

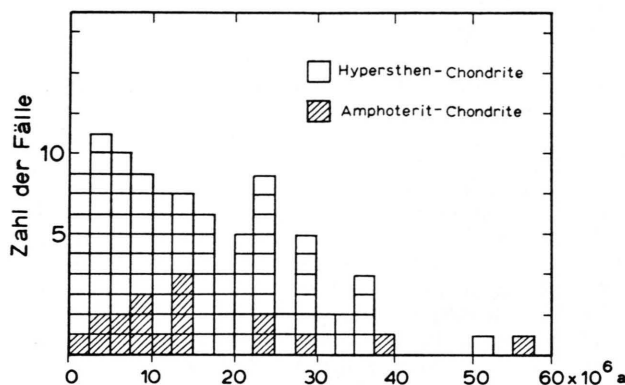


Abb. 2. Histogramm der He^3 -Bestrahlungsalter von 81 Hypersthen-Chondriten² zusammen mit den in der Tabelle aufgeführten Amphoterit-Chondriten.

von $(4 \pm 0,5) \cdot 10^9$ Jahren besitzen, läßt sehr stark vermuten, daß sie demselben Protokörper entstammen.

Durch die kosmische Strahlung produziertes Lithium und Calcium in Eisenmeteoriten

H. HINTENBERGER, H. VOSHAGE und H. SARKAR *

Max-Planck-Institut für Chemie (Otto-Hahn-Institut), Mainz
(Z. Naturforsch. **20 a**, 965—967 [1965]; eingegangen am 11. Juni 1965)

Während ihrer Umläufe im interplanetaren Raum sind die Meteorite einem Bombardement durch die hochenergetischen Teilchen der kosmischen Strahlung ausgesetzt. Durch Spallationsreaktionen werden in den Meteoriten „kosmogene“ Nuklide erzeugt, deren Nukleonenzahlen kleiner sind als die der Targetnuklide. Als vollständig oder teilweise kosmogen sind in Eisenmeteoriten neben einer großen Zahl von Radionukliden und den massenspektrometrisch leicht nachweisbaren stabilen Nukliden der Edelgase He, Ne und Ar auch die folgenden Nuklide identifiziert worden: ^39K , ^{40}K und ^{41}K , ferner ^{42}Ca , ^{43}Ca , ^{44}Ca und ^{46}Ca und schließlich ^{45}Sc sowie ^{50}V . Eine Literaturübersicht hierzu findet sich in einer neueren Arbeit in dieser Zeitschrift¹.

In früheren Arbeiten²⁻⁷ haben wir über den Nachweis von kosmogenem Kalium in Eisenmeteoriten berichtet. Aus den Isotopenhäufigkeiten des Kaliums können die Bestrahlungsalter der Eisenmeteorite bestimmt werden. Zur Extraktion des Kaliums wurden die Meteoritproben im Vakuum erhitzt und das in Form von posi-

Zur Klassifikation von Amphoterit-Chondriten kann man als spezifisches Merkmal neben der hohen Fa-Zahl, dem Fehlen von Chondren sowie der Brekzienstruktur nun auch die starken K-Inhomogenitäten heranziehen.

Die Verteilung der He^3 -Bestrahlungsalter ähnelt, wie schon erwähnt^{2,6} (Histogramm Abb. 2), der der Hypersthen-Chondrite und unterstützt die Annahme, daß die Amphoterit-Chondrite eine Unterklasse der Hypersthen-Chondrite darstellen. Im Gegensatz zu den Bronzit-Chondriten muß man für diese beiden Gruppen annehmen, daß sie durch mehrere, zeitlich unabhängige Ereignisse entstanden sind.

Die Amphoterit-Chondrite machen etwa 5% aller Chondrite oder etwa 8% der Hypersthen-Chondrite aus. Falls auch die Hypersthen-Chondrite vom Mond stammen, müßten sie mehreren Einschlägen zuzuschreiben sein. Die Amphoterit-Chondrite würden dann aus ganz bestimmten Gegenden des Mondes stammen, welche die Zusammensetzung der Amphoterit-Chondrite besitzen und einen entsprechenden Teil der Mondoberfläche ausmachen. Vielleicht kommen dafür bestimmte Mare, Krater etc. in Frage, die vor $4 \cdot 10^9$ Jahren entstanden sind.

tiven Ionen aus der Probe austretende Kalium mit Hilfe eines elektrischen Feldes auf einem Platindraht aufgefangen, der dann als Ionenquelle in einem Massenspektrometer zur Messung der Isotopenhäufigkeiten des Kaliums benutzt wurde.

