

## Über die Gefahren beim Umgang mit Methylazid

Von Prof. Dr. CH. GRUNDMANN  
und Dr. H. HALDENWANGER

Aus dem ehem. Forschungslaboratorium der Henkel-Gruppe, Rodleben.

*Methylazid ist gefährlicher als bisher nach der Literatur angenommen wurde. Es wird eine Explosion beschrieben, die sich beim Zerschneiden eines Bombenrohres ereignete und einem Chemiker das Augenlicht kostete.*

Seit die Darstellung des Methylazids erstmalig von O. Dimroth und W. Wislicenus<sup>1)</sup> beschrieben worden ist, ist diese Verbindung zur Synthese von 1.2.3-Triazolen nach dem Verfahren von Dimroth des öfteren verwendet worden. Da in der Literatur die relative Ungefährlichkeit des Methylazids besonders hervorgehoben wird (Explosionstemperatur oberhalb 500°<sup>2)</sup>; thermische Zersetzung mit meßbarer Geschwindigkeit bei 245°<sup>3)</sup>), sei hier kurz über eine unerwartete und folgenschwere Methylazid-Explosion berichtet.

Es sollte nach O. Dimroth durch Kondensation von Methylazid mit Malonsäuredimethylester in Gegenwart von Natrium-methylat der 1-Methyl-4-oxy-1.2.3-triazol-5-carbonsäuremethylester hergestellt werden<sup>3)</sup>. Es wurde genau nach den Angaben verfahren. Die in einem Bombenrohr befindliche Mischung von Methylazid, Malonsäuredimethylester und Natriummethylat in Methanol enthielt 5,7 g Methylazid in ca. 30 cm<sup>3</sup> Gesamtvolumen. Das Bombenrohr wurde in einem hohen, schmalen Meßzylinder von 500 cm<sup>3</sup> Inhalt durch Eiskochsalz-Kältemischung auf -10 bis -15° gekühlt und sollte darin stehend in der Glasbläserei des Hauses zugeschmolzen werden. Der Inhalt des Rohres war breiig erstarrt (vermutlich Natriummethylat bzw. Natriummalonester), darüber stand eine einige cm hohe Flüssigkeitsschicht. Zum

Schutze gegen die strahlende Wärme des Gebläses war der aus der Kältemischung herausragende Teil des Bombenrohres noch mit einem dicken, wollenen Lappen umwickelt. Der Inhalt des Rohres erfüllte höchstens 1/4 seiner Länge, kann also auch bei unvorsichtigem Hantieren niemals mit der Gebläseflamme bzw. den hoch erhitzten Teilen des Glasrohres in Berührung gekommen sein. Trotzdem ereignete sich nach längerem Erhitzen der Rohrmündung — bedingt durch die an dem Tage schlechte Qualität des Gases — eine außerordentlich heftige Explosion. Von dem Bombenrohr samt Schutzzylinder wurde nichts als Glasstaub gefunden; die Brisanz geht daraus hervor, daß eine mehrere Meter entfernte Fensterscheibe durch Glassplitter mit kleinsten Löchern förmlich durchsiebt war, ohne zu zersplittern. Der Glasbläser trug zahlreiche Splitterverletzungen im Gesicht, an beiden Händen und außerdem noch mehrere tiefe Fleischwunden am Arm bis zur Schulter hinauf davon. Dem neben ihm stehenden Chemiker, der das Bombenrohr in der Kältemischung hielt, wurde die Hälfte der linken Hand weggerissen, das linke Auge teilweise herausgerissen und das rechte so von kleinsten Splittern durchsiebt, daß es kurze Zeit später auch herausgenommen werden mußte.

Die Anwesenheit von Stickstoffwasserstoffsäure kann als Explosionsursache ausgeschlossen werden, da

1. das Methylazid bei seiner Herstellung über frischen, erwärmten Natronkalk geleitet wurde,
2. freie Säure momentan mit dem Natriumalkoholat unter Bildung von Natriumazid reagiert hätte.

