungen als bekannt voraus. Die Größen, die durch Messungen ermittelt wurden, sind  $\mu$  und  $\alpha_0$ .

## Analysen und Resultate

### a) Bestimmung von Rhenium und Osmium

Die Bestimmung der Rhenium–Osmium-Verhältnisse erfolgte durch Neutronenaktivierungsanalyse<sup>22</sup>. Je 1–2 g Eisenmeteorit wurden als Späne oder auch in Form kompakter Stücke im Harwell-Reaktor „BEPO“ bei einem Fluß von  $10^{12}$  n/cm<sup>2</sup> sec 3 Tage bestrahlt. Die Elemente Re und Os wurden beide in der gleichen Probe bestimmt. Die bestrahlten Eisenproben wurden vor der chemischen Aufarbeitung mit erwärmerter  $\text{HNO}_3$  abgeätzt und nach Zugabe von Trägermengen an Re und Os in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  30% gelöst. Durch Oxydation mit  $\text{CrO}_3$  wurde das Os als Tetroxyd verflüchtigt und in Thioharnstoff-säurelösung absorbiert. Das Re wurde aus konzentrierter Schwefelsäurelösung als  $\text{Re}_2\text{O}_7$  abdestilliert und über wiederholte Fällungsoperationen gereinigt. Die Präparate wurden schließlich in fester Form unter Einschaltung einer Aluminium-Absorptionsfolie im Endfensterzählrohr gemessen. Alle Standards wurden unter gleichen Bedingungen bestrahlt und aufgearbeitet. Die Resultate sind in Tab. 1 zusammengestellt. Es wurde besonderer Wert darauf gelegt, stets mehrere Re- und Os-Analysen an verschiedenen Proben des gleichen Meteoriten zu machen. — Die Werte zeigten untereinander gute Übereinstimmung und weisen somit eine sehr homogene Verteilung der Spurenelemente Os und Re im individuellen Eisenmeteoriten aus. Daher sind die Analysen-Daten repräsentativ für das extrahierte Osmium.

### b) Extraktion des Osmium aus den Eisenmeteoriten und Isotopenanalyse

Zur Extraktion des Os aus den Eisenmeteoriten wurden 5–100 g gespänten Meteoritenmaterials in 30-proz. Schwefelsäure gelöst und Os und Ru als Tetroxyde abdestilliert. Als Vorlage diente 6-n. HCl, zu der stetig eine 10-proz. Natriumsulfatlösung zugetropft wurde. Durch eine wiederholte Destillation unter Durchsaugen

<sup>19</sup> P. EBERHARDT u. J. GEISS, Proceedings of the Varenna Conference on Nuclear Geology, Sept. 1960.

<sup>20</sup> J. GEISS, B. HIRT, P. SIGNER, W. HERR u. E. MERZ, Helv. Phys. Acta **31**, 324 [1958].

<sup>21</sup> W. HERR, E. MERZ, J. GEISS, B. HIRT u. F. G. HOUTERMANS, Helv. Phys. Acta **32**, 282 [1959].

<sup>22</sup> W. HERR, W. HOFFMEISTER u. J. LANGHOFF, Z. Naturforschg. **15a**, 99 [1960].

