

Uredelgase im Meteoriten Breitscheid

Von H. HINTENBERGER, H. KÖNIG und H. WÄNKE

Aus dem Max-Planck-Institut für Chemie (Otto-Hahn-Institut), Mainz

(Z. Naturforsch. 17 a, 306–309 [1962]; eingegangen am 27. Februar 1962)

Primordial rare gases have been found in the chondrite Breitscheid, which shows like Pantar light and dark regions. The primordial rare gases are only to be found in the dark portions; they amount to $179 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ STP/g helium}$ and $221 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^3 \text{ STP/g neon}$. The isotopic compositions of these primordial rare gases have been determined by subtraction of the amounts of the radiogenic and cosmic ray produced rare gases measured in the light portions. Possible alterations of the isotopic abundances of the primordial rare gases in the time interval between the end of the nucleosynthesis and their capture in the meteoritic matter are discussed. The radiogenic helium age has now been determined to be $1.63 \cdot 10^9$ years.

In einer früheren Arbeit¹ war bei der Bestimmung des Helium- und Neongehaltes im Meteoriten von Breitscheid festgestellt worden, daß von verschiedenen Stellen des Meteoriten entnommene Proben stark schwankende Werte für den Gehalt an den beiden leichten Edelgasen ergaben. Zahlreiche Analysen verschiedener Stücke des Meteoriten hatten für den Helium- und Neongehalt um eine Größenordnung differierende Werte geliefert. Massenspektroskopische Messungen hatten dann ergeben, daß der ³He-Gehalt in allen untersuchten Proben annähernd konstant blieb und nur der ⁴He-Gehalt variierte. Es lag somit der Verdacht nahe, daß es sich bei den überschüssigen Edelgasen um Uredelgase² handelte.

Inzwischen wurde von KÖNIG, KEIL, HINTENBERGER, WLOTZKA und BEGEMANN³ eine sehr große Menge Uredelgas im Meteoriten von Pantar festgestellt und gleichzeitig gezeigt, daß nur die dunklen Anteile Uredelgase enthielten. Diese Hell-dunkel-Struktur zeigt auch Breitscheid. Teile des Steins sind dunkler als andere, und diese dunkleren Anteile durchziehen den Meteoriten in Form eines Netzwerkes von breiten, unregelmäßig geformten Bändern, während der übrige Teil heller ist und in Form von Inseln oder Flecken in diesem Netzwerk liegt. Niemals wurde dunklere Substanz innerhalb von hellerer liegend beobachtet, so daß man den helleren Anteil als den ursprünglichen ansehen kann, während der dunklere durch eine spätere Veränderung, eine Durchtränkung oder Durchgasung des Gesteins, ent-

standen sein könnte. Diese Deutung der hellen und dunklen Teile hat bereits HENTSCHEL⁴ gegeben, denn er konnte nachweisen, daß sie sich im mikroskopischen Bild weder in der Zusammensetzung noch im Gefüge unterscheiden lassen. Die dunklere Färbung beruht nach HENTSCHEL auf einer dunkleren Einfärbung der Grundmassenbasis.

Die Unterschiede in der Struktur des Meteoriten stehen eindeutig im Zusammenhang mit den früher beobachteten Schwankungen des Edelgasgehaltes. Es wurden Proben der hellen und der dunklen Anteile sorgfältig aus einem Stück herauspräpariert. Da die beiden Anteile im Breitscheid schärfer abgesetzt sind als beim Pantar – einige Stücke von Breitscheid sind völlig frei von dunklen Anteilen – war es möglich, beide Teile praktisch rein zu gewinnen. Die Durchführung der Edelgasanalysen und die massenspektrometrischen Messungen der Isotopenhäufigkeiten der abgetrennten reinen Edelgase erfolgte in derselben Weise wie beim Pantar³. Die gefundenen Edelgasmengen und ihre Isotopenverhältnisse gibt Tab. 1 wieder.