Es bleibt somit nur die Annahme eines explosionsfähigen Methanol-Methylaziddampf-Luftgemisches, das sich an der heißen Rohrmündung entzündete und durch Initialwirkung die ca. 20proz. methanolische, tiefgekühlte Methylazid-Lösung zur Detonation bringen konnte. Entsprechend der Konzentration der Methylazid-Lösung und ihrer Temperatur kann der Partialdruck des Methylazids im Dampfraum nur gering gewesen sein. Methylazid ist demnach — unter gewissen Umständen zumindest — wesentlich leichter detonationsfähig als bisher angenommen. Vor dem Arbeiten damit in Bombenrohren ist nach diesen Erfahrungen dringend zu warnen. Eingeg. am 15. Mai 1950. [A 273]

<sup>1)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. 38, 1573 [1905]; 39, 3906 [1906].

<sup>2)</sup> H. Ramsperger, J. Amer. Chem. Soc. 51, 2142 [1929].

<sup>3)</sup> Liebigs Ann. Chem. 354, 222 [1908].

## Versamlungsberichte

### Zentralausschuß für Spektrochemie und angewandte Spektroskopie

22. und 23. Mai 1950 in Marburg/Lahn

Die Tagung fand im Anschluß an die Hauptversammlung der Deutschen Bunsengesellschaft statt, welche das Thema „Ultrarot- und Raman-spektroskopie organischer Moleküle“ behandelte. Prof. W. Seith, Münster, eröffnete die Tagung mit der Begrüßung der zahlreichen Teilnehmer.

G. HANSEN, Oberkochen: *Abbildung von Volumenstrahlern im Spektrographen.*

Gleiche Verhältnisse wie bei Volumenstrahlern liegen bei einem Absorptionsgefäß vor, welches von einer anderen Lichtquelle durchstrahlt wird. Ist die Substanzmenge beschränkt, so gilt es, die Abbildung so einzurichten, daß jeder Strahl, der Spalt und Kollimatorobjektiv passiert, die ganze Schichtlänge der Substanz durchlaufen hat. Nielsen verwendet eine Linse. Das Ergebnis ist eine Beziehung zwischen den Abmessungen des Kollimators und des Substanzrohres, in welche die Eigenschaften der Abbildungslinse nicht eingehen.

Setzt man die Lichtleitwerte von Rohr und Kollimator gleich, so kommt man ebenfalls zu einem Ergebnis. Dabei werden am Kollimatorobjektiv und am Spalt quadratische Blenden angenommen. Am Spalt ist die Kantenlänge der Blende gleich der Spaltlänge. Das kreisrunde Substanzrohr wird so abgebildet, daß beide Rohrenden scharf auf den Blenden des Kollimators erscheinen und ihr Umriß jeweils die quadratischen Blenden umschreibt. Die Abbildung kann mit einer ziemlich großen Linse oder mit zwei Linsen erreicht werden, wobei die eine an dem Rohrende angebracht ist, welches dem Spalt zugewandt ist und das andere Rohrende scharf auf den Spalt abbildet, und die andere Linse dicht am Spalt sitzt und das ihm nähere Rohrende auf die Objektiveblende des Kollimators abbildet. Derart wird das Flüssigkeitsvolumen aber schlecht ausgenutzt, dafür kann man zylindrische Rohre verwenden. Es ist an sich möglich, durch zwei Zylinderlinsen mit gekreuzten Achsen das kreisförmige Rohrfenster als langgestreckte Ellipse auf den rechteckigen Spalt so abzubilden, daß das Rechteck der Ellipse einbeschrieben ist. Unmöglich ist es dann, das andere Rohrfenster unverzerrt auf die Öffnungsblende abzubilden.

Auf Anregung von W. Becker, früher Steinheil, gelang es Vortr., eine bessere Ausnutzung zu erreichen, wenn ein Rohr in Gestalt eines Pyramidenstumpfes verwendet wird. Bei gegebenen Kollimatorabmessungen und gegebener Schichtlänge wird dem Substanzbehälter diejenige Form gegeben, welche das kleinste Volumen hat. Das Verhältnis der Volumina des zylindrischen ( $V_0$ ) zum Pyramidenrohr ( $V_{\square}$ ) hängt dann nur vom Verhältnis  $v$  von  $\frac{v_0}{v_{\square}} = \frac{\pi}{\sqrt{8}} \sqrt{v + \frac{1}{v}}$  Spaltlänge zu Spaltbreite ab: Die Abbildung erfolgt durch sphärische Linsen.

