

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 dominera, 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 hingewiesen¹. Letzterer war als Leiter des Mineralogisch-petrographischen Instituts der Universität Bern schon lange bestrebt, die Spektral-

analyse zur Klärung von petrologisch-geochemischen Fragen einheimischer Minerallagerstätten 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 KIAA¹, 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 Verfügung². 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 Spektrogramm 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 (Baicollion und Biole im Val d'Anniviers), Bristenstock (Wasserzuleitungsstollen Kraftwerk Amsteg), Mürtschenalp, Gnapperkopf (bei Vättis, Kt. St. Gallen) und Flumser Berg. Während des letzten Weltkrieges beutete man einzig in der Grube Baicollion 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 Grimentz³ treten in der Form von unregelmäßigen, linsenartigen Erzzügen in den Casannaschiefern (= Serizit-Chlorit-Schiefer, z. T. mit Turmalin und Epidot) der Bernharddecke auf. Für die Grube Baicollion 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 Baicollion

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

² 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.

³ 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).

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

bzw. von *Biolec* auf die Verwandtschaft mit der ausgesprochenen Co-Ni-Lagerstätte von Kaltenberg im Turtmannatal hin¹. Andererseits erinnert die Anwesenheit von In, Sn, Zn und Pb an die weiter westlich gelegene Pb-Zn-Lagerstätte von Praz Jean. In diesem Zusammenhang sei erwähnt, daß eine seinerzeit im Auftrage des Büros für Bergbau² mittels klassisch-analytischer Methoden ausgeführte Analyse eines Scheiderzes von Praz Jean u. a. folgende Gehalte ergab: ca. 5 g In und ca. 40 g Sn pro Tonne. Die Annahme einer markanten Mittelwalliser Erzprovinz im Sinne HUTTENLOCHERS³ wird durch spektrographische Befunde erhärtet. Es war ein und derselbe Herd, der die magmatischen Erzlösungen für die Erzvorkommen der Bernharddecke im Mittelwallis lieferte.

¹ Beitr. z. Geol. d. Schweiz, Geotechn. Ser., 25. Liefg. (Bern 1946).

² Für die Erlaubnis zur Bekanntgabe nachfolgender Daten sind wir Herrn Dr. H. FEHLMANN, ehemaliger Chef des Büros für Bergbau (1941–45), zu Dank verpflichtet.

³ Schweiz. min. u. petr. Mitt. 22, 384 (1942).

Für *Bristenstock* lautet die typische Mischerzparagenese⁴: Bleiglanz, Kupferkies, Zinkblende, Pyrit, Magnetkies, Zinnkies, Argyrodit, gediegen Ag und Bi, Silberglanz, Fahlerz. Vereinzelt finden sich auch praktisch reine Pyriterze. Die untersuchten Erze des Stollens (km 5,26) bilden linsenartige Einlagerungen in hochmetamorphen kristallinen Schiefern des Aaremassis. Die in Zinkblende häufig angereicherten Elemente Ga, In und Tl sind nachweisbar. Ge wurde nur im Pyriterz mit Sicherheit nachgewiesen, obschon zu erwarten wäre, daß gerade das Mischerz relativ reich an Ge sein sollte. Möglicherweise enthält die untersuchte Mischerzprobe keinen Argyrodit und ferner kein Silbererz. Charakteristisch sind die Hg- und Sn-Gehalte.

Die Vorkommen *Mütschenalp*, *Gnapperkopf* und *Flumser Berg* weisen als Hauptterze Buntkupfererz (Bornit), bzw. Fahlerz, bzw. gediegen Kupfer⁵ auf. Das in konglomeratisch entwickeltem Verrukano auftre-

¹ Schweiz. min. u. petr. Mitt. 3, 263 (1923); Verh. Schweiz. Naturf. Ges. 297 (1936).

² Das Material stellte uns in verdankenswerter Weise Prof. Dr. R. L. PARKER aus der WISERSchen Sammlung zur Verfügung.