Der helle Anteil besitzt mit $6,43 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ NTP/g Helium}$ und $27,2 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^3 \text{ NTP/g Neon}$ einen für Chondrite etwa normalen Edelgasgehalt. Das zeigt auch eine Analyse der Isotopenhäufigkeiten dieser Edelgase. Das ⁴He/³He-Verhältnis wurde zu 17,2 gefunden; für die im hellen Anteil vorhandene ³He-Menge wird damit ein Wert von $35,3 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^3 \text{ NTP/g}$ errechnet, der dem durch die Höhenstrahl-

¹ H. KÖNIG, H. WÄNKE u. K. I. MAYNE, *Geochim. Cosmochim. Acta* **17**, 339 [1959].

² Die Bezeichnung Uredelgase geht auf E. K. GERLING und L. K. LEWSKIJ (Dokl. Akad. Nauk, SSSR **110**, 750 [1956]) zurück, die als erste große Mengen überschüssige Edelgase im Meteoriten Staroye Pesyanoe gefunden hatten. Wir

wollen diese Bezeichnung beibehalten und werden weiter unten die Rechtfertigung diskutieren.

³ H. KÖNIG, K. KEIL, H. HINTENBERGER, F. WLOTZKA u. F. BEGEMANN, *Z. Naturforsch.* **16 a**, 1124 [1961].

⁴ H. HENTSCHEL, *Geochim. Cosmochim. Acta* **17**, 323 [1959].



Nr.	Probe Beschreibung	Ein- waage g	He 10 ⁻⁶ cm ³ /g	⁴ He 10 ⁻⁸ cm ³ /g	³ He 10 ⁻⁸ cm ³ /g	Ne 10 ⁻⁸ cm ³ /g	²⁰ Ne* %	²¹ Ne* %	²² Ne* %	²⁰ Ne 10 ⁻⁸ cm ³ /g	²¹ Ne 10 ⁻⁸ cm ³ /g	²² Ne 10 ⁻⁸ cm ³ /g	He Ne
1	heller Anteil	5,940	6,43	17,2	35,3	27,2	31,7	32,7	35,5	7,94	9,25	9,94	23,6
2	dunkler Anteil	1,736	186	430	43,0	248	85,6	4,2	10,2	212	10,5	25,3	74,9
3	vorwiegend heller Anteil	5,692	9,20	24	36,8	29,4	37,3	29,9	32,8	10,3	9,17	9,85	31,3

Tab. 1. Die angegebenen Helium- und Neonmengen sowie deren Isotopenverhältnisse sind mit Ausnahme der durch * gekennzeichneten Isotopenhäufigkeiten für Luftbeimischungen gemäß Apparaturblindwert korrigiert. (Diese Apparaturblindwerte betrugen im Durchschnitt ca. $1 \cdot 10^{-7}$ cm³ He und ca. $6 \cdot 10^{-8}$ cm³ Ne.)

Meteorit	He 10 ⁻⁶ cm ³ /g	⁴ He/ ³ He	³ He 10 ⁻⁸ cm ³ /g	Ne 10 ⁻⁸ cm ³ /g	²⁰ Ne/ ²¹ Ne	²⁰ Ne/ ²² Ne	⁴ He/ ²⁰ Ne
Breitscheid	179	2300	7,7	221	160	13,3	88
Pantar	1100	2900	38	425	155 — 350	12,1 — 12,7	280
Kapoeta	1370	3200	43	2580	350	13,9	57
Staroye Pesyanoe	7300	> 3300	< 220	2470	114	11,4	330
Luft	—	770000	—	—	355	10,3	0,32

Tab. 2.

lung im gesamten Meteoriten erzeugten ³He entsprechen wird. Die beobachteten Isotopenhäufigkeiten des Neons zeigen, daß das im hellen Anteil gefundene Neon rein kosmogenen Ursprungs ist. Die Menge des kosmogen erzeugten ²¹Ne beträgt $9,2 \cdot 10^{-8}$ cm³ NTP/g. Für das Verhältnis der Produktionsraten für ³He und ²¹Ne ergibt sich daher ³He : ²¹Ne = 3,9 in sehr guter Übereinstimmung mit an anderen Steinmeteoriten gemessenen Werten ^{5, 6}.

