

kern unmittelbar hinter der Düse berichtet. Neuerdings wurde nun in rotationssymmetrischen Gasstrahlen in größerem Abstand von der Düse eine zweite Entmischung von umgekehrtem Vorzeichen gefunden, d. h. eine Anreicherung der leichten Komponenten im Strahlkern, und in Verbindung damit eine ausgeprägte Überexpansion, d. h. ein Minimum der Gasdichte auf der Strahlachse. Es wird angenommen, daß der Trenneffekt im wesentlichen durch Verdichtungsstöße bestimmt wird, also durch Flächen sprunghafter Änderung der gasdynamischen Größen. Die Verdichtungsstöße wurden lokalisiert. Diese zweite Entmischung ist prozentual etwas kleiner als die unmittelbar hinter der Düse. Der Effekt konnte bisher nur an rotationssymmetrischen Düsen nachgewiesen werden.

K. EGELKRAUT und H. LEUTZ, Heidelberg: Halbwertszeit des ^{40}K .

^{40}K zerfällt sowohl durch β -Übergang in den Grundzustand des ^{40}Ca als auch durch Elektroneneinfang in einen angeregten Zustand des ^{40}Ar . Die hochenergetische Grenze des β -Spektrums liegt bei 1,34 MeV; die Energie des γ -Übergangs vom angeregten in den Grundzustand des ^{40}Ar beträgt 1,46 MeV. Unter der Annahme, daß alle Elektroneneinfänge über das angeregte Niveau des ^{40}Ar führen und daß außer dem ^{40}K kein weiteres radioaktives Isotop im Isotopengemisch des Kaliums vorkommt, kann die Halbwertszeit des ^{40}K aus der spezifischen β - und γ -Aktivität des natürlichen Kaliums ermittelt werden.

Um die Schwierigkeiten, die sich bei Messungen mit Zählrohren ergeben (Selbstabsorption des Präparates) zu umgehen, wurden thallium-aktivierte KJ-Einkristalle zur Bestimmung der spezifischen β -Aktivität verwendet, indem die von der Eigenaktivität dieser Kristalle ausgelösten Szintillationen mit einem Photomultiplier gezählt wurden. Der Anteil der in den Kristallen absorbierten γ -Quanten wurde dadurch eliminiert, daß die integralen Zählraten von 11 KJ(Tl)-Kristallen verschiedener Größe gemessen wurden. Die spezifische β -Aktivität wurde auf diese Weise zu $28,3 \pm 0,15$ Zerfälle/sec und g Kalium bestimmt. Die spezifische γ -Aktivität des Kaliums wurde nicht durch Vergleich mit Standardpräparaten bekannter spezifischer Aktivität, sondern direkt ermittelt: Ein KCl-Einkristall wurde in das Bohrloch eines NaJ(Tl)-Szintillations-Kristalls gebracht und aus der integralen γ -Zählrate des KCl-Kristalls und der berechneten Ansprechwahrscheinlichkeit des NaJ(Tl)-Kristalls die spezifische γ -Aktivität zu $3,35 \pm 0,15$ Zerfälle/sec und g Kalium bestimmt.

Aus diesen spezifischen Aktivitäten ergibt sich für einen ^{40}K -Anteil von 0,0118 % am Isotopengemisch des natürlichen Kaliums eine Halbwertszeit von $(1,26 \pm 0,01) \cdot 10^9$ Jahren.

K. O. MÜNNICH und J. C. VOGEL, Heidelberg: Jahreszeitliche Schwankungen im ^{14}C -Gehalt der Atmosphäre.

^{14}C -Messungen des atmosphärischen CO_2 an mehreren Orten zwischen 48 und 60° nördlicher Breite zeigen einen ausgeprägten Jahresgang (Maximum im Sommer, Minimum im Winter) sowie eine gewisse Breitenabhängigkeit. Der Jahresgang ist offenbar zum Teil auf eine schwankende Zufuhr von Atombomben- ^{14}C aus der Stratosphäre zurückzuführen.

Verdünnungseffekte durch ^{14}C -freies Steinkohlen- CO_2 verstärken den Jahresgang, weniger infolge der höheren CO_2 -Produktion (Heizung), sondern wegen der im Winter geringeren vertikalen Durchmischung der Atmosphäre (Inversionen); dadurch staut sich Industrie- CO_2 in den bodennahen Luftschichten.

In den Alpen in 1800 m Höhe, wo solche CO_2 -Stauungen nur noch wenig ausmachen, betrug der Aktivitätsunterschied Sommer-Winter 1959 nahezu 10 %. Dies wird im wesentlichen der schwankenden ^{14}C -Zufuhr (vgl. Frühjahrsmaximum von ^{90}Sr in der Atmosphäre) zugeschrieben. Nach dem Maximum (1959: + 30 % über normal) im Juni/Juli nimmt die ^{14}C -Aktivität mit einer Halbwertszeit von 1 bis 2 Monaten bereits im Spätsommer ab. Diese schnelle Abnahme trotz einer Aufenthaltsdauer des ^{14}C in der Atmosphäre von mehreren Jahren wird darauf zurückgeführt, daß die ^{14}C -Zufuhr im Frühjahr besonders in höheren geographischen Breiten erfolgt; sie erzeugt dort zunächst eine Stauung, die sich dann nach geringeren Breiten hin ausgleicht. Eine Abschätzung der Geschwindigkeit dieses Ausgleiches ist in Übereinstimmung mit dem Abklingen der ^{14}C -Aktivität im Herbst. [VB 323]