Eisenmeteorite				
Meteorit	Klasse	Mittelwert ppm Os	Mittelwert ppm Re	Verhältnis Os/Re
Central Missourie	CtO	0,025	0,0024	10,4
Linwood	CtO	4,52 ± 0,18	0,271 ± 0,026	16,7 ± 1,7
Mount Joy	CtO	0,51 ± 0,15	0,026 ± 0,0055	19,6 ± 7,5
Odessa	CO	2,60 ± 0,10	0,251 ± 0,007	10,4 ± 0,5
Odessa Troilit			0,031 ± 0,011	
Treysa	MO	0,58 ± 0,04	0,093 ± 0,014	6,2 ± 1,0
Casas Grandes	MO	3,22 ± 0,27	0,45 ± 0,07	7,2 ± 1,2
Trenton	MO	1,60	0,200	8,0
Cañon Diablo	MO	2,07 ± 0,04	0,252 ± 0,011	8,21 ± 0,37
Henbury a)	MO	2,25 ± 0,16	0,215 ± 0,019	10,5 ± 1,2
Henbury (von BROWN u. GOLDBERG erhalten)		13,25	1,31	10,1
Xiquipilco	MO	2,55 ± 0,15	0,219 ± 0,028	11,6 ± 1,6
Carbo	MO	15,7 ± 0,66	1,28 ± 0,08	12,3 ± 0,9
Gibeon/Mucerop	FO	2,52 ± 0,27	0,237 ± 0,013	10,6 ± 1,3
Bethany (Krantz)	FO	3,20 ± 0,19	0,271 ± 0,008	11,8 ± 0,8
Grant	FO	0,1	0,0048	
Tocopilla	H	1,29 ± 0,11	0,252 ± 0,023	5,12 ± 0,62
San Martin	H	1,23	0,205	6,0
Negrillos	H	50,4 ± 4,4	4,80 ± 0,24	10,5 ± 1,1
Colomera	H	12,46	0,784	15,9
Sikhote Alin	H, CtO	≤ 0,025	≤ 0,01	
Monahans	NA	12,7 ± 0,2	1,13 ± 0,05	11,3 ± 0,5
Tlacotepec	NA	39,6 ± 2,2	2,92 ± 0,13	13,6 ± 1,0
Piñon	NA	28,3 ± 2,2	1,83 ± 0,09	15,5 ± 1,6
Santa Catharina	NA	0,16	0,03	
Otumpa	A	3,71	0,345	10,7
Lombard		1,14 ± 0,20	0,160 ± 0,007	7,1 ± 1,3
Dayton Ohio		0,047 ± 0,007	0,0050 ± 0,0019	9,4 ± 3,3
Loreto Baja		3,91	0,371	10,5
Aswam		0,225	0,016	13,7
Brenham (Eisenphase)	P	0,07	0,004	
Steinmeteorite				
Ramsdorf (Eisenphase)		2,57	0,188	13,7
Mocs (Eisenphase)	WHC	3,67	0,291	12,6
Mocs (Steinphase)	WHC	0,35	0,031	11,3

Tab. 1. Rhenium- und Osmiumgehalte von Meteoriten. Die angegebenen Fehler sind die 3-fachen quadratischen Fehler des Mittelwertes. Sie wurden aus 3 bis 6 Einzelbestimmungen errechnet. FO=Feiner Oktaedrit, MO=Mittlerer Oktaedrit, CO=Grober Oktaedrit, CtO=Gröbster Oktaedrit, H=Hexaedrit, P=Pallasit, NA=Nickelreicher Ataxit, A=Nickelarmer Ataxit, WHC=Weißer Hypersthen-Chondrit. Die Klassifizierung entstammt dem Katalog von PRIOR<sup>33</sup>.

von Luft wurde das Os gereinigt und in Salzsäure und Thioharnstoff-Lösung aufgefangen. Nach dem Konzentrieren der Lösung auf ein kleines Volumen von 1 bis 2 ml wurde der Os-Thioharnstoffkomplex alkalisch verseift und mit Thioacetamid (nach dem Ansäuern) das Os als Sulfid ausgefällt. Der Sulfid-Niederschlag wurde

abzentrifugiert, mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser mehrmals gewaschen und in ein kleines Quarzschnüffchen gebracht.

Im Wasserstoffstrom wird das Osmiumsulfid dann zu metallischem Os reduziert. Anschließend wird dieses im Sauerstoffstrom bei vorsichtigem Erwärmen mit der