R. MECKE und V. v. KEUSSLER, Freiburg: *Der Unterwasserfunken als kontinuierliche Ultraviolettlichtquelle* (vorgelegt von V. v. Keussler).

Bei geeigneter Modifikation der Entladungsbedingungen entsteht ein intensives, beinahe linienfreies Kontinuum, welches für Absorptionsversuche sehr geeignet ist. Die Anregung erfolgt mit Hilfe eines Tesla-Transformators; primär 16 Windungen Ø 27 cm, sekundär 200 Windungen Ø 19 cm, an dessen Sekundärspule die in einem wassergefüllten Becherglas mit Quarzfenster befindlichen Elektroden aus Aluminiumdraht angeschlossen sind, welche mit Glasrohr und Gummischlauch isoliert sind. Die Primärspule ist in den Kondensatorkreis eines Feussnerschen Funkenerzeugers mit Löschfunkenstrecke bei umgangenem rotierendem Unterbrecher eingeführt; Aufnahmebedingungen: C = 3000 cm, L = 0, Trafostufe: 2. Die hohe Betriebsspannung ermöglicht, eine Länge des Unterwasserfunken von 5–7 mm zu erreichen, was eine genaue Regulierung des Elektrodenabstandes überflüssig macht. Das kontinuierliche Spektrum erstreckt sich bei langsam abnehmender Intensität von 5200 bis 2100 Å. An Linien erscheinen schwach und nicht merklich verbreitert nur die beiden ersten Glieder der Serien des Al-Bogenspektrums. Das Abbrennen der Elektroden ist minimal; das Knallen des Funkens ist nicht übermäßig laut; Trübung des Wassers tritt nicht ein.

Prof. Mecke erklärte sich bereit, Apparate dieser Anordnung laboratorienmäßig für einige Interessenten herzustellen.

K. PFEILSTICKER, Stuttgart: *Einige Fortschritte in der spektrochemischen Analyse der Nichtmetalle.*

Schwer anregbare Linien und Elemente werden in der stromstarken Entladung eines großen Kondensators unter vermindertem Druck schon bei Ladespannungen von 200–300 V sichtbar<sup>1)</sup>. Diese Methode ist, dank einzelner Verbesserungen, laboratorienmäßig fast ebenso leicht und schnell durchzuführen wie eine gewöhnliche Analyse. Der Kondensator wurde auf 2000–5000 µF vergrößert, die Selbstinduktion auf 0,02 mH verringert. Die Druckverminderung auf 2–10 Torr bewirkt nur zusätzlich eine Steigerung der Empfindlichkeit. Schon bei normalem Druck erscheinen z. B. Al III-Linien. Räumlich ist die Strahlung, ähnlich wie bei gewöhnlichem Bogen oder Funken, so verteilt, daß III-Linien unmittelbar vor beiden Elektroden angeregt werden, II-Linien — auch schwer anregbare — zwischen beiden Elektroden und die Atomlinien der Metalle in der ganzen umhüllenden Wolke der Entladung. Dank der hohen Dispersion der Autokollimationskamera zum Dreiprismenspektrographen von Zeiss kann in Stahl und Eisen<sup>2)</sup> Kohlenstoff bis 0,05%, P und S bis 0,1% (C<sub>II</sub>: 4267,0/7, P<sub>III</sub>: 4227, S<sub>III</sub>: 4254 gegen Fe<sub>I</sub>: 4267,2) nachgewiesen werden. Helium (He<sub>I</sub>: 5876 und 6678) läßt sich trotz Luftbeimischung anregen, ebenso tritt der Argon-Gehalt der gewöhnlichen Luft in Erscheinung

<sup>1)</sup> Vgl. Vortrag Jena 1937, Spectrochimica, 1, 424 [1940].

<sup>2)</sup> Vgl. Fiat-Bericht Analyt. Chem. Bd. 29, S. 92.