Probe	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Na					*							
K												
Cu	X	X	X	X	X	++	+	++	X	X	X	X
Ag	+				+				+	+	+	+
Au	+	++					(+)					
Mg	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	(+)
Ca	+	++	+	(+)	+	+	++	++	++	++	+	(+)
Sr									+	+		
Ba	+								+	+		(+)
Zn	++	+	++	+	+	++	++	+	+	+	+	
Cd						(+)						
Hg		+	+			+	(+)	+				
B	?											
Al	+	+	+	(+)	+	(+)	+	+	+	+		
Ga	+	+	?		+			+	+			
In	+	+	+			++		+				
Tl	+					+	+					
Ti						+						
Zr	+											
Si	X	+	++	+	++	+	+	+	++	+	+	(+)
Ge	+	+	+	+		?	+	(+)				
Sn	++	+	+	(+)	+	+	+	+	+			
Pb	+	(+)	+	+	+	X	(+)	+	+	+		
V	+					+			+			
P		+	+		(+)		+		+			
As	++	+	+	+		++	+	+	++	+	+	++
Sb	+	+	++	(+)	++	+	+	(+)	+	(+)	++	(+)
Bi	++	++	++	+	++	+	(+)	(+)	(+)	(+)	+	
Cr	+				+			+	+			
Mo									++	+		
S	X	X	X		X	X	X	X	X	X		
Te	+		?		(+)	(+)	+	?				
Mn	+	+	(+)	+	+	+	+	+	++	+		
Fe	X	X	X	(+)	++	++	X	++	+	+		
Co	+	+	+	(+)	++	+	+	+	+	(+)		
Ni	(+)	+	(+)		++	(+)	(+)	+	(+)			

* Li

Richtgrößen: X Hauptbestandteil > 1%, ++ ca. 1–0,1%, + ca. 0,1–0,01%, (+) < 0,01% (Spuren).

¹ Erzprobe, Grube Baicollionu

² Durchschnittsprobe Baicollionu

³ Endkonzentrat eines Flotationsversuchs des Erzes Baicollionu (Cu = 32,7%)

⁴ Elektrolytkupfer, Kupferhütte Grimentz

⁵ Erzprobe, Grube Biolec

6 Mischterz, Zuleitungsstollen Kraftwerk Amsteg

7 Pyritterz, l. id.

8 Erz mit Nebengestein, l. id.

9 Malachitprobe, Mütschenalp

10 Buntkupfererz, l. id.

11 Fahlerz, Gnapperkopf bei Vättis (Kt. St. Gallen)

12 Gediegen Kupfer, Flumser Berg

tende Kupfererz der Mürtschenalp unterscheidet sich von den obenerwähnten Lagerstätten vor allem durch die Anwesenheit von Sr, B, Cr und Mo. Das in Quarzgängen des Triasdolomits eingesprengte Erz des längst aufgelassenen Bergwerks Gnapperkopf¹ ist in bezug auf seine Spurenelemente am ehesten mit demjenigen der Mürtschenalp vergleichbar. Das Kupfer vom Flumser Berg muß als relativ rein angesprochen werden.

TH. HÜGI und W. MEIER

Mineralogisch-petrographisches und Anorganisch-chemisches Institut der Universität Bern, den 1. März 1949.

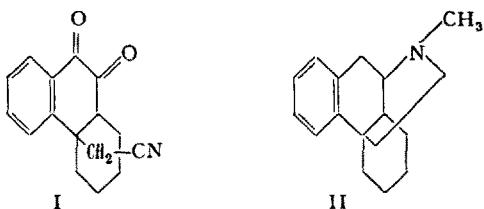
Summary

Spectrographical analysis has been made from several Swiss copper-ore deposits. The results are given in tabular form.

¹ Schweiz. min. u. petr. Mitt. 21, 80 (1941).

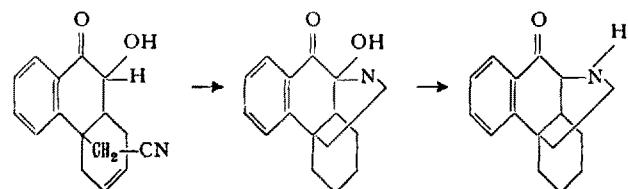
The Synthesis of Ring Systems Related to Morphine. II The Carbon-Nitrogen Ring System

A short time ago the synthesis of 9,10-dioxo-13-cyanomethyl-5, 8, 9, 10, 13, 14-hexahydrophenanthrene (I) was reported¹. The present communication deals with the conversion of this substance to a saturated cyclic compound whose structure, to a high degree of probability, may be represented by II, and which thus