Meteorite $^{187}\text{Os}/^{186}\text{Os}$		Irdische Proben $^{187}\text{Os}/^{186}\text{Os}$	
1. Tocopilla	$1,409 \pm 0,012$	Osmiridium Witwatersrand	$0,882 \pm 0,007$
	$1,43 \pm 0,07$		
2. Treysa	$1,20 \pm 0,11$	Osmiridium Südafrika	$0,890 \pm 0,008$
3. Casas Grandes	$1,128 \pm 0,006$	Osmiridium Australien II	$1,014 \pm 0,012$
	$1,127 \pm 0,008$		
4. Cañon Diablo	$1,127 \pm 0,019$	Osmiridium Ural	$1,023 \pm 0,009$
	$1,122 \pm 0,009$		
5. Gibeon/Mucerop	$1,110 \pm 0,012$	South American Crude Platinum	$1,053 \pm 0,006$
6. Bethany	$1,094 \pm 0,008$	Crude Platinum Alaska	$1,082 \pm 0,009$
7. Odessa Odessa (troilithaltig)	$1,086 \pm 0,010$		
	$1,091 \pm 0,016$		
8. Henbury a) b)	$1,073 \pm 0,011$	Osmiridium Australien I	$1,086 \pm 0,010$
	$1,125 \pm 0,030$		
9. Xiquipilco	$1,064 \pm 0,016$	$\text{K}_2\text{OsCl}_6$ (Merck) a)	$0,982 \pm 0,010$
	$1,062 \pm 0,019$	b)	$1,070 \pm 0,004$
10. Carbo	$1,056 \pm 0,011$		
11. Linwood	$1,016 \pm 0,014$		
12. Piñon	$1,015 \pm 0,019$		
13. Negrillos	$1,015 \pm 0,023$		
14. Tlacotepec	$1,004 \pm 0,018$	Messung von A. O. NIER (1937) 34	$1,036 \pm 0,040$

Tab. 2. Gemessene Isotopenverhältnisse  $^{187}\text{Os}/^{186}\text{Os} = \alpha_0$ . Die angegebenen Fehler sind die 3-fachen quadratischen Fehler des Mittelwertes. Die Proben Henbury a) und b) stammen aus verschiedenen Stücken des gleichen Meteoriten. Die Proben Merck a) und b) stammen aus verschiedenen Lieferungen.

Flamme zum Tetroxyd oxydiert und in einer mit Aceton-Trockeneis gekühlten Ampulle aufgefangen und unter Sauerstoffatmosphäre abgeschmolzen. Einzelheiten über die analytischen Bestimmungen und die Isolierung des Os siehe auch Anm. 23, 31.

Zur Isotopenanalyse wurde die Ampulle mit dem  $\text{OsO}_4$  an das Einlaßsystem eines NIER-Typ-Massenspektrometers angeschmolzen. Das  $\text{OsO}_4$  wurde dann durch flüssigen Stickstoff ausgefroren und unter Vakuum die Probe aufgebrochen und vorerst der Sauerstoff abgepumpt. Zur Verdampfung des  $\text{OsO}_4$  ersetzten wir den flüssigen Stickstoff durch Trockeneis-Alkoholmischung. Das  $\text{OsO}_4$  gelangte ohne „leak“ direkt in eine vergoldete Ionenquelle, wobei die Verdampfungsgeschwindigkeit durch eine zusätzliche Heizung reguliert wurde. Der Ionennachweis erfolgte durch einen Sekundär-Elektronen-Vervielfacher. Bei allen Proben mit Ausnahme von Henbury I und Treysa wurden  $\text{Os}^+$ - und  $\text{OsO}_4^+$ -Ionen gemessen. Die Resultate sind aus Tab. 2 ersichtlich. Die Häufigkeiten der Os-Isotope stimmten mit Ausnahme des  $^{187}\text{Os}$  innerhalb der Fehlergrenzen alle mit den Werten von NIER<sup>34</sup> überein. (Genaue Beschreibung der Isotopenanalyse des Osmium siehe HIRT<sup>24</sup>.)

### Diskussion der Ergebnisse

Da die Zerfallsgleichung zwei Unbekannte hat ( $\alpha_t$  und  $t$ ), können wir ohne zusätzliche Annahme

<sup>23</sup> W. HOFFMEISTER, Diss. Universität Köln 1961.

<sup>24</sup> B. HIRT, Diss. Universität Bern 1960.