( $A_{II}$ : 4348). Auch Fluor ( $F_{II}$ : 4025 und 3847/50) ist nachweisbar. Bei den übrigen Halogenen kann die Grenze der Nachweisbarkeit auf 0,5  $\gamma$  herabgedrückt werden. Versuche zur quantitativen Bestimmung von Brom in Mineralwasser nach Fällung eines Gemisches von  $AgCl + AgBr$  verlaufen erfolgreich. Die Schwierigkeiten, Wasserstoff in Metallen, besonders in Aluminium, zu bestimmen, beruhen auf der Allgegenwart des Wasserstoffs. Die aus dem Dichtungsfett und -Gummi stammende Wasserstoff-Menge wird durch ozon-festes Silikonfett stark verringert; die Wasserhaut am Gefäß und auf den Elektroden durch längeres einmaliges Aus- bzw. Vorfunken beseitigt. ( $H$ : 6563 gegen  $Al_{II}$ : 6243). Die stark abfallenden Abfunkenkurven zeigen bei Wiederholungen immer einen ähnlichen Verlauf. Es ist anzunehmen, daß der Unterschied des Wasserstoffs zwischen Anfang und Ende einer Abfunkenkurve aus den Elektroden und nicht aus Verunreinigungen stammt. Ähnliche Unterschiede bestehen zwischen gashaltigen und durch Chlore entgastem Al-Probem.

#### A. KEIL, Pforzheim: Analyse kleiner Flächenelemente<sup>3)</sup>.

In Anlehnung an ein von *Thanheiser-Heyes* angegebenes Verfahren wird eine Analysenmethode gezeigt, welche es gestattet, lokalisierte quantitative Analysen auf Oberflächen von Metallschliffen durchzuführen. Die Probenoberfläche wird durch ein durchbohrtes Glimmerblättchen abgedeckt. Bei einem Durchmesser der vom Funken beschriebenen Fläche von 0,1 mm lassen sich noch Legierungs-Komponenten von geringer Konzentration nachweisen, wobei die verdampfte Gesamtmenge auf 0,5  $\gamma$  geschätzt wird.

Mit *H. Bückle*, Paris, wurde eine Diffusionszone in einer Reinaluminium-Plattierschicht von 60  $\mu$  Dicke auf einem Blech der Gattung Al-Cu-Mg von insgesamt 1 mm Dicke ausgemessen. Diese Diffusionszone ist bei der normalen Wärmebehandlung des Bleches durch Einwanderung des im Kernwerkstoff enthaltenen Kupfers in die Plattierschicht entstanden. Durch einen Schrägschliff ist es möglich, eine Kette von Analysenpunkten in dieser Diffusionszone unterzubringen. Die gefundenen Kupfer-Gehalte von ~ 5% bis ~ 0,2% lassen sich in Funktion vom Abstand von der ehemaligen Grenzfläche zwischen Kernwerkstoff und Plattierschicht in einer normalen Diffusionskurve auftragen, welche ihrerseits gut übereinstimmt mit einer Kurve von Härtewerten, welche von der gleichen Probe mit Hilfe eines Zeiss-Mikrohärteprüfers nach *Hanemann* gewonnen wurde.

Ebenfalls bewährt sich die Methode bei der Feststellung von Seigerungserscheinungen in Punktschweißungen an Blechen der Gattung Al-Cu-Mg, sowie bei Konzentrationsverteilungen von Beryllium in Oberflächenschichten von Magnesium-Legierungen, wobei die Gehalte um 0,005% Be liegen. Auf Analysenpunkten von 0,1 mm  $\varnothing$  können Gehalte von 0,002% Be gerade noch nachgewiesen werden.

#### I. EFINGER, Heilbronn: Die Ausbildung der Spektralprüfer.

Im letzten Krieg trat die Forderung nach einem anerkannten Berufsbild für den spektralanalytischen Nachwuchs in den Vordergrund. Es wurden zwei Berufsbilder ausgearbeitet: a) für den Laboranten Spektrochemie (Metallindustrie) mit einer theoretischen und praktischen Ausbildungszeit von 3½ Jahren, b) für den Anlernberuf einer Spektralprüferin mit einer betrieblichen Ausbildungszeit von 1½ Jahren. b) wurde als industrieller Anlernberuf 1944 anerkannt und ist auch unter den anerkannten Lehr- und Anlernberufen vom 1. Mai 1948 vermerkt.