contains the carbon-nitrogen skeleton present in morphine. I on hydrogenation over copper chromite at 135° and moderate pressures is converted to an alkaline-insoluble dihydro compound, m. p. 252.5–254° (Calc.: C 75.86; H 5.96; Fd.: C 75.73; H 6.08) in 50% yield. Since the ready alkali-solubility of the parent I must be due to the dicarbonyl system, we have assumed that in the dihydro compound the dicarbonyl system, not the carbon-carbon double bond, has been attacked. Further reduction of this neutral substance over Raney nickel at room temperature and atmospheric pressure produces in 75% yield a saturated basic hexahydro derivative, m. p. 242–243.5° (Calc.: C 74.67, H 7.44; Fd.: C 74.47; H 7.29) with the absorption of two moles of hydrogen. It is not further reduced over either Raney nickel or palladium-carbon at atmospheric pressure. Ring closure at either C 9 or C 10 appears to offer the best explanation of this reaction, since the open chain saturated substance (one isomer of which has been obtained by reduction of I with Raney nickel, m. p. 201–207° with profound decomposition, Calc.: C 74.09, H 8.16; Fd.: C 74.03, H 8.37) is necessarily on octahydro derivative. Of the two possibilities, we regard ring closure at C 9 as much the more probable, since ring closure at C 10 necessitates the formation of a seven-membered ring, but ring closure at C 10 cannot at present be ruled out. The hexahydro compound readily forms a neutral

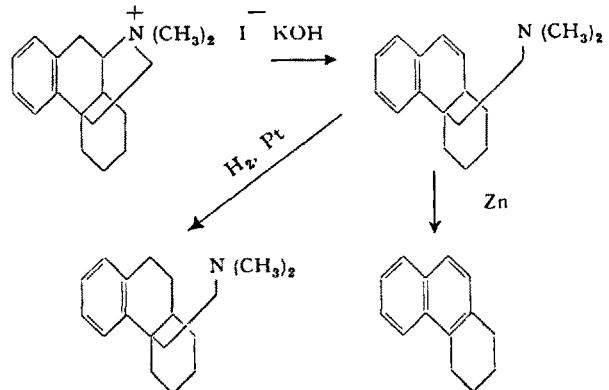
diacetyl derivative (m. p. 137–138.7°, Calc.: C 70.35, H 6.78; Fd.: C 70.10, H 6.71) and is converted by the action of hydrogen iodide and red phosphorus quantitatively into a basic desoxy compound (m. p. 207–208°, Calc.: C 79.63, H 7.93; Fd.: C 79.57, H 8.00) which forms a neutral monoacetyl derivative (m. p. 135.5–137°, Calc.: C 76.29, H 7.47; Fd.: C 76.57, H 7.91). This series of reactions has tentatively been formulated as follows:



Dihydro Compound Hexahydro Compound Desoxy Compound

Carbonyl derivatives of the desoxy compound have not been obtained, but the analytical figures require that the oxygen be present in the form of a carbonyl group. This oxygen is removed by hydrogenation over copper chromite at 200–225° and 140–150 atmospheres pressure to yield an oily oxygen-free base¹ which was not characterized as such but was methylated by the action of formaldehyde and formic acid to the N-methyl derivative II (Calc.: C 84.59, H 9.60; Fd.: C 84.12, H 9.77), purified through its picrate (m. p. 210–212° dec., Calc.: C 58.71, H 5.57; Fd.: C 58.72, H 6.05).

The methylated base II, regenerated from its picrate and distilled, is a stable colorless oil which is saturated to Adams catalyst. It appears to be isomeric with the substance "morphinan", m. p. 62°, obtained by GREWE in his elegant synthesis². Its methiodide (m. p. 232–235° dec., Calc.: C 56.39, H 6.84; Fd.: C 56.43, H 7.15) on short boiling with strong alkali affords an unsaturated oily desbase, soluble in dilute acids (Calc.: C 84.65, H 9.87; Fd.: C 84.09, H 9.43; picrate, m. p.



207–209°, mixed m. p. with picrate of II, 176–195°, Calc.: C 59.49, H 5.82; Fd.: C 59.35, H 6.09) which on hydrogenation over Adams catalyst absorbs one mole of hydrogen and is converted to an oily dihydro-desbase (Calc.: C 83.98, H 10.57; Fd.: C 84.48, H 10.66; picrate, m. p. 191–193° Calc.: C 59.25, H 6.21; Fd.:

¹ The complete removal of oxygen from the molecule under these conditions can be taken as evidence of a sort for ring closure at C 9, since if ring closure had taken place at C 10, the oxygen at C 9 would be much more difficultly removable by hydrogenation than one at C 10 adjacent to the aromatic ring. Cf. CH. GRUNDMANN, *Newer Methods of Preparative Organic Chemistry* (Interscience Publishers, New York, 1948), p. 111.

² R. GREWE, Naturwissenschaften 33, 333 (1946); Z. angew. Chem. A 59, 194 (1947).

¹ M. GATES and W. F. NEWHALL, J. Amer. Chem. Soc. 70, 2261 (1948).