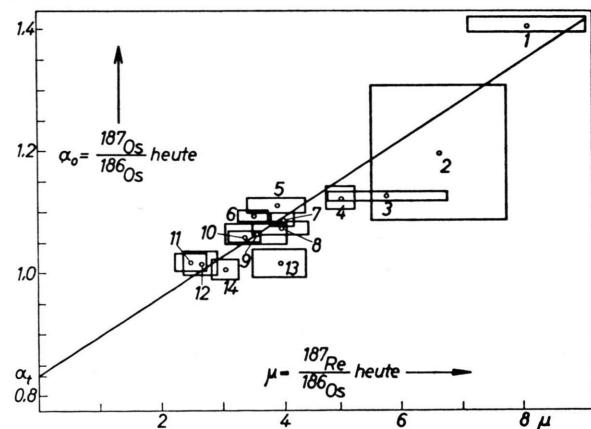


Abb. 1.  $\alpha_0 - \mu$ -Diagramm von 14 Eisenmeteoriten.  
(Benennung der Meteorite siehe Tab. 2.)

keine Alter berechnen. Wohl die einfachste Annahme ist die, daß sämtliche Meteorite gleiche Alter haben. In diesem Falle müßten in einem  $\mu - \alpha_0$ -Diagramm alle Meteorite auf einer Geraden liegen. Die Steigung der Geraden wäre dann ein Maß für das Alter.

Ein solches  $\mu - \alpha_0$ -Diagramm zeigt Abb. 1. Die eingezeichnete Regressionsgerade ist nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate berechnet worden, wobei die Meßpunkte der einzelnen Meteorite

umgekehrt proportional zum Quadrat der Meßfehler gewogen wurden.

Durch Extrapolation auf den Wert  $\mu=0$  ergibt sich das ursprüngliche Verhältnis  $\alpha_t = {}^{187}\text{Os}/{}^{186}\text{Os}$  zu 0,83. Dieser Wert liegt noch wesentlich unter dem tiefsten je gemessenen  $\alpha_0$ -Wert (0,88 in Osmiridium von Witwatersrand)! Die Steigung der Geraden  $d\alpha_0/d\mu$  beträgt 0,065 mit einer mittleren Abweichung von  $\pm 20\%$ . Damit erhält man

$$\lambda t = 0,063.$$

Zur Berechnung des Alters  $t$  müssen wir noch die Zerfallskonstante für das  ${}^{187}\text{Re}$  kennen. HERR und MERZ<sup>25</sup> gaben  $6,2 \pm 0,7 \cdot 10^{10}$  Jahre als wahrscheinlichsten Wert für die Halbwertszeit an.

Neuere Messungen an datierten Molybdänglaznen<sup>26</sup>, die an anderer Stelle veröffentlicht werden sollen, ergaben  $4,3 \cdot 10^{10}$  Jahre, wobei die Unsicherheit noch ca. 20% beträgt.

Mit dieser Halbwertszeit ergibt sich für die Eisenmeteorite ein Alter von  $4,0 \cdot 10^9$  Jahren. Die Genauigkeit dieser Aussage ist nicht nur durch den Fehler in der Halbwertszeit begrenzt, sondern auch durch die Unsicherheit in der Lage der Regressionsgeraden in Abb. 1. Zu einer besseren Definition der Lage dieser Geraden müßte man Meteorite mit sehr stark verschiedenen  $\mu$ -Werten haben. In der Hoffnung, solche zu finden, haben wir in möglichst vielen Meteoriten verschiedener Klasse die  $\mu$ -Werte bestimmt.

Für unsere Altersberechnung sind wir von der Annahme ausgegangen, daß alle untersuchten Meteorite gleiches Alter haben. Sie müßten dann im  $\mu - \alpha_0$ -Diagramm (Abb. 1) auf einer Geraden liegen. Ob diese Annahme gerechtfertigt ist, können wir auf Grund unserer Messungen nicht entscheiden. In der Tat liegen 3 Meteorite nicht auf dieser Geraden. Falls diese Streuung nicht durch systematische Meßfehler verursacht ist, haben die Meteorite verschiedene Alter. Das würde bedeuten, daß die einzelnen Meteorite zu verschiedenen Zeiten in ihrer heutigen chemischen Zusammensetzung gebildet wur-

den. Dadurch hätten die Meteorite nicht nur individuelle Alter, sondern auch individuelle  $\alpha_t$ . Zu einer Altersberechnung müßten dann weitere Annahmen gemacht werden.