Das Arbeitsgebiet der Spektralprüferin umfaßt vor allen Dingen das Ausführen von laufenden Betriebsspektralanalysen qualitativer und quantitativer Art von festen Proben und Lösungen aus metallischen Werkstoffen nach Arbeitsvorschriften einschl. der Vorarbeiten.

Am Schluß der Lehrzeit muß der Anlernling vor dem Prüfungsausschuß der Industrie- und Handelskammer eine Prüfung ablegen. Die erste und, soweit bekannt ist, einzige Prüfung wurde Okt. 44 im damaligen Laboratorium der Vortr. bei der Fa. Karl Schmidt GmbH in Neckarsulm durchgeführt.

Da gegenwärtig eine Neuorganisation und Bearbeitung aller Berufsbilder erfolgt, wird sich der Arbeitskreis für Berufsausbildung im Zentralausschuß mit den entsprechenden Stellen in Verbindung setzen, um eine Eingruppierung eines Berufsbildes für den spektralanalytischen Nachwuchs zu erreichen.

#### H. KAISER, Dortmund: Probenvorbereitung.

Zur Probenentnahme werden neuerdings für Analysenzwecke feine Späne oder noch besser Metallpulver mit Blättchengraphit oder Kupferoxyd-Pulver, welches im Wasserstoff-Strom zu Kupfer reduziert wird, zu Tabletten verpreßt, welche auf der Drehbank bearbeitbar sind; auch wird Metallpulver mit Glas und Kohle verpreßt.

Eine Gegenüberstellung der gebräuchlichen Elektrodenformen auf die Analysengenauigkeit bringt Vortr. zu dem Entschluß, an Stelle von Elektrodenstäbchen mit Blöckchen zu arbeiten und als Gegenelektrode die Bleistiftelektrode zu verwenden.

Die Diskussion über das Problem des Gießens von Elektroden zeigte, daß die Verwendung der jeweiligen Kokille doch sehr von der Einhaltung der Gießvorschriften abhängt. Es müßte angestrebt werden, die flüssige Schmelze oder das fertige Werkstück zur Analyse verwenden zu können.

<sup>3)</sup> Vgl. *Métaux et Corrosion* 25, 59 [1949] und „Spektrochemische Untersuchungen über den Beryllium-Effekt in Magnesium-Legierungen, Z. Metallkunde (in Vorbereitung).“

#### W. SEITH, Münster: Beschaffung reiner Metalle und Eichproben.

An reinen Metallen können bezogen werden: Al vom Erftwerk, Grevenbroich, u. Aluminium GmbH, Rheinfelden; Ag von Degussa, Hanau; nickelfreies Co von Bosch, Stuttgart-Untertürkheim; Cu von Nordd. Raffinerie, Hamburg; Carbonyl-Fe von IG. Farben, Höchst; Mg von Wintershall AG., Heringen; Pb von MPA, Berlin; Sn von der Metallgesellschaft Frankfurt/M.; Zn von der Duisburger Kupferhütte. Es wird beschlossen, daß beim MPA, Dortmund, eine Zentralstelle für reine Metalle angelegt wird.

Bezüglich der Herstellung von Eichproben wurde ein Arbeitskreis festgelegt, dessen Mitarbeiter die bei Fa. Wieland, Ulm, bereits hergestellten Messingreihen chemisch und spektralanalytisch jeweils nach eigenen Verfahren untersuchen und zur Ermittlung der Fehlerrechnung ausarbeiten.

Fa. Wieland, Ulm, hat Testserien vorrätig für sämtliche Al-Legierungen, und MPA, Berlin, hat Tests für Pb-, Fe- und Zn-Legierungen.

#### J. van CALKER, Münster: Der Einfluß dritter Partner.

Es werden Erfahrungen beim Auftreten, Auswirkung und Abhilfe des Einflusses dritter Partner ausgetauscht. Nach Ansicht des Vortr. kann der Einfluß dritter Partner häufig durch eine metallische oder Kohle-Gegenelektrode behoben werden.