Durch eine Weiterentwicklung dieses thermionischen Nachweisverfahrens⁸, bei welchem die Extraktion des Kaliums nicht in einer getrennten Apparatur wie bisher, sondern in der Ionenquelle selbst erfolgt, ist es uns gelungen, die Ionenausbeute wesentlich zu verbessern und außer den Kaliumisotopen auch die Isotope des Lithiums und des Calciums als Spallationsprodukte der kosmischen Strahlung nachzuweisen.

Abb. 1 zeigt ein Massenspektrum von Lithium aus dem Eisenmeteoriten Trenton⁹ und im Vergleich dazu das Spektrum von terrestrischem Lithium. Der in der gleichen Apparatur für terrestrisches Lithium beobachtete, unkorrigierte $^7\text{Li}/^6\text{Li}$ -Verhältniswert betrug 11,8. Der zeitliche Verlauf des $^7\text{Li}/^6\text{Li}$ -Verhältnisses während der sehr langsamen Aufheizung einer Probe des Meteoriten Trenton ist in Abb. 2 wiedergegeben. Schon die ersten Lithiumspuren, die am Anfang des Versuches emittiert wurden, zeigten ein $^7\text{Li}/^6\text{Li}$ -Verhältnis, das zwischen 3 und 6 lag. Im Laufe des Versuchs fiel das Verhältnis auf einen Minimalwert von $1,25 \pm 0,2$ ab. Bei allen bisher mit verschiedenen Proben des Meteoriten Trenton durchgeführten Versuchen wurde dieses

* In dieser Arbeit werden Teilergebnisse aus der Dissertation von H. SARKAR verwendet (D 77).

¹ H. HINTENBERGER u. H. WÄNKE, Z. Naturforsch. **19 a**, 210 [1964].

² H. VOSHAGE u. H. HINTENBERGER, Z. Naturforsch. **14 a**, 194 [1959].

³ H. VOSHAGE u. H. HINTENBERGER, Z. Naturforsch. **14 a**, 828 [1959].

⁴ H. VOSHAGE u. H. HINTENBERGER, Z. Naturforsch. **16 a**, 1042 [1961].

⁵ H. VOSHAGE, Z. Naturforsch. **17 a**, 422 [1962].

⁶ H. VOSHAGE u. H. HINTENBERGER, in „Radioactive Dating“, Int. Atomic Energy Agency, Wien 1963, S. 367.

⁷ H. VOSHAGE u. D. C. HESS, Z. Naturforsch. **19 a**, 341 [1964].

⁸ Eine ausführliche Beschreibung der Versuchstechnik erfolgt an anderer Stelle.

⁹ Die Probe stammt aus dem Zentrum eines 260 kg schweren Fundstückes dieses Meteoriten.

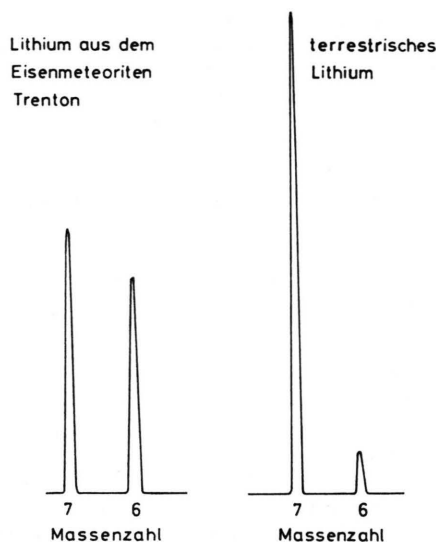


Abb. 1. Massenspektren von Lithium aus dem Eisenmeteoriten Trenton und von terrestrischem Lithium.

Minimalverhältnis erreicht, das über Stunden praktisch konstant blieb. Erst wenn der Lithiumvorrat der Probe nahezu erschöpft war und die Ionenströme nach jeder Temperaturerhöhung der Probe nach einer vorübergehenden Intensitätssteigerung schnell auf kleine Werte abfielen, zeigte sich wieder ein leichter Anstieg der ${}^7\text{Li}/{}^6\text{Li}$ -Verhältnisse bis auf Werte von etwa 2.