Auf Grund der Osmiridiumprobe von Witwatersrand, Südafrika, können wir noch das  $\alpha_t$  für die Zeit der Bildung der Erdkruste abschätzen. (Das Osmiridium enthält praktisch kein Re<sup>27</sup>.) Wir müssen dazu das Alter der OsIr-Probe, das Alter der Erdkruste und das Verhältnis Rhenium/Osmium im Muttergestein der Probe kennen. Das Alter der Erdkruste nehmen wir zu  $4,5 \cdot 10^9$  Jahren an (PATTERSON u. a.<sup>10</sup>, HOUTERMANS<sup>28</sup>). Das mutmaßliche Muttergestein des Osmiridium hat ein Alter von ca. 3 Milliarden Jahren (NICOLAYSEN<sup>29</sup>). Für das Verhältnis Rhenium/Osmium im Muttergestein vor der Separation des Osmium nehmen wir den Wert 11,3 ( $\mu = 3,66$ ) des Steinmeteoriten Mocs. Dieser Wert stimmt genau überein mit dem Mittelwert aus den Eisenmeteoriten. Bemerkenswert ist auch die Übereinstimmung mit dem von CAMERON<sup>30</sup> für die kosmischen Häufigkeiten errechneten Wert für das Rhenium/Osmium-Verhältnis von 11,9. Ein ähnliches Verhältnis (9,3) bestimmten wir schließlich auch in der Edel-Metallphase eines „Spotted Norite“ vom Bushfeldmassiv, Südafrika.

Mit diesen Annahmen errechnet sich  $\alpha_t$  zu 0,80. Dieser Wert stimmt innerhalb der Fehlergrenzen mit dem  $\alpha_t$ -Wert von 0,83 überein, den wir unter der Voraussetzung der Gleichaltrigkeit der Meteorite errechnet haben. Diese Übereinstimmung spricht für die Hypothese der Gleichaltrigkeit der Eisenmeteorite.

Unsere Messungen und Ergebnisse sind durchaus mit der Annahme vereinbar, daß die Steinmeteorite, die Eisenmeteorite wie auch die Erdkruste ungefähr gleichzeitig vor etwa 4 bis 5 Milliarden Jahren gebildet wurden.

Für die freundliche Überlassung von Meteoritproben sind wir vor allem den Herren Dr. E. P. HENDERSON, Washington (Linwood, Casas-Grandes, Negrillos), Dr.

<sup>25</sup> W. HERR u. E. MERZ, Z. Naturforschg. **13a**, 231 [1958] ebenda **10a**, 613 [1955].

<sup>26</sup> B. HIRT, W. HERR u. W. HOFFMEISTER, Nature, Lond. (in Vorbereitung).

<sup>27</sup> G. E. BOYD u. Q. V. LARSON, J. Phys. Chem. **60**, 715 [1956].

<sup>28</sup> F. G. HOUTERMANS, Nuovo Cim. **10**, 1623 [1953].

<sup>29</sup> L. O. NICOLAYSEN (private Mitteilung 1959).

<sup>30</sup> A. G. W. CAMERON, Astrophys. J. **129**, 676 [1959].

<sup>31</sup> E. MERZ, Diss. Universität Mainz 1957.

<sup>32</sup> W. HERR, W. HOFFMEISTER, J. LANGHOFF, J. GEISS, B. HIRT u. F. G. HOUTERMANS, Proceedings of the Conference on the Use of Radioisotopes in the Physical Sciences and Industry, Copenhagen 1960, RICC/155.

<sup>33</sup> G. T. PRIOR, Catalogue of Meteorites, British Museum, London 1953.

<sup>34</sup> A. O. NIER, Phys. Rev. **52**, 855 [1937].

H. WÄNKE, Mainz (Treysa), Dr. E. ANDERS, Chicago (Piñon) und Prof. E. KRINOV, Moskau (Sichote Alin) sehr zu Dank verpflichtet.

Einige kleinere Proben entstammen der Sammlung von Prof. F. A. PANETH.

Die Osmiridium-Minerale wurden uns von Herrn Dr. L. O. NICOLAYSEN und der Johannesburg Consolidated Instrument Company, Ltd. sowie von Herrn Dr.

H. H. MORTIMER of the Engelhard Industries, Inc., Refining Division, Newark/N.Y., freundlicherweise zur Verfügung gestellt.