Der dunkle Anteil enthält $186 \cdot 10^{-6}$ cm³ NTP/g Helium und $248 \cdot 10^{-8}$ cm³ NTP/g Neon, d. h. etwa dreißigmal mehr Helium und neunmal mehr Neon pro Gramm als der helle Anteil. Tab. 1 enthält noch die Analysenwerte einer weiteren Probe vorwiegend hellen Materials. Berücksichtigt man die Fehlergrenzen von etwa 5% für die Bestimmung der absoluten Mengen der Edelgase, so ergibt sich, daß diese Probe etwa 1% vom dunklen Anteil enthalten hat. Nimmt man für den dunklen Anteil die gleichen Mengen radiogenen und kosmogenen Heliums an wie im hellen Anteil, so sind fast 97% des im dunklen Anteil gefundenen Heliums Urgas, und man findet für dieses Urhelium ein Isotopenverhältnis ⁴He/³He = 2300. In gleicher Weise ergibt sich, daß von dem im dunkleren Anteil gefundenen Neon 89% Urneon sind; die Isotopenverhältnisse dieses Urneons betragen:

$$^{20}\text{Ne}/^{21}\text{Ne} = 160 \quad \text{und} \quad ^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne} = 13,3.$$

Zur Berechnung dieser Isotopenverhältnisse sind teilweise beträchtliche Korrekturen notwendig, da die Spallationsedelgase bei den seltenen Isotopen ³He und ²¹Ne bis zu ca. 90% der im dunklen Anteil gefundenen Edelgasmengen ausmachen. Die dadurch bedingten Fehler belaufen sich für die Verhältnisse ²⁰Ne/²²Ne auf ca. 10%, für ²⁰Ne/²¹Ne auf über 50% und für ⁴He/³He auf etwa 25%.

In Tab. 2 sind zum Vergleich neben den Mengen- und Isotopenverhältnissen der Uredelgase im Breitscheid noch die entsprechenden Werte für Pantar, Kapoeta und Staroye Pesyanoe aufgeführt. Unter Berücksichtigung der experimentellen Fehler und der für Kapoeta und Staroye Pesyanoe unbekannten Spallations-Edelgasmengen ergibt sich für diese vier bisher bekannten Meteorite mit großem Uredelgasgehalt eine recht gute Übereinstimmung für das ⁴He/³He- sowie das ²⁰Ne/²²Ne-Verhältnis, obwohl die Mengen der Uredelgase sehr verschieden sind. Ziemlich groß sind die Variationen des ⁴He/²⁰Ne-Verhältnisses, doch vermuten wir, daß diese Unterschiede zumindest teilweise durch Diffusionsverluste erklärt werden können, vor allem im Falle von Breitscheid, dessen radiogenes Heliumalter (siehe weiter unten) wesentlich tiefer liegt als sein Kalium-Argon-Alter. Überraschenderweise liegt für die Meteorite Staroye Pesyanoe, Pantar und Breitscheid das ²⁰Ne/²¹Ne-Verhältnis unter dem des atmosphärischen

⁵ P. EBERHARDT u. A. EBERHARDT, Z. Naturforschg. **16 a**, 236 [1961].

⁶ H. HINTENBERGER, H. KÖNIG u. H. WÄNKE, in Vorbereitung, erscheint in Z. Naturforschg.

Neons. Dieser Befund könnte sehr wichtig sein. Gerade dieses Verhältnis muß jedoch wegen der sehr großen notwendigen Korrektur für Spallations- ^{21}Ne als ziemlich unsicher betrachtet werden, so daß es noch zu früh erscheint, näher darauf einzugehen. Wir wollen nur kurz die Frage diskutieren, ob die in den Meteoriten aufgefundenen Uredelgase tatsächlich die Mengen- und Isotopenverhältnisse der Edelgase am Ende der Elementsynthese richtig wiedergeben bzw. wieweit diese Verhältnisse verfälscht sein können.