Offensichtlich handelt es sich hier um die Massenspektren von Mischungen aus kosmogenem Meteoriten-Lithium und terrestrischem Lithium normaler Isotopenzusammensetzung. Das terrestrische Lithium ist teils als Oberflächenverunreinigung in der Meteoritenprobe vorhanden, teils wird es von den bis auf über 1000 °C erhitzten Ionenquellenbauteilen emittiert. Die zeitlichen Veränderungen des ${}^7\text{Li}/{}^6\text{Li}$ -Verhältnisses sind durch Änderungen des Mischungsverhältnisses der verschiedenen Komponenten bedingt. Wir sind der Ansicht, daß der Minimalwert ${}^7\text{Li}/{}^6\text{Li} = 1,25 \pm 0,2$ nicht wesentlich

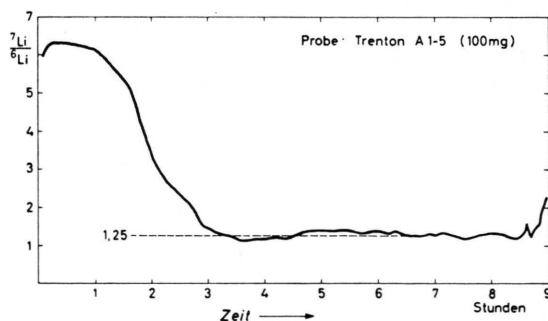


Abb. 2. Zeitlicher Verlauf des ${}^7\text{Li}/{}^6\text{Li}$ -Verhältnisses während der Aufheizung einer Probe des Eisenmeteoriten Trenton.

¹⁰ F. YIOU, R. Klapisch, E. Gradsztajn, M. Epherre u. R. Bernas, Institute of Petroleum / A.S.T.M. Mass Spectrometry Symposium, Paris, Sept. 1964.

größer ist als der Verhältniswert für rein kosmogenes Meteoriten-Lithium. Argumente für diese Folgerung stellen die zeitliche Konstanz sowie Reproduzierbarkeit des Minimalwertes dar. Wahrscheinlich liegt das ${}^7\text{Li}/{}^6\text{Li}$ -Verhältnis für rein kosmogenes Lithium bei etwa $1,1 \pm 0,2$.

Der von uns erhaltene Minimalwert von 1,25 für das ${}^7\text{Li}/{}^6\text{Li}$ -Verhältnis von meteoritischem Spallationslithium ist mit dem von YIOU, Klapisch, Gradsztajn, Epherre und Bernas¹⁰ erhaltenen Wert 1,3 für das Verhältnis $\sigma({}^7\text{Li})/\sigma({}^6\text{Li})$ der Spallations-Wirkungsquerschnitte beim Bombardement von Vanadium mit 150 MeV-Protonen vergleichbar; hierbei ist in $\sigma({}^7\text{Li})$ das radiogene ${}^7\text{Li}$ aus dem spallogenen ${}^7\text{Be}$ (Halbwertszeit: 53 Tage) eingeschlossen. Auch dieser Vergleich legt nahe, daß das von uns gemessene ${}^7\text{Li}/{}^6\text{Li}$ -Verhältnis von 1,25 von dem Isotopenverhältnis für reines Spallationslithium aus Eisen nicht sehr verschieden sein kann.

Es konnte auch meteoritisches Calcium beobachtet werden, dessen Isotopenhäufigkeiten deutlich verschieden waren von den Häufigkeiten terrestrischen Calciums. Abb. 3 zeigt den zeitlichen Verlauf der Isotopenhäufigkeitsverhältnisse ${}^{42}\text{Ca}/{}^{44}\text{Ca}$ und ${}^{43}\text{Ca}/{}^{44}\text{Ca}$ während einer Extraktion von Calcium aus dem Meteoriten Trenton. Die stationären Werte waren bei diesem Versuch ${}^{42}\text{Ca}/{}^{44}\text{Ca} = 0,42_5$ und ${}^{43}\text{Ca}/{}^{44}\text{Ca} = 0,25$; für ${}^{46}\text{Ca}/{}^{44}\text{Ca}$ ergab sich ein Wert von 0,007. Die entsprechenden Werte für terrestrisches Calcium sind 0,31; 0,070 bzw. 0,0016 (vgl. Tab. 1, Zeile 3 bzw. 1). Die Unterschiede dieser Werte für meteoritisches und terrestrisches Calcium sind auf das Vorhandensein einer kosmogenen Komponente zurückzuführen.

