

Tabelle III

Strahlungsverlust auf Horizontalebene bei Sonnenstrahlung und Gewinn bei Himmelsstrahlung in Kalorien am 28. und 29. September 1950 gegenüber normalen Strahlungstagen.  $\Delta H$  = Zunahme der Himmelsstrahlung in Prozenten der gleichzeitigen Abnahme der Sonnenstrahlung.

	Zeit (WSZ)								
	8 h	9 h	10 h	11 h	12 h	13 h	14 h	15 h	16 h
Sonnenstrahlung $\Delta S$ in cal/cm <sup>2</sup> min . .	− 0,32	− 0,42	− 0,45	− 0,46	− 0,40	− 0,25	− 0,21	− 0,31	− 0,32
Himmelsstrahlung $\Delta H$ in cal/cm <sup>2</sup> min . .	+ 0,20	+ 0,29	+ 0,32	+ 0,30	+ 0,29	+ 0,21	+ 0,17	+ 0,19	+ 0,14
Globalstrahlung $\Delta(S+H)$ in cal/cm <sup>2</sup> min	− 0,12	− 0,13	− 0,13	− 0,16	− 0,11	− 0,04	− 0,04	− 0,12	− 0,18
$\Delta H$ in Prozent von $\Delta S$ . . . . .	62	69	71	65	72	84	81	61	44

Einen Hinweis auf eine Möglichkeit zur Erklärung der blauen Sonne kann daher wohl nur die bereits oben erwähnte Feststellung der MIESCHEN Theorie geben, daß bei diffuser Streuung an Tröpfchen von ähnlicher Größe mit einem Radius von 0,2–0,3  $\mu$  (was einem Zehntel bis einem Hundertstel des Radius normaler Wolkentröpfchen entspricht) die blaue Strahlung wesentlich weniger geschwächt wird als die übrigen Spektralbereiche; über die chemische Beschaffenheit und die physikalischen Eigenschaften dieser Tröpfchen kann jedoch hier nichts ausgesagt werden.

Den Registrierungen der beiden Solarigraphen MOLL-GORCZYNSKI, von denen der eine die Globalstrahlung von Sonne und Himmel, der andere ausschließlich die diffuse Himmelsstrahlung aufzeichnet, konnte man entnehmen, daß am 28. und 29. September die direkte Sonnenstrahlung im Vergleich zu einwandfreien Strahlungstagen (11. September und 13. Oktober 1950) um 40–70 % reduziert war. Ferner zeigt Tab. II, daß die gesamte vom Himmel auf die Horizontalfläche einfallende Strahlung auf etwa den fünffachen Betrag normaler Strahlungstage erhöht war, so daß der Gesamtverlust an Globalstrahlung (mit Ausnahme der tiefen Sonnenstände) nur etwa 10 % betrug.

Andererseits zeigt Tab. III, daß etwa 70 % der übernormal extingierten Sonnenstrahlung in Form zusätzlicher diffuser Himmelsstrahlung bei fast durchgehend wolkenlosem Himmel wieder der Horizontalfläche zugeführt wurde. Die Aufhellung des Himmels durch Diffusion betraf vor allem eine Sonnenumgebung von etwa 30° Radius. Der größte Teil der extingierten Strahlung wurde somit nicht sehr stark aus der ursprünglichen Richtung abgelenkt, und nur ein Betrag von etwa 30 % wurde gegen den Weltraum reflektiert oder absorbiert, während bei normaler Extinktion diese Verluste durch Rayleigh-Streuung und Diffusion am Aerosol etwa 50 % erreichen.

Ferner ergibt sich aus Tab. III, daß am Vormittag der Verlust an direkter Sonnenstrahlung durch Extinktion ca. 0,4 cal/cm<sup>2</sup> min entsprechend ca. 30–50 % betrug, daß er nachmittags dagegen abnehmende Tendenz zeigte. Da der Zuwachs der Himmelsstrahlung nur wenig kleiner war als der Verlust an direkter Sonnenstrahlung, so resultierte für die Globalstrahlung nur ein geringer Gesamtverlust von etwa 0,05–0,15 cal/cm<sup>2</sup> min.

W. SCHÜEPP

Physikalisch-Meteorologisches Observatorium Davos, den 17. Oktober 1950.

Summary

The author discusses radiation measurements in three spectral regions for the explanation of the phenomenon of the blue sun which was observed in various parts of Europe on September 27, 1950. These measurements show an intensive turbidity of the atmosphere also during

the following days. It results from the analysis of these observations that the blue sun can best be explained by a turbidity by droplets of a radius of 0.2–0.3  $\mu$ , whilst smoke particles, volcanic dust, desert dust, and mother-of-pearl clouds are beyond question.