Die Untersuchungen wurden mit Sachmitteln des Bundesministeriums für Atomkernenergie und Wasserwirtschaft sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert. Der Schweizerischen Kommission für Atomwissenschaften danken wir für ihre Unterstützung.

## Änderung der kernmagnetischen Wechselwirkungen in Flüssigkeiten durch Einfluß von Festkörper-Oberflächen

Von H. KIMMEL

Aus dem Forschungslaboratorium der Siemens-Schuckertwerke AG, Erlangen  
(Z. Naturforsch. 16 a, 1058—1062 [1961]; eingegangen am 15. Juli 1961)

Messungen der Protonen-Relaxationszeiten an Gemischen von Wasser mit Spektralkohlepulver ergaben, daß mit zunehmendem Kohlegehalt die Spin-Spin-Wechselwirkung um Größenordnungen ansteigt, während sich die Spin-Gitter-Wechselwirkung im Vergleich dazu nur wenig ändert. Dieser Effekt läßt sich deuten, wenn man annimmt, daß die Brownsche Bewegung abwechselnd mit verschiedenen Korrelationszeiten erfolgt, welche den festkörpernahen bzw. -fernen Zuständen eines Moleküls entsprechen, wobei die Aufenthaltsdauer im Wirkungsbereich der Oberfläche kürzer ist als die Relaxationszeiten der Kernspins.

Bei Kernresonanzuntersuchungen hängt die Breite der Resonanzlinie und deren Sättigungsverhalten bei Hochfrequenzeinstrahlung von den Wechselwirkungen der Kerndipole mit ihrer näheren Umgebung ab. Deshalb ist es z. B. möglich, durch solche Untersuchungen Aufschluß über die Lage oder den Bewegungszustand der einzelnen Kerne relativ zueinander zu erhalten. Die exakte Berechnung solcher Probleme stößt jedoch meist auf beträchtliche Schwierigkeiten, so daß man sich häufig mit relativ groben Abschätzungen begnügt. Aus diesem Grunde soll auch im folgenden erst gesondert der experimentelle Befund, nämlich die Änderung der Wechselwirkungen in Flüssigkeiten durch Einfluß von Festkörperoberflächen beschrieben und erst im letzten Abschnitt eine Deutung des Effektes gegeben werden.

### 1. Die Relaxationszeiten als Maß für die Wechselwirkungen

Die Magnetisierung einer Probe kann sich nicht sofort einstellen, da die einzelnen Kernmomente infolge ihres Drehimpulses dem Einklappen in Feldrichtung einen Widerstand entgegensetzen; sie be-

ginnen zu präzidieren. Erst ein Energieaustausch mit der Umgebung, also eine Wechselwirkung, befähigt einen Kern, seine Einstellung zum äußeren Feld zu ändern. Für den zeitlichen Vorgang kann man ansetzen, daß die Änderungsgeschwindigkeit der Magnetisierung der Differenz zwischen dem momentanen Wert und dem Gleichgewichtszustand proportional ist. Das System nähert sich dem Endzustand exponentiell. Die Wechselwirkungen selbst werden dann einfach durch die Zeit charakterisiert (Relaxationszeit), in der diese Differenz auf den  $e^{-1}$ -Teil abgeklungen ist.

Eine reine Spin-Spin-Wechselwirkung vermag an der Energie bzw. Magnetisierung eines Spin-Systems nichts zu ändern, da hierdurch der Übergang eines Kernspins in einen Zustand kleinerer Energie stets mit dem Übergang eines anderen in einen solchen höherer Energie gekoppelt ist. Um die Magnetisierung zu ändern, ist ein Energieaustausch mit dem Gitter nötig \*, eine Spin-Gitter-Wechselwirkung. Aus diesen Überlegungen heraus nimmt man zwei verschiedene Relaxationsmechanismen an, und zwar einen in Richtung des konstanten Magnetfeldes  $H$  und einen in der dazu senkrechten Richtung. Die entsprechenden Relaxationszeiten nennt man die

\* Auf dem Gebiet der Kernresonanz faßt man den Begriff „Gitter“ allgemeiner und versteht darunter sämtliche Frei-

heitsgrade der Einzelteilchen mit Ausnahme der Spinorientierung.