GDCh-Ortsverband Darmstadt

am 24. Mai 1960

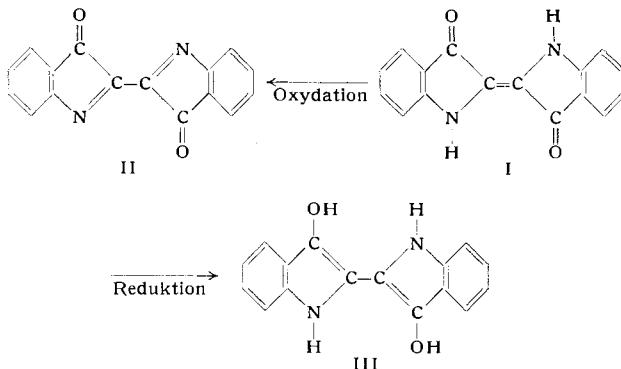
W. LÜTTKE, Freiburg i. Brsg.: Spektroskopische und theoretische Untersuchungen an Indigo-Farbstoffen¹⁾.

Die quantenmechanische Behandlung des Indigo-Moleküls (I) nach der Molekular-Orbital-Theorie²⁾ liefert die Dichteverteilung und Energieniveaus der π -Elektronen. Sie gibt schon in der einfache-

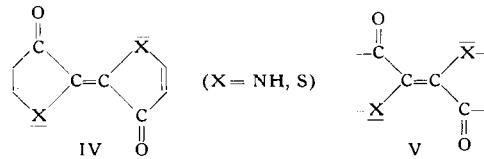
¹⁾ Vgl. Angew. Chem. 70, 576 [1958].

²⁾ M. Klessinger, Diplomarbeit, Freiburg i. Brsg. 1959.

sten Näherung (bei Verwendung gleicher Coulomb- und Resonanzintegrale für alle Atome mit π -Elektronen) im Moleküldiagramm eine formelmäßige Darstellung des Moleküls, die seine experimentellen Eigenschaften, besonders die Bildung von Dehydro- (II) und Leuko-Indigo (III), die Unterschiede in der Lage der langwelligsten Lichtabsorptionsbande und der Carbonyl-Valenzschwingung im



IR-Spektrum, richtig wiedergibt. Bei Verwendung geeigneter Parameter für die Heteroatome läßt sich darüber hinaus auch der systematische Gang dieser Eigenschaften in der Reihe Indigo, Selenindigo, Thioindigo, Oxindigo theoretisch erfassen. Diese Parallelität zwischen experimentellen und theoretischen Daten liefert ein Kriterium zur Kennzeichnung des indigoiden Charakters und erlaubt, den Zusammenhang zwischen der tiefen Farbe der Indigoide und ihrer Konstitution durch die Suche nach den für die charakteristischen Indigo-Eigenschaften notwendigen und hinreichenden Strukturelementen aufzugreifen. Übereinstimmend mit dem Experiment ergibt die Rechnung, daß die Benzol-Ringe unwesentlich sind; schon die entspr. Pyrrol- bzw. Thiophen-Verbindungen (IV) besitzen indigoide Eigenschaften. Ferner sprechen die Moleküldiagramme dafür, daß das ringfreie System V mit



doppelt gekreuzten Auxochrom-Antiauxochrom-Gruppen an einer gemeinsamen $\text{C}=\text{C}$ -Bindung als Chromophor die kleinste Gruppierung ist, die noch die charakteristischen Eigenschaften der Indigoide aufweist. [VB 328]

GDCh-Ortsverband Wuppertal-Hagen

am 4. Mai 1960

J. GOERDELER, Bonn: Fünfgliedrige Heteroaromatene mit Schwefel-Stickstoff-Bindungen.

Eine Übersicht der bisher bekannten Systeme (die formal vom Thiophen abgeleitet werden können) zeigt, daß einige (Isothiazol, 1,2,4- und 1,2,5-Thiodiazol) erst in den letzten Jahren als Grundkörper bekannt wurden. Thiotriazole und Thiotetrazol stehen noch aus. Am stärksten bearbeitet wurde das 1,2,4-Thiodiazol.

Zur Gewinnung kommen -- neben Abbaureaktionen an kondensierten Systemen -- Synthesen in Frage, die die Schwefel-Stickstoff-Bindung herstellen. Man geht aus von aktivierte Schwefel-Verbindungen (z. B. Sulfenylchloriden, Dirhodan, Thionylechlorid, in besonderen Fällen auch Disulfiden) oder von aktivierte Aminen (z. B. N-Halogenamidinen, Oximen, Diazo-Verbindungen, Azidinen) oder von geeignet gebauten Amino-mercaptopanen, die einer dehydrierenden Cyclisierung unterworfen werden. Ein komplizierterer Spezialfall aus der letzten Kategorie ist die Hofmannsche Synthese von 3,5-Diphenyl-1,2,4-thiodiazol aus Thiobenzamid.

Der aromatische Charakter der Systeme geht unter anderem hervor aus den deutlichen Stabilitätsunterschieden im Vergleich mit naheliegenden offenen Formen (Diazoketon gegenüber 1,2,3-Thiodiazol, Methansulfenyl-benzamidin gegenüber Phenyl-1,2,4-thiodiazol); aus der Nichtoxydierbarkeit des Schwefels; aus der Irreversibilität bei Umlagerungen von Imino-thiodiazolinen in Amino-thiodiazole; aus der Diazotierbarkeit einiger Amine.

Es handelt sich um mehr oder weniger „aktivierte“ (elektronenanziehende) Aromaten, wie z. B. das weitgehend gleichartige Verhalten von 5-Chlor-1,2,4-thiodiazol und 2,4-Dinitro-chlorbenzol bei zahlreichen Austauschreaktionen beweist. [VB 321]