Die Befunde am Pantar und Breitscheid scheinen darauf hinzudeuten, daß die Uredelgase erst nach weitgehender Erhaltung und Verfestigung der Meteoritenmaterie in diese eingebracht wurden. Der Zeitpunkt dieser Einbringung ist unbekannt, man muß daher die Möglichkeit ins Auge fassen, daß die Uredelgase an anderer Stelle als in der Meteoritenmaterie Veränderungen ausgesetzt waren. So ist es wohl ohne weiteres verständlich, daß die Häufigkeiten von ^3He und ^{21}Ne wegen der großen Seltenheit dieser Kerne durch Kernreaktionen verschoben sein können. Auch die in dieser Arbeit angegebenen Häufigkeiten dieser beiden Kerne können deshalb eigentlich nur als obere Grenzen angesehen werden. Dagegen sind durch Kernreaktionen im Falle ^4He , ^{20}Ne , ^{22}Ne und wohl auch für ^{36}Ar keine merklichen Verfälschungen möglich; für ^{38}Ar wäre ein kleiner Spallationsanteil denkbar.

Eine Aussage für das Isotop ^{40}Ar im Urargon war bisher nicht möglich, da der weitaus überwiegende Teil dieses Isotops sicherlich radiogenen Ursprungs ist und vermutlich in der Meteoritenmaterie entstand. Nimmt man für das Verhältnis Kalium/Uran in der Urmaterie einen Wert an, der dem heute in Chondriten gefundenen von 10^5 entspricht, so findet man, daß in einem solchen Material heute pro Zeiteinheit 1,8-mal soviel ^{40}Ar als ^4He entsteht. Die Heliumproduktion aus dem Thorium wurde dabei in Rechnung gesetzt mit einer 3,5-mal größeren Häufigkeit für Thorium wie für Uran. Vor $4,5 \cdot 10^9$ Jahren war das Verhältnis der Produktionsraten $^{40}\text{Ar}/^4\text{He} = 6$. Wenn man annimmt, daß etwa 20% des ^{40}Ar , das z. B. im Staroye Pesyanoe² und Ka-

poeta⁷ gefunden wurde, schon vor dem Einbau der Uredelgase in diesen Meteoriten durch radioaktiven Zerfall zu dem Urargon hinzukamen, also etwa $10^{-5} \text{ cm}^3 \text{ NTP/g } ^{40}\text{Ar}$ (wobei noch nicht bewiesen ist, daß für Staroye Pesyanoe und Kapoeta die gleichen Einbaumechanismen gelten wie für Pantar und Breitscheid), so sieht man sofort, daß ^4He im Urgan durch radiogenes Helium nur zu etwa 1‰ verfälscht sein kann.

Für das Verhältnis der kosmischen Häufigkeiten von $^4\text{He}/^{20}\text{Ne}$ hat man etwa einen Wert von 400^{8,9} anzunehmen. Die Unsicherheit dieses Wertes erreicht etwa einen Faktor 2. Fast das gleiche Verhältnis findet sich im meteoritischen Urgan. Mit Hilfe der allgemeinen Formel für das Entweichen eines Gases aus einem Gravitationsfeld^{10,11} läßt sich leicht zeigen, daß einer Verschiebung des $^4\text{He}/^{20}\text{Ne}$ -Verhältnisses um einen Faktor 2 infolge teilweisen Entweichens aus einem Gravitationsfeld eine maximale Verschiebung des $^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$ -Verhältnisses von etwa 10% entspricht. Die tatsächliche Verschiebung dieses Verhältnisses wird sogar noch wesentlich kleiner sein. Daraus folgt, daß der Wert für das Verhältnis $^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$, wie er sich aus dem Urneon der Meteorite ergibt, auf mindestens 10% mit dem Wert für das Verhältnis der kosmischen Häufigkeiten dieser beiden Isotope übereinstimmen sollte.