Méthode de dosage du bore dans le Pyrex basé sur la transparence aux neutrons thermiques

Les déterminations de sections efficaces montrent que certains éléments présentent une opacité élevée aux neutrons lents alors que d'autres, même en couches très épaisses, les absorbent très peu.

S'inspirant de cette idée, MARTELLY et SÜE<sup>1</sup> ont proposé une méthode de dosage de certains éléments basée sur la transparence aux neutrons lents.

Nous avons essayé d'appliquer ce principe pour la mise au point d'un dosage du bore dans le pyrex. Le bore présente effectivement une grande section efficace pour les neutrons thermiques alors que les autres éléments constitutifs du pyrex les absorbent très peu.

Technique

Le pyrex est interposé entre une source de neutrons thermiques et les détecteurs de dysprosium. Un des dispositifs expérimentaux employé est représenté par la figure 1.

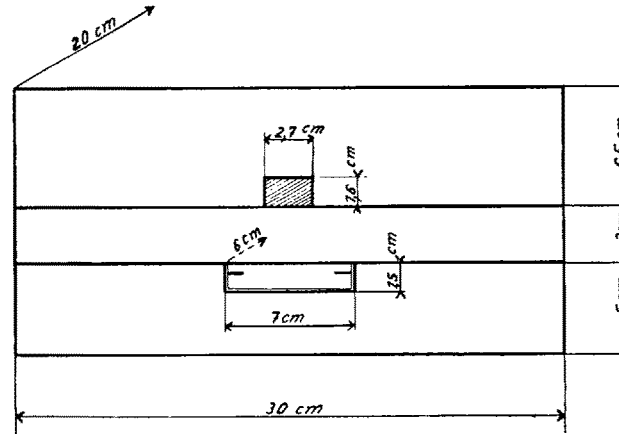


Fig. 1. La source de neutrons constituée de 500 mg de Ra mélangé à du Be se trouve au centre du bloc de paraffine. Un faisceau de neutrons thermiques est délimité par une fenêtre pratiquée dans une feuille de cadmium. De petites nacelles en aluminium devant renfermer l'absorbant sont posées en dessous de cette ouverture. Les neutrons qui traversent l'échantillon sont détectés à l'aide de préparation d'oxyde de dysprosium (Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

<sup>1</sup> J. MARTELLY et P. SÜE, Bull. Soc. Chim. 13, 103 (1946).

Le temps d'irradiation a été fixé à une heure. Une minute après la fin de l'irradiation les activités des détecteurs sont mesurées au compteur Geiger, la durée de la mesure étant toujours égale à 20 minutes. Toutes les activités sont rapportées à l'activité  $I_0$  mesurée sur le dysprosium en plaçant une nacelle en aluminium vide entre la source et les détecteurs.

Sur le trajet des neutrons sont interposées les substances suivantes finement broyées :

- a) le pyrex commercial à 4 %  $B_2O_3$ .
- b) la composition pyrex c'est à dire un mélange des différents constituants utilisés pour la fabrication du pyrex. Ces différents constituants sont: le sable (300 g), le borax (103 g), l'acide borique (23 g), l'alumine hydratée à 64% (10,3 g), le chlorure de potassium (5 g) et l'oxyde de nickel (0,003 g). Cette composition renferme 3,55 % de bore.
- c) le pyrex de synthèse sans bore obtenu en mélangeant du sable, de l'hydrate d'alumine et du chlorure de potassium dans les mêmes proportions que celle de la composition du pyrex.
- d) le pyrex de synthèse contenant des quantités variables de bore et préparé en ajoutant au précédent mélange des quantités croissantes d'un mélange de 103 g de borax et 23 g d'acide borique.

Tableau I

Echantillon	Poids g	Bore mg	Activité (C.P.M.) $I$	Erreur statist. en %	$I/I_0$
Nacelle en Al vide .	—	0	585,4= $I_0$	0,9	1,00
KCl . . . . .	10	0	466,6	1,0	0,80
Sable . . . . .	10	0	549,8	1,0	0,94
Alumine . . . . .	10	0	551,4	1,0	0,94
Borax . . . . .	5	566	148,6	1,9	0,25
Acide borique . . .	5	874	122,3	2,0	0,21
Pyrex de synthèse sans bore . . . . .	10	0	565,9	0,9	0,97
Pyrex de synthèse + bore . . . . .	10	100	428,8	1,1	0,73
	10	200	347,5	1,2	0,59
	10	350	274,8	1,3	0,47
	10	500	212,6	1,5	0,36
Composition pyrex .	3	107	483,8	1,0	0,83
	6	213	395,8	1,1	0,68
	10	355	252,8	1,4	0,43
Pyrex commercial à 4% $B_2O_3$ . . . .	2	25	575,6	0,9	0,98
	4	50	521,1	1,0	0,89
	7	87	493,0	1,0	0,84
	10	124	369,8	1,2	0,63

