

confirme la validité de la technique mise en œuvre. Le détail des mesures effectuées l'an dernier sera publié prochainement dans le «Bulletin de la Société vaudoise des sciences naturelles». CH. HAENNY et O. KLEMENT

Laboratoire de chimie physique, d'électrochimie et de recherches nucléaires, Ecole polytechnique de l'Université de Lausanne, le 9 mai 1949.

### Zusammenfassung

Mit Hilfe von photographischen Emulsionen für Kernforschungen, die Bor oder Lithium enthalten, wird die Strahlungsintensität von langsamen und thermischen Neutronen gemessen. Dabei werden gewisse Vorsichtsmaßnahmen beachtet. Die Zählung der Atomkerne dieser Elemente, die an der Reaktion teilnehmen, gibt dann Werte, die miteinander übereinstimmen.

Das Wirkungsquerschnittverhältnis zwischen Lithium und Bor beträgt 0,102.

### Images latentes à la surface d'un macrocristal de bromure d'argent

Si un macrocristal de bromure d'argent est soumis suffisamment longtemps à un faisceau de lumière absorbable, il se produit, comme on sait, une image dite de «print out» dans l'intérieur du cristal, image foncée dessinant le trajet du faisceau de lumière. L'étude de ce phénomène et de ses relations avec l'image latente photographique a donné lieu à de nombreux travaux. Il ne semble pas, en revanche, que l'on ait étudié jusqu'ici l'action d'un réducteur du type des révélateurs photographiques sur des cristaux macroscopiques de bromure d'argent, pour en déduire des renseignements sur la nature de l'image latente.

Des masses cristallines de bromure d'argent sont préparées en lumière rouge à partir du sel fondu<sup>1</sup>, puis découpées au tour en disques de 2 à 3 cm de diamètre sur quelques mm d'épaisseur. Ces disques sont formés d'une juxtaposition de cristaux, qui peuvent avoir plusieurs millimètres de côté et dont le comportement individuel peut être observé sous le microscope. Le révélateur était le plus souvent une solution alcaline d'hydroquinone, parfois additionnée de sulfite de sodium.

**Développement d'un cristal non exposé à la lumière.** Quelques secondes après que la surface polie d'un disque cristallin ait été mise en contact avec le révélateur, des grains d'argent apparaissent sous le microscope. Ces grains grossissent jusqu'à couvrir toute la surface cristalline, mais il ne s'en forme pas de nouveaux au cours du développement. Leur distribution est déterminée dès les premiers instants du contact entre le révélateur et la surface. Ils dessinent des formes géométriques simples (fig. 1) qui peuvent être mises en relation avec la structure du bromure d'argent<sup>2</sup>. A la surface d'un même monocristal, les formes des grains sont identiques et orientées parallèlement les unes aux autres. La densité de distribution des grains d'argent (correspondant au voile photographique) dépend de la composition du révélateur et peut passer, suivant celle-ci, de moins de 100 grains à plus de  $10^6$  grains par  $\text{mm}^2$ . Ceci conduit à penser que les germes d'argent superficiels (image latente) ne sont pas tous également développables, un révélateur donné ne faisant apparaître qu'une partie d'entre eux.

**Indépendance de l'image de «print out» et de l'image développable.** Si un cristal de bromure d'argent a été soumis à l'action d'un faisceau homogène de lumière blanche couvrant partiellement sa surface, on observe après développement une image du faisceau: la densité de distribution des grains d'argent réduits est différente dans les régions éclairées ou obscures. En revanche si, après exposition, on renouvelle la surface par abrasion, puis développe, les grains d'argent correspondant au voile (fog) sont distribués uniformément sur la surface du cristal, comme en l'absence d'exposition. Répétant l'exposition, le développement, puis l'abrasion à plusieurs reprises, en modifiant chaque fois la forme ou la position du faisceau lumineux, on peut obtenir avec un même cristal une succession d'images dont chacune est indépendante de celles qui précèdent. Cette indépendance persiste dans le cas où les expositions ont été poussées jusqu'à apparition d'une nette image de «print out». Du point de vue du développement

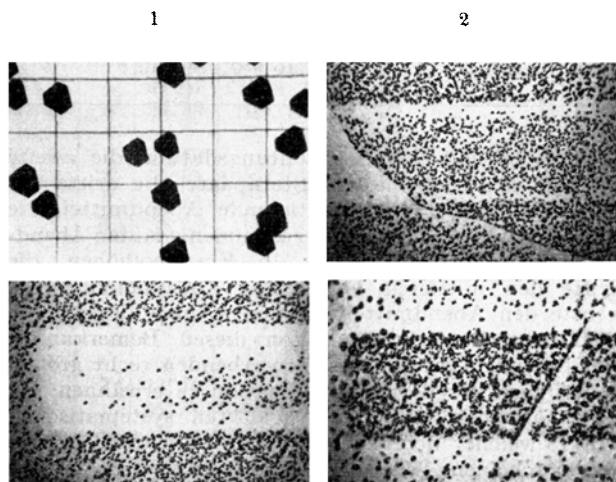


Fig. 1—4.

et par conséquent de l'image latente, un cristal qui a subi des traitements lumineux variés retrouve ses propriétés primitives chaque fois que la surface est renouvelée.