Die Größe der kosmogenen Komponente in den verschiedenen meteoritischen Calciumisotopen kann abgeschätzt werden, wenn man neben den Isotopenhäufigkeiten der normalen Komponente auch die der rein kosmogenen Komponente kennt. Die in Zeile 2 der Tab. 1 hierfür angegebenen Werte haben wir aus den von Barr¹¹ angegebenen Querschnitten für die Produktion der Kernreaktionsprodukte bei der Spallation von Kupferkernen durch 5,7 GeV-Protonen berechnet. Mit der

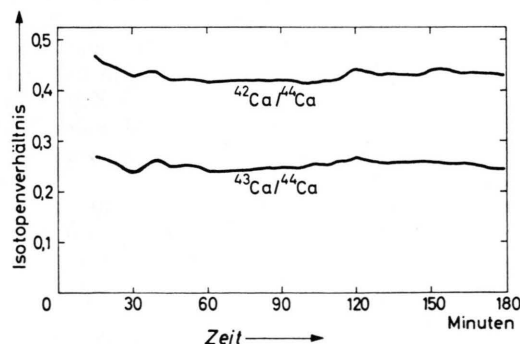


Abb. 3. Zeitlicher Verlauf des ${}^{42}\text{Ca}/{}^{44}\text{Ca}$ - und des ${}^{43}\text{Ca}/{}^{44}\text{Ca}$ -Verhältnisses während der Extraktion von Calcium aus einer Probe des Meteoriten Trenton.

¹¹ D. W. Barr, University of California — Radiation Laboratory Report No. 3793, 1957.

	Symbol	Relative Häufigkeit bei Massenzahl A					
		$A=40$	$A=42$	$A=43$	$A=44$	$A=46$	$A=48$
Normales (terrestrisches) Ca	$(^{A}\text{Ca}/^{44}\text{Ca})_n$	47,0	0,310	0,070	1,00	0,0016	0,090
Rein kosmogenes Spallations-Ca *	$(^{A}\text{Ca}/^{44}\text{Ca})_k$	0,048	0,955	0,960	1,00	0,014	0,0006
Gemessene Werte für meteorit. Ca	$(^{A}\text{Ca}/^{44}\text{Ca})_m$	(64,3) **	0,425	0,250	1,00	0,007	—
Berechneter Prozentsatz an kosmogenem Ca in meteorit. Ca	$(^{A}\text{Ca}_k/^{A}\text{Ca})_m$	—	40%	78%	18%	87%	—

* Berechnet aus den von BARR¹¹ angegebenen Produktionsquerschnitten bei Spallation von Cu durch 5,7 GeV-Protonen.

** Enthält auch kosmogenes ^{40}K .

Tab. 1. Relative Isotopenhäufigkeiten in terrestrischem, in reinem Spallations- und in meteoritischem Calcium [bezogen auf $H(^{44}\text{Ca})=1$] sowie hieraus berechnete Anteile von kosmogenem Calcium im meteoritischen Calcium.

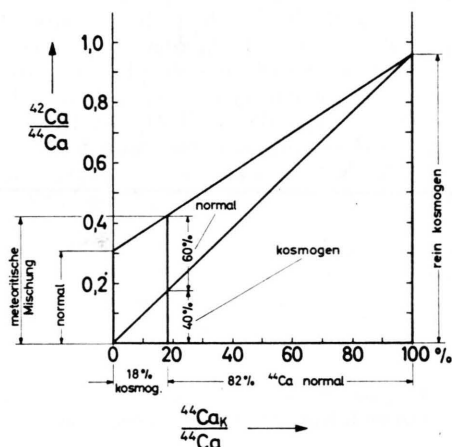


Abb. 4. Graphische Bestimmung der Anteile von kosmogenem ^{42}Ca und ^{44}Ca in ^{42}Ca und ^{44}Ca der meteoritischen Mischung von normalem und kosmogenem Calcium.

