

## Brèves communications - Kurze Mitteilungen Brevi comunicazioni - Brief Reports

Les auteurs sont seuls responsables des opinions exprimées dans ces communications. — Für die kurzen Mitteilungen ist ausschliesslich der Autor verantwortlich. — Per le brevi comunicazioni è responsabile solo l'autore. — The editors do not hold themselves responsible for the opinions expressed by their correspondents.

### Über Quecksilberspuren in Graphiten

Geochemische Untersuchungen an Naturgraphiten mit Hilfe einer emissionsspektrographischen Methode zum Nachweis leichtflüchtiger Elemente, der Doppelbogenmethode nach L. H. AHRENS, deren Nachweisgrenze in der vorliegenden Arbeit auf etwa 1 ppm anzusetzen ist (JANDA und SCHROLL<sup>1</sup>), ergaben in 104 Graphitgesteinproben nachweisbare Quecksilberspuren [0,8–1000 g/t (ppm)]. Es war in den meisten Fällen weder eine lagerstättenspezifische Abhängigkeit der Hg-Spuren noch eine Reproduzierbarkeit durch weitere Proben von ein und demselben Vorkommen gegeben. Die Konzentrationen in den Graphiten liegen in folgender Häufigkeit vor:

Gehalt < 1 ppm Hg	70 Proben	67,3%
1–9	15 Proben	14,4%
10–99	6 Proben	5,8%
100–1000	13 Proben	12,5%

Es ergibt sich um den Wert von 100 ppm ein auffallendes zweites Maximum der Häufigkeit; das eigentliche Maximum der Häufigkeitskurve liegt wohl unter der Nachweisgrenze von 1 ppm (Häufigkeit des Hg in der Lithosphäre 0,5–0,077 ppm<sup>2,3</sup>). Die Proben wurden teils Sammlungen von Museen und Instituten, teils auch Privatsammlungen und grubenfrischem Material entnommen. Gliedert man die Graphitproben nach ihrer Herkunft, so zeigt sich folgende Verteilung der hältigen und nicht-hältigen Proben:

Herkunft	Gesamtzahl/ Hg-hältige Proben	Hg-hältige Proben	
		1–9 ppm	10–1000 ppm
Musealsammlung I . . .	15/11	1	10
Institutssammlung I . . .	3/3	—	3
Institutssammlung II . . .	9/8	5	3
Institutssammlung III . . .	1/1	—	1
Musealsammlung II . . .	4/0	—	—
Privatsammlung I . . .	47/6	4	2
Frische Probenahmen . . .	25/4	4	—

<sup>1</sup> I. JANDA und E. SCHROLL, *Microchim. Acta* (im Druck).  
<sup>2</sup> K. RANKAMA und TH. G. SAHAMA, *Geochemistry* (Chicago 1950).  
<sup>3</sup> A. A. SAUKOW, *Geochemie des Quecksilbers* (Akad. Wiss. UdSSR, 1946), aus A. SAUKOW, *Geochemie* (Berlin 1958).

Die obige Tabelle zeigt, dass vor allem die hohen Hg-Gehalte Museal- und Institutssammlungen zuzuordnen sind (Musealsammlung I und Institutssammlung I, II und III), in denen gerade die Hg-reichen Graphite in den Kästen der systematischen Sammlung aufbewahrt werden sind. Der systematische Mineraloge ordnet den Graphit bei den Elementen ein, so dass meist im gleichen Kasten Stufen von Graphiten zusammen mit gediegenem Quecksilber aufbewahrt werden.

Bei frischen Proben aus dem Gelände oder Gruben ergab sich ein maximaler Hg-Gehalt von 3 g/t (ppm).

Graphit, Kaisersberg/Steiermark .	20 Proben	<0,8–3 ppm ( $\varnothing < 1$ ppm)
Anthrazit, Turrach, Kärnten . . .	1 Probe	3 ppm
Graphit, Kropfmühle . . .	3 Proben	<1 ppm
Kohlen, UdSSR . . .	—	0,08–0,12 ppm <sup>2</sup>

Die Graphite, welche aus einer ausschliesslich auf Naturgraphite beschränkten Privatsammlung I stammen, weisen eine geringere Häufigkeit an Hg-Spuren auf; 50 ppm Hg enthielt eine Probe aus Batugol (Sibirien) und 1000 ppm ein Graphit aus Ticonderoga (Kanada). Es muss dahingestellt bleiben, ob diese beiden Proben nicht durch Tausch aus allgemeinen Sammlungen erworben worden sind. Nach freundlicher Auskunft von Herrn Dir. Dr. G. KLAK (Wien) trifft dies zumindesten für den Graphit von Ticonderoga sicher zu.