Da man nach dem weiter oben Gesagten annehmen darf, daß das in dem hellen Anteil vorhandene Helium nur kosmogen und radiogen erzeugt ist, läßt sich auch für Breitscheid ein radiogenes Heliumalter berechnen, wenn man den kosmogen erzeugten Anteil des ^4He berücksichtigt. Man kann diesen Anteil etwa gleich dem dreifachen Betrag der gefundenen ^3He -Menge setzen, so daß die Menge radiogenen ^4He $4,99 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ NTP/g}$ beträgt. Mit einem Urangehalt dieses Meteoriten¹² von $1,24 \cdot 10^{-8} \text{ g/g}$ und einem Th/U-Verhältnis = 3,5 ergibt sich für den Meteoriten von Breitscheid ein radiogenes Heliumalter von $1,63 \cdot 10^9$ Jahren. Es liegt wesentlich niedriger als früher¹ angegeben wurde, da diesen Berechnungen ein zu hoher Heliumwert zugrunde gelegt worden war. Es liegt auch bedeutend niedriger als das Kalium-Argon-Alter, welches früher¹³ zu

⁷ J. ZÄHRINGER u. W. GENTNER, Z. Naturforschg. **15 a**, 600 [1960].

⁸ E. ANDERS, erscheint in Rev. Mod. Phys. 1962.

⁹ H. E. SUESS u. H. C. UREY, Handbuch der Physik, Springer-Verlag, Berlin, Göttingen, Heidelberg 1958, Bd. 51, S. 296.

¹⁰ J. H. JEANS, Dynamische Theorie der Gase, Vieweg u. Sohn, Braunschweig 1926, S. 436.

¹¹ H. E. SUESS, J. Geol. **57**, 600 [1949].

¹² H. KÖNIG u. H. WÄNKE, Z. Naturforschg. **14 a**, 866 [1959].

¹³ H. KÖNIG u. H. WÄNKE, Geochim. Cosmochim. Acta **17**, 350 [1959].

$(3,33 \pm 0,12) \cdot 10^9$ Jahren bestimmt wurde. Eine Verfälschung des Kalium-Argon-Alters durch Urargon scheint nur in geringem Maße möglich, so daß die Differenz des radiogenen Heliumalters zum Kalium-Argon-Alter wohl durch Diffusionsverluste von radiogenem Helium erklärt werden muß. Daneben ist in geringem Maße vermutlich auch radiogenes Argon verloren gegangen.

Die Proben des Meteoriten Breitscheid verdanken wir der Sammlung F. A. PANETH.

Für Mithilfe bei der Ausführung der experimentellen Arbeiten danken wir herzlich Fräulein H. LÜCKERT, Fräulein H. HARASIN und den Herren B. SPETTEL und B. WELLNER.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft haben wir für die leihweise Überlassung eines HF-Generators und dem Bundesministerium für Atomkernenergie für weitere Sachbeihilfen zu danken.

The research reported in this paper has been sponsored in part by the Office of Aerospace Research, Air Force Cambridge Research Laboratories, U.S. Air Force, through its European Office under Contract No. AF 61 (052)-334.

Über den Bruch der chemischen Bindung in Bromokomplexen der Edelmetalle als Folge des ^{80}Br -Kernisomeren-Übergangs*

Von W. HERR und G. B. SCHMIDT

Aus dem Institut für Kernchemie der Universität Köln
und der Arbeitsgruppe „Institut für Radiochemie“ der Kernforschungsanlage Jülich
sowie dem Max-Planck-Institut für Chemie (Otto-Hahn-Institut), Mainz
(Z. Naturforschg. 17 a, 309—314 [1962]; eingegangen am 22. Februar 1962)

An den ^{80m}Br -markierten Hexabromokomplexen der vierwertigen Metalle Re, Os, Ir und Pt sowie den Pentamminbromokomplexen des Co, Rh und Ir wurde der als Folge des ^{80}Br -Kernisomeren-Überganges abtrennbare Prozentsatz von freien $^{80}\text{Br}^-$ -Ionen gemessen. Während an den festen Hexabromokomplexen keine Trennung beobachtet wurde, konnten wir dagegen an den kristallinen Pentamminbromokomplexen des Co, Rh und Ir 88, 80 bzw. 75% der ^{80}Br -Tochter-Aktivität abtrennen. Bei 150 °C beobachteten wir an der Rh-Verbindung 51% Retention gegenüber 20% bei 20 °C.