**Structure des images de développement.** Cette structure dépend de l'état de la surface. En particulier, les images de développement d'un cristal soumis à un faisceau lumineux ont un aspect très différent suivant que la surface est polie ou au contraire dépolie.

**Images de développement sur une surface polie.** La région exposée apparaît en clair sur fond foncé. Les grains sont beaucoup moins nombreux dans la région exposée que dans la région non exposée. Si la durée d'exposition est petite, seuls les bords de l'image sont relativement pauvres en grains d'argent développés (fig. 2)<sup>1</sup>. Si la durée d'exposition est plus grande, la raréfaction gagne le centre de l'image (fig. 3). L'image est fréquemment bordée d'une bande étroite plus riche en grains que le voile.

**Images sur une surface dépolie ou excitée par frottement.** Une surface cristalline grossièrement dépolie (émeri) se comporte d'une manière analogue à l'émulsion photo-

<sup>1</sup> S. KYROPOULOS, Z. anorg. Ch. 154, 308 (1926).

<sup>2</sup> Cette relation fera l'objet d'une note ultérieure.

<sup>1</sup> Les figures 2, 3 et 4 (positifs photographiques) représentent l'image de développement d'un faisceau lumineux provenant d'une fente, et d'une largeur de 0,6 mm.

graphique. On obtient par développement un négatif, les régions éclairées étant foncées sur fond clair. Les résultats sont plus suggestifs avec un dépolissage moins accentué, obtenu par exemple en frottant très légèrement, avec une étoffe douce, la surface cristalline préalablement polie (fig. 4). Les grains sont plus nombreux dans la région éclairée que dans la région obscure. Ils sont particulièrement nombreux sur les bords de la région éclairée.

Certains caractères de la structure des images obtenues peuvent être attribués à un épuisement local du révélateur ou à l'action des produits de la réaction (neighbourhood effect). Mais, pour rendre compte du renversement de l'image suivant l'état de la surface et de la disparition des germes développables sur une surface polie, il paraît possible de faire appel à une grande mobilité des germes.

Sur une surface polie, la diffusion des germes développables l'emporterait sur leur formation photochimique à partir du bromure d'argent, ce qui conduirait à leur raréfaction dans la région éclairée.

Sur une surface dépolie, et par conséquent bouleversée sur une certaine profondeur, la diffusion des germes par effet photo-électrique interne serait moins rapide; leur formation photochimique dominerait, ce qui conduirait à une augmentation de la densité de l'image de développement dans la région éclairée.

Ainsi, l'image de développement d'un macrocristal de bromure d'argent éclairé pourrait être, dans ses grandes lignes, le résultat d'une compétition entre la formation de germes développables et leur diffusion ou destruction par effet photo-électrique interne.

CH. G. BOISSONNAS

Laboratoire de chimie physique de la Sorbonne, Paris, et Institut de chimie de l'Université de Neuchâtel, le 8 mars 1949.

### Summary

If macrocrystals of silver bromide are exposed to a beam of light covering a part of the surface, and then superficially reduced with a photographic developer, the images are different with polished or rough surfaces. When the surface is polished, the density of the exposed area is smaller than the density of the surrounding fog. When the surface is rough, the reverse phenomenon takes place, and the exposed area shows, after being developed, a greater density than the fog. Other facts are described and a provisional theory is proposed, based on the supposition that the diffusion rate of the germs of the latent image is related to the state of the exposed surface.

## Spektrographische Untersuchungen an schweizerischen Kupfererzen

Die Reichhaltigkeit der Mineralparagenesen ist eines der Kennzeichen schweizerischer Erzlagerstätten. Starke Anreicherungen ganz bestimmter Metalle, wie man sie aus wirtschaftlichen Gründen wünscht, sind dagegen verhältnismäßig selten. Der Grund dafür liegt in der besonders gestalteten geologischen Vorgeschichte des westalpinen Raumes. Hier ist durch ältere Gebirgsbildung und ganz besonders durch die alpine Orogenese der Mineralinhalt mehrfach umgelagert worden (im wesentlichen: Stoffzufuhr und -abfuhr). Auf die Vielzahl der Prozesse, die hierbei zu berücksichtigen sind, hat u. a. HUTTENLOCHER hingewiesen<sup>1</sup>. Letzterer war als Leiter des Mineralogisch-petrographischen Instituts der Universität Bern schon lange bestrebt, die Spektral-