e) séparément les différents constituants<sup>1</sup> faisant partie de la composition pyrex: le sable, l'hydrate d'aluminium, le chlorure de potassium, le borax et l'acide borique.

En représentant par  $I$  l'activité mesurée sur le dysprosium, après interposition de l'absorbant sur le trajet des neutrons, on peut tracer une courbe représentant la variation de  $I/I_0$  en fonction de la quantité de bore interposée. Une fois tracée cette courbe d'étalonnage permettra de déterminer la teneur en bore d'un échantillon quelconque en mesurant, dans des conditions expérimentales identiques, l'activité détectée sur le dysprosium.

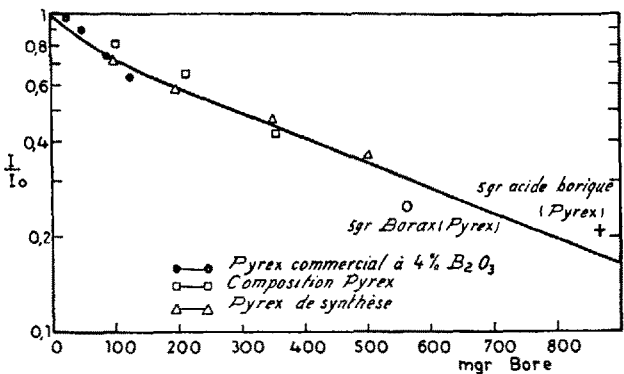
Discussion des résultats

Le tableau I donne les résultats obtenus. En examinant séparément les différentes substances qui constituent la composition du pyrex, on remarque, qu'à l'exception du borax et de l'acide borique, toutes ne présentent qu'une très faible section efficace de quelques barns. La même constatation est faite pour le pyrex de synthèse sans bore.

D'autre part, les points obtenus avec la composition du pyrex (en quantité variable pour modifier la quantité

<sup>1</sup> Les usines Pyrex en France ont bien voulu mettre à notre disposition ces différents produits d'origine.

de bore interposée), le pyrex commercial à 4 %  $B_2O_3$  et le pyrex de synthèse à quantité de bore variables permettent de tracer la courbe d'absorption représentée par la figure 2.



Pour déterminer la teneur en bore d'un échantillon quelconque de pyrex, il suffira de broyer le verre et de mesurer l'absorption des neutrons lents par cette poudre en réalisant les mêmes conditions géométriques que celles qui ont été établies pour le tracé de la courbe d'étalonnage.

Chaque numération à l'aide d'un compteur Geiger-Müller est entachée d'une erreur de statistique. A ces erreurs peuvent venir s'ajouter des erreurs expérimentales. Pour deux séries de mesures nous avons indiqué, dans le tableau II, l'erreur statistique exprimée en pour-cent, l'écart par rapport à la moyenne, la valeur de la moyenne et l'erreur totale à craindre sur la moyenne. Ces valeurs se rapportent à un échantillon contenant 1,24 % de bore et qui diminue le rapport  $I/I_0$  de 37 %. Pour cette mesure le rapport  $I/I_0$  est connu à 2,6 % près. Aussi la concentration en bore peut être connue avec une précision de 0,09 % en bore soit au maximum une erreur de 7,3 %. Pour une concentration en bore de 3,5 % cette erreur est inférieure à 6 %.

Tableau II

Activité (C.P.M.)	Erreur statistique en %	Ecart par rapport à la moyenne
595,0	0,9	9,6
605,0	0,9	19,6
578,3	0,9	7,1
563,4	0,9	22,0
585,4 ± 6,2 soit 1,1% (moyenne)		
392,5	1,1	22,7
369,2	1,2	0,6
347,8	1,2	22,0
369,8 ± 8,7 soit 2,4% (moyenne)		

Il est possible d'augmenter encore la précision des mesures en utilisant des détecteurs de dysprosium plus grands pour pouvoir augmenter l'activité enregistrée. Ceci permettra en outre de diminuer les fluctuations dues aux petites différences qui peuvent exister entre les détecteurs.