Die Proben aus der Musealsammlung II sind Hg-frei, da es sich um eine Lokalsammlung handelt, in der Hg-Erze nicht vertreten sind.

Es muss betont werden, dass die Proben vor der Aufarbeitung gründlich an ihrer Oberfläche gereinigt worden sind und dass, falls eine stückige Stufe zur Verfügung gestanden ist, die Oberflächenschicht (~ 1 cm) überhaupt verworfen worden ist. Trotz der zweiten Massnahme war das Hg, wenn auch in geringer Konzentration, noch nachweisbar.

Ein einfacher Versuch zeigt, dass Graphit und Kohle dampfförmiges Quecksilber absorbieren. Je eine Probe (1 g) grob gepulverten Graphites von Kaisersberg und eine Steinkohle von Grünbach (N. Ö.) wurde in einem Exsikkator 6 Wochen bei  $25^\circ \pm 3^\circ\text{C}$  den Dämpfen von metallischem Quecksilber ausgesetzt. In einer nachfolgenden Analyse wurde festgestellt, dass beide Proben etwa je 500–1000 ppm Hg enthielten. Der Graphit etwas mehr. Der Dampfdruck des Hg reicht aus, um bereits bei  $0^\circ\text{C}$

2,3 µg Hg und bei 20°C 14,2 µg Hg/l Luft zu ermöglichen. Die vorliegende kritische Untersuchung zeigt, mit welcher Vorsicht die Analysenergebnisse von mineralogischen Sammlungsmaterial bei geochemischen Spurenuntersuchungen bisweilen zu werten sind. Dies trifft besonders für Elemente und Verbindungen mit niederm Siedepunkt, wie zum Beispiel für Quecksilber, zu.

Der Untersuchungsbefund zeigt aber auch, was dem Lagerstättengeologen schon bekannt ist, dass Quecksilbererze (auch gedeigene Quecksilber) oft bevorzugt von bituminösen oder graphitführenden Sedimenten angereichert werden können. In der Hauptsache kommt wohl Zinnober (HgS) aus einem Natrium-Quecksilber-Sulfidkomplex in hydrothermalen Lösungen zur Ausscheidung. Es kann jedoch auch metallisches Quecksilber, vor allem nach Reduktionsprozessen, in der primären Aureole von Quecksilberlagerstätten als Dampf auftreten und eine Erhöhung der Hg-Konzentration über den Durchschnitt im Nebengestein bewirken. Vergleiche auch SAUKOW<sup>3</sup>.

Eine Arbeit über die Geochemie des Quecksilbers, insbesondere in sedimentären Gesteinen, ist in Vorbereitung. Eine neue emissionsspektrographische Methode gestattet den Nachweis dieses Metalls bis in den Bereich seines Häufigkeitswertes in der Erdkruste.

Für die Bereitstellung von Proben danken wir den Vorständen der Mineralogischen Institute, Herrn Prof. Dr. F. MACHATSCHKI (Universität Wien), Herrn Prof. Dr. WIESENEDER (Universität Wien), Herrn Prof. Dr. H. HERITSCH (Universität Graz), dem Kustos des Johanneums in Graz Dr. E. KRAJICEK, dem Krahuletzmuseum in Eggenburg und nicht zuletzt Herrn Dir. Dr. G. KLAR (Graphitbergbau Kaisersberg-Wien).

I. JANDA und E. SCHROLL

Bundesversuchs- und Forschungsanstalt Arsenal und Mineralogisches Institut der Universität Wien, 1. Dezember 1958.

#### Summary

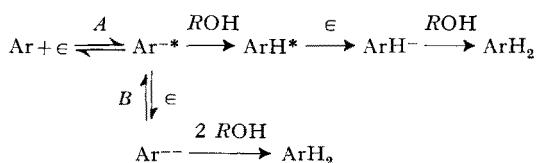
An investigation of 104 natural graphites shows in most of the samples a content < 1 ppm mercury (Hg). An emissionspectrochemical method was used by the double-arc from L. H. AHRENS. There are samples in the mineralogical collections with contents > 10 ppm Hg, if metallic mercury is present in these collections.