in Tab. 1 eingetragenen Bezeichnungsweise ergibt sich der kosmogene Anteil des meteoritischen ^{44}Ca mittels jeder der Gleichungen

$$\left(\frac{^{44}\text{Ca}_k}{^{44}\text{Ca}}\right)_m = \frac{(^{A}\text{Ca}/^{44}\text{Ca})_m - (^{A}\text{Ca}/^{44}\text{Ca})_n}{(^{A}\text{Ca}/^{44}\text{Ca})_k - (^{A}\text{Ca}/^{44}\text{Ca})_n}, \quad A=42 \text{ oder } 43$$

zu etwa 18%. Für die kosmogenen Anteile der meteoritischen Calciumisotope ^{42}Ca , ^{43}Ca und ^{46}Ca erhält man mittels der 3 Gleichungen

$$\left(\frac{^{A}\text{Ca}_k}{^{44}\text{Ca}}\right)_m = \frac{(^{A}\text{Ca}/^{44}\text{Ca})_m - (^{A}\text{Ca}/^{44}\text{Ca})_n}{(^{A}\text{Ca}/^{44}\text{Ca})_k - (^{A}\text{Ca}/^{44}\text{Ca})_n} \cdot \frac{(^{A}\text{Ca}/^{44}\text{Ca})_k}{(^{A}\text{Ca}/^{44}\text{Ca})_m}, \quad A=42, 43, 46,$$

Werte von 40%, 78% bzw. 87% (siehe letzte Zeile der Tab. 1). Abb. 4 zeigt als Beispiel ein graphisches Verfahren zur Bestimmung der kosmogenen und normalen Anteile von ^{42}Ca und ^{44}Ca in der meteoritischen Mischung der beiden Komponenten.

Für seine Hilfe bei der Durchführung der Untersuchungen danken wir Herrn N. ANTONI. Die Proben des Meteoriten Trenton verdanken wir Herrn Dr. E. P. HENDERSON, Smithsonian Institution, Washington. Das Bundesministerium für wissenschaftliche Forschung hat die Untersuchung durch Bereitstellung von Sachmitteln unterstützt.

Infrarotspektren von Ammonium- und Thallium(I)pertechnat^{1, 2}

ACHIM MÜLLER und BERNT KREBS

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen
(Z. Naturforsch. **20 a**, 967–968 [1965]; eingegangen am 26. Mai 1965)

Es wurden IR-Festkörperspektren von kristallinem NH_4TcO_4 ³ und TlTcO_4 im Bereich zwischen 4000 und 300 cm^{-1} gemessen (Nujol-Suspensionen und KBr-Preßlinge). Die Absorptionsmaxima sind in Tab. 1 zusammengefaßt.

¹ IV. Mitteilung über „Schwingungsspektroskopische Untersuchungen anorganischer Festkörper“; I. Mitteilung: B. KREBS, G. GATTOW u. A. MÜLLER, Z. anorg. allg. Chem. (im Druck); II. Mitteilung: A. MÜLLER, Z. Naturforsch. (im Druck); III. Mitteilung: G. GATTOW, A. FRANKE u. A. MÜLLER, Naturwiss. (im Druck).

² Vgl. hierzu das während unserer Untersuchungen publizierte RAMAN-Spektrum von KTcO_4 und des TcO_4^- -Ions: R. H. BUSEY u. O. L. KELLER, J. Chem. Phys. **41**, 215 [1964].

Die Normalschwingungen des isolierten tetraedrischen TcO_4^- -Ions lassen sich nach den irreduziblen Darstellungen der Punktgruppe T_d : $\Gamma_{\text{schw.}} = A_1 + E + 2F_2$ klassifizieren. Als Site-Symmetrie des TcO_4^- ergibt sich für das NH_4TcO_4 (Raumgruppe C_{2h}^{24}) S_4 und für das TlTcO_4 (Raumgruppe wahrscheinlich D_{2h}^{16}) C_s . Die Korrelation zwischen den irreduziblen Darstellungen⁶ der betreffenden Punktgruppen und die sich daraus ergebenden Auswahlregeln gehen aus Tab. 2 hervor. Nach BUSEY und KELLER² fallen $\nu_1(A_1)$ und $\nu_3(F_2)$ für das TcO_4^- -Ion in Lösung zusammen, weil die im Bereich der TcO -Valenzschwingung liegende intensivste

³ NH_4TcO_4 (^{99}Tc) der Fa. Buchler, Braunschweig, mit weniger als 0,4% Re; das TlTcO_4 wurde aus NH_4TcO_4 mit TiNO_3 in wäßriger Lösung dargestellt.

⁴ B. J. McDONALD u. G. J. TYSON, Acta Cryst. **15**, 87 [1962].

⁵ C. KELLER u. B. KANELAKOPOULOS, Radiochim. Acta **1**, 107 [1963].

⁶ E. B. WILSON, J. C. DECUS u. P. C. CROSS, Molecular Vibrations, McGraw-Hill, New York 1955.