analyse zur Klärung von petrologisch-geochemischen Fragen einheimischer Mineralagerstätten heranzuziehen. Als einer der Verfasser (W. MEIER, Anorganisch-chemisches Institut) bei seinen Spektralanalysen, die er im Zusammenhang mit urgeschichtlichen Problemen vornahm, Erze mit in die Untersuchung einbeziehen mußte, schien ein gemeinsames Vorgehen beider Institute erwünscht. Dies um so mehr, als der andere Verfasser (TH. HÜGI) mit der Untersuchung einzelner Lagerstätten für das Büro für Bergbau des KIAA<sup>1</sup>, beauftragt war und dabei Anregungen für spektralanalytische Erzuntersuchungen empfing.

Zur Durchführung der Spektralanalysen, über die nachstehend berichtet wird, stand uns ein Zeiß-Quarzspektrograph «Q 24» zur Verfügung<sup>2</sup>. Die Proben wurden im Bogen (40–50 V, 2–3 A) z. T. direkt oder als Pulver auf Kupfer, z. T. nach einer Auftrennung in verschiedene Fraktionen untersucht. Eine solche schien wegen der relativ kleinen Dispersion des Spektrographen dann nötig, wenn ein stärkerer Eisengehalt eine allzu große Liniendichte im Spektrum verursacht. In diesem Fall wurde das Mineral mit Königswasser behandelt und die in Lösung gegangenen Anteile nach Überführung in Chloride in salzsaurer Lösung mit Äther ausgezogen. Zur Untersuchung gelangten: unlöslicher Rückstand, eisenarme Säurefraktion, eisenreiche Ätherfraktion und ursprüngliches Mineral (wegen der in Form flüchtiger Chloride z. T. verlorenen Bestandteile, wie As usw.). Eine rohe Gehaltsschätzung erfolgte mit Hilfe von homologen Linien, Vergleichslegierungen und Salz- bzw. Oxydmischungen bekannter Zusammensetzung.

Von den wenigen einheimischen Kupfererzvorkommen wurden nach den geschilderten Verfahren untersucht: Grimentz (Baicolliou und Biolec im Val d'Anniviers), Bristenstock (Wasserzuleitungstollen Kraftwerk Amsteg), Mürtschenalp, Gnapperkopf (bei Vättis, Kt. St. Gallen) und Flumser Berg. Während des letzten Weltkrieges beutete man einzig in der Grube Baicolliou eine Zeitlang Erz aus und gewann in der Kupferhütte Grimentz etwas Kupfer (vgl. Probe Nr. 3 und 4 der Tabelle).

Zu den untersuchten Lagerstätten und zu den Analysenresultaten, die in einer Tabelle zusammengestellt sind, sei im einzelnen Nachstehendes bemerkt: Die Erze von Grimentz<sup>3</sup> treten in der Form von unregelmäßigen, linsenartigen Erzzügen in den Casannaschiefern (= Serizit-Chlorit-Schiefer, z. T. mit Turmalin und Epidot) der Bernhardecke auf. Für die Grube Baicolliou ist folgende Paragenese typisch: Kupferkies, Fahlerz, Pyrit (mehr als 5 Vol. %). Dazu kommen Wismutglanz, Eisenglanz, Bornit, Malachit, Azurit, Chalkosin, Covellin mit insgesamt weniger als 5 Vol. %. Erythrin wurde nur selten gefunden. Quarz, eisenschüssiges Karbonat, Albit und z. T. Baryt bilden die Gangart. Zwischen den genannten und den übrigen Lagerstätten des Val d'Anniviers bestehen, trotz der Verschiedenartigkeit ihrer Mineralparagenesen, mannigfache genetische Beziehungen, was erneut durch die spektralanalytische Untersuchung zum Ausdruck kommt. So deuten geringe bzw. etwas höhere Co- und Ni-Gehalte in den Erzen von Baicolliou

<sup>1</sup> Vgl. *Der schweizerische Bergbau während des zweiten Weltkrieges*, hg. vom Büro für Bergbau des KIAA. (Bern 1947).

<sup>2</sup> An dieser Stelle möchten wir den HH. Prof. Dr. FEITKNECHT und Prof. Dr. HUTTENLOCHER für das bekundete Interesse am Fortgang der Untersuchung und für die erteilte Erlaubnis zur Benutzung der Apparatur bestens danken.

<sup>3</sup> Näheres zu diesen verschiedenen Lagerstätten bei Grimentz siehe in: *Schweiz. min. u. petr. Mitt.* 5 181 (1925), und *Beitr. z. Geol. d. Schweiz, Geotechn. Ser.*, 22. Liefg. (Bern 1945).

<sup>1</sup> Beitr. z. Geol. d. Schweiz, Geotechnische Ser., Kl. Mitt. Nr. 4 (Bern 1934).