L'ensemble des résultats obtenus montre que les mesures d'absorption des neutrons lents permettent de doser le bore dans le pyrex. En pratique, l'établissement de la courbe d'étalonnage ne présente pas la moindre

difficulté. Pour pouvoir tracer cette courbe, il suffit simplement de pouvoir disposer d'une source de Ra + Be et d'un compteur Geiger-Müller. Cette méthode de dosage est caractérisée par sa grande simplicité et de ce fait elle présente un avantage sérieux sur la méthode classique du dosage chimique du bore<sup>1</sup>.

JEAN GOVAERTS

Institut de physique nucléaire, Liège, le 15 juillet 1950.

### Summary

It is well known that slow neutrons are strongly absorbed by some elements, while the absorption of these neutrons is very small for many other elements. Boron is the only element present in pyrex glass having a high cross-section. Using dysprosium detectors, a standard curve can be obtained indicating the activity measured for different concentrations of boron in the powdered pyrex. Working always under the same geometrical conditions, unknown concentrations of boron in pyrex can be easily determined.

<sup>1</sup> Ce travail a été exécuté au Laboratoire de Chimie Nucléaire que dirige M. le Prof. JOLIOR (Collège de France) et je tiens à exprimer ici toute ma gratitude pour l'accueil si aimable qu'il m'a réservé. J'exprime aussi toute ma reconnaissance à M. P. SOR qui a proposé ce travail et qui n'a cessé de me seconder au cours de sa réalisation.

### New Demonstrations of the Medium-Size Ring Effect

The catalytic oxidation of homologous tricyclic indole derivatives<sup>1</sup> furnishes peroxides<sup>2</sup> the structure and stability of which show a marked dependence on the size of the isocyclic ring C. The most stable peroxide is 11-hydroperoxytetrahydrocarbazolenine (III,  $n = 6$ ).

<sup>1</sup> B. WITKOP, J. Amer. Chem. Soc. 72, 1428 (1950). - B. WITKOP and J. B. PATRICK, Exper. 6, 183 (1950).

<sup>2</sup> Cf. R. J. S. BEER, L. McGRATH, A. ROBERTSON, and A. B. WOODIER, Nature 164, 362 (1949).

In solution it shows an acid-catalyzed rearrangement<sup>1</sup> leading to the cyclic lactam (VII,  $m = 9$ ). The spectrum of this lactam would suggest considerable steric inhibition of resonance between the aromatic ring and the various functional groups. The base-catalyzed internal condensation of the 9-membered lactam (Camps reaction)<sup>2</sup> leads to the linear tricyclic quinindene derivative (VIII), which was identified with a specimen synthesized according to PLANT *et al.*<sup>3</sup>. When a solution of tetrahydrocycloheptindole (II,  $n = 7$ ) was oxidized catalytically and the crude solution was filtered through a column of aluminum oxide, compound IX was isolated. The basicity of the aluminum oxide was sufficient to catalyze internal condensation of the intermediate lactam (VII,  $m = 10$ ) to an angular tricycle. Thus, a striking difference becomes apparent between lactams of the critical ring size, and one is tempted to believe that in these borderline cases the so-called "medium-size ring effect"<sup>4</sup> determines the course of the internal condensation in either the angular or linear direction. The reactions of dihydrocyclopentindole<sup>4</sup> and hexahydrocyclooctindole are summarized in the table.

JAMES B. PATRICK, MYRON ROSENBLUM, and BERNHARD WITKOP.

Converse Memorial Laboratory, Harvard University, Cambridge 38, Massachusetts, and The National Heart-Institute, Bethesda 14, Maryland, Sept. 13, 1950.

### Zusammenfassung

Die katalytische Oxydation homologer trizyklischer Indol-Derivate führt über die Zwischenstufe von Peroxyden zu Umlagerungs- und Kondensationsprodukten, deren Konstitution von der Größe des isozyklischen Ringes abhängt. Bemerkenswerte Unterschiede treten in der Nähe der kritischen Ringgröße ( $n = 8-10$ ) auf.

<sup>1</sup> Cf. R. CRIGEE, Ann. chem. 560, 127 (1948).

<sup>2</sup> B. K. BLOUNT, W. H. PERKIN, and S. G. P. PLANT, J. Chem. Soc. 1975 (1929).

<sup>3</sup> V. PRELOG, J. Chem. Soc. 420 (1950).

<sup>4</sup> W. H. PERKIN and S. G. P. PLANT, J. Chem. Soc. 123, 3242 (1923)