### Reduction of Monobenzoid Compounds by Metal-Ammonia-Alcohol Systems

The mechanism of the reduction of monobenzoid compounds to dihydro-derivatives is of more than academic interest, since the experimental conditions in any given case must be carefully and logically chosen. Experimentally, it is found that addition of hydrogen atoms to the ring occurs: (a) in  $\alpha\delta$ -positions; (b) in such a way as to avoid positions substituted by dimethylamino-, alkoxy-, and alkyl groups in that order but 1,4- in a ring carrying a carboxyl group.

The mechanism was first discussed<sup>1</sup> in terms of possible addition of hydrogen atoms, but this idea was abandoned<sup>2</sup> in favour of a mechanism involving the preliminary addition of two electrons to the aromatic nucleus, followed by two protons. This mechanism shows no very obvious requirement for a proton source, and was later

e. g.<sup>3</sup> replaced by a process involving the initial addition of one electron. The equilibria and reactions concerned can be represented by

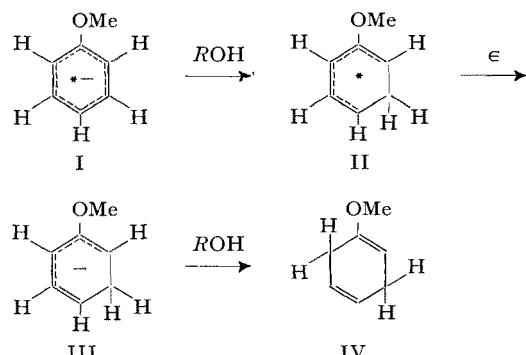


The equilibrium A is thought to be far to the left in monobenzoid compounds and equilibrium B not present at all except in polycyclic compounds. Reduction is therefore permitted only by the presence of an alcohol, which, unlike ammonia, is sufficiently acidic to protonate the anion-radical  $\text{Ar}^*$ . Subsequent stages to  $\text{ArH}_2$  will then be rapid and probably irreversible.

Recently<sup>4</sup> a mechanism has been proposed which is more or less equivalent to the initial addition of a hydrogen atom. It proposes a ternary interaction of the substrate and electron and a solvated proton. None of the evidence cited is inconsistent with our mechanism. Some of it we believe to be inapplicable or incorrect. For example the alleged non-reducibility of dibenzothiophene and of isoquinoline is incorrect. These substances are reducible in one stage as well as in two experimental stages of metal addition followed by alcohol addition and there is no need to postulate a different mechanism for the one-stage process. The subsequent stages of reduction will be the same on either mechanism.

On the basis of protonation of an anion-radical, e. g. (I), we would expect the first proton to add to the point of greatest free charge density, i. e. *meta* to an electron-donating substituent to give (II). Further addition of an electron will then give the anion (III) which has already been shown experimentally<sup>5</sup> to add the second proton by a kinetically-controlled process to give (IV) which is the observed product of reduction of anisole.

This argument is simply extended to benzenes doubly substituted with electron-releasing groups in 1,3- or 1,4-positions. A particularly interesting case is (V) which experimentally is reducible to give (VI). Here initial addition should be in the unoccupied position *meta* to the methoxyl-group;  $\alpha\delta$ -addition would then necessarily give the observed product. In the reduction of 2-alkylanisoles both *meta* positions are unoccupied, but in practice the predominant isomer is that produced by initial proton addition *ortho* rather than *para* to the alkyl substituent to give mainly the 3,6-dihydro-derivative



<sup>1</sup> A. J. BIRCH, J. chem. Soc., 1944, 430.

<sup>2</sup> A. J. BIRCH (Miss), A. R. MURRAY, and H. SMITH, J. chem. Soc. 1951, 1945.

<sup>3</sup> A. J. BIRCH, J. R. Inst. Chem. 100, 86 (1957).

<sup>4</sup> W. HUCKEL, Liebigs Ann. Chem. 614, 417 (1958).

<sup>5</sup> A. J. BIRCH, J. chem. Soc. 1950, 1551.