In Lösung fanden wir je nach Art des Komplexes charakteristische Werte (79—92%) für die $^{80}\text{Br}^-$ -Ausbeute. Die Ergebnisse weisen darauf hin, daß auch in Lösung für die jeweilige Retention Stabilisierungsprozesse bestimmend sind. Den empfindlichen $[\text{PtBr}_6]^{4-}$ -Komplex konnten wir hingegen nur in Gegenwart von Br-Austausch-Inhibitoren (wie $\text{K}_2[\text{IrCl}_6]$, $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, Br_2 , Cl_2 usw.) untersuchen. Allerdings beeinflussen diese Stoffe selbst die Ausbeute an $^{80}\text{Br}^-$. Im Pt-System ließen sich in H_2SO_4 -saurer Lösung je nach Art des Inhibitors 55—72% $^{80}\text{Br}^-$ abtrennen. Weiterhin wurde gefunden, daß hier die $^{80}\text{Br}^-$ -Ausbeute mit der freien Halogenionenkonzentration der Lösung auf maximal 85% ansteigt. Zugabe von Aceton oder Methanol wirkt ausbeuteerhöhend. Die Befunde werden als Folge der hohen positiven Aufladung des vom Kernprozeß betroffenen ^{80}Br -Atoms diskutiert. Am Pt-System werden zusätzlich „aktivierte“ Halogenaustausch-Reaktionen und Reaktionen „angeregter“ Komplexionen angenommen.

Es ist seit längerer Zeit bekannt^{1, 2}, daß beim Kernisomeren-Übergang $^{80m}\text{Br} \rightarrow ^{80g}\text{Br}$ das Tochteratom eine chemische Bindung zu lösen oder neu einzugehen imstande ist³⁻¹². Diese Reaktivität wird

allgemein zurückgeführt auf die hohe positive Aufladung¹³⁻¹⁶ nach der Emission von Konversions- und AUGER-Elektronen. Demgegenüber ist die effektive Rückstoß-Energie vergleichsweise sehr gering.

* Teilweise vorgetragen: I.A.E.A. „Symposium on the Chemical Effects of Nuclear Transformation“, Prag, Okt. 1960. Kurzfassung: Z. Elektrochemie 64, 1037 [1960].

¹ D. C. DE VAULT u. W. F. LIBBY, Phys. Rev. 55, 322 [1939]; J. Amer. Chem. Soc. 63, 3216 [1941].

² E. SEGRÉ, R. S. HALFORD u. G. T. SEABORG, Phys. Rev. 55, 321 [1939].

³ J. E. WILLARD, J. Amer. Chem. Soc. 62, 256 [1940].

⁴ W. H. HAMILL u. J. A. JOUNG, J. Chem. Phys. 20, 888 [1952].

⁵ A. W. ADAMSON u. J. M. GRUNLAND, J. Amer. Chem. Soc. 73, 5508 [1951].

⁶ C. C. COFFIN u. W. D. JAMIESON, J. Chem. Phys. 20, 1324 [1952].

⁷ J. F. HORNING u. J. E. WILLARD, J. Amer. Chem. Soc. 75, 461 [1953].

⁸ G. LEVEY u. J. E. WILLARD, J. Amer. Chem. Soc. 78, 2351 [1956].

⁹ A. A. GORDUS u. J. E. WILLARD, J. Amer. Chem. Soc. 79, 4609 [1957].

¹⁰ R. H. LUEBBE JR. u. J. E. WILLARD, J. Chem. Phys. 29, 124 [1958].

^{10a} R. DREYER, Dissertation, Humboldt-Universität, Berlin 1958.

¹¹ J. G. CAMPBELL, J. Chim. Phys. 56, 480, 665 [1959].

¹² G. HARBOTTLE, J. Amer. Chem. Soc. 82, 805 [1960].

¹³ E. P. COOPER, Phys. Rev. 61, 1 [1942].

¹⁴ S. WEXLER u. T. H. DAVIES, Phys. Rev. 88, 1203 [1952].

¹⁵ S. WEXLER u. G. R. ANDERSON, J. Chem. Phys. 33, 850 [1960].

¹⁶ M. L. PERLMAN u. J. A. MISKEL, Phys. Rev. 91, 899 [1953].