Für die Industrie ist im Augenblick die Analyse von Mn in Messinglegierungen bei einem Al-Gehalt von 0,5–4% von Bedeutung; durch Kohle-Gegenelektrode kann keine Besserung der Ergebnisse erzielt werden.

Der Einfluß dritter Partner rührt hauptsächlich von Verdampfungserscheinungen her und müßte daher beim Arbeiten in Argon-Atmosphäre wesentlich ausgeschaltet werden können.

#### W. SEITH, Münster: Die Auswirkung des Kontrollratgesetzes Nr. 22.

Unter das Gesetz über die Kontrolle der Atomenergie fallen u. a. auch Spektralapparate und Photometer. Wenn eine Forschungsgenehmigung des einzelnen Laboratoriums vorliegt, brauchen die Apparate nicht getrennt gemeldet werden, da ja ohnehin ein Bericht in 8-facher Ausfertigung alle 6 Monate abgegeben wird. Die Genehmigung für die Produktion von Apparaten erteilen die Landesbehörden, für die Einfuhr von Apparaten die Bundesbehörden. Es wurde festgestellt, daß eine Behinderung für die Produktion von Apparaten oder für die Forschungsarbeit mit besagten Apparaten durch dieses Gesetz nicht eintritt.

#### A. KEIL, Pforzheim: Auswertung mit Hilfe von Dreieckskoordinaten<sup>4)</sup>.

Bei der Analyse von Proben, welche dritte Legierungselemente enthalten, stehen gelegentlich nur binäre Testproben zur Verfügung, so daß die bei der Auswertung erhaltenen relativen Prozentzahlen nach den von *Seith* zusammengestellten Rechenverfahren auf den wahren Gehalt umgerechnet werden müssen. Da in der Praxis graphische Verfahren zu bevorzugen sind, wird eine einfache Methode gezeigt, um diese Umrechnung in einem System von Dreieckskoordinaten, wie es in der Legierungskunde für Dreistoffsysteme üblich ist, durchzuführen.

Weiter werden einige Erfahrungen bei der Analyse von Kohlenstoff in Kobalt-Legierungen mitgeteilt, bei welcher in Anlehnung an die Untersuchungen von *Garlon* die Linie  $C_{III}$ : 2296/86 Å verwendet wird. Von 0,20–1,20% C beträgt der mittlere Fehler 6–8%.

#### K. PFEILSTICKER, Stuttgart: Die spektrochemische Bestimmung von Spurenelementen, besonders in biologischem Material.

Die spektrochemische Analyse wird zur Bestimmung von Spurenelementen in biologischem Material noch viel zu wenig angewandt. Es ist allerdings vielfach eine Anreicherung erforderlich. Es wurde eine Methode ausgearbeitet<sup>5)</sup>, welche eine schnelle und einfache Anreicherung unter Vermeidung von Verlusten und Verunreinigungen gestattet: das Material (200–500 mg trocken) wird in 10 cm<sup>3</sup>-Platinschälchen bei 500° C in Kohle verwandelt und zur Entfernung der Begleitelemente mit „Reagenz“-gereinigte Anthranilsäure-Oxin-Lösung mit Acetat-Phthalatpuffer bei  $p_H$  5,5 (wegen des Mn) mit Platin-Filterstäbchen ausgezogen. Die Kohle wird hierauf bei 500° C vollends verascht. Mit einer Mikroschraubpipette wird die Asche zusammen mit je 0,005 cm<sup>3</sup> „Elektrodenlösung“ auf zwei Reinst-Al- oder Cu-Kegelstümpfe von 3 mm Durchmesser gebracht und bei 90–95° C eingetrocknet. Die braune „Elektrodenlösung“ enthält ein Kondensationsprodukt von 20% Glukose und je 4% Glykokoll und Harnstoff, welches zum Festhalten des Materials auf der Elektrode dient. Die Aufnahme erfolgt im Wechselstrom-Abreibbogen mit Hochfrequenzzündung, Vorwiderstand 10 Ohm, in 10 sec. Bezugselemente sind Cd, In, Ga, Pd, auf welche die Spurenelemente entsprechend ihrem Siedepunkt verteilt werden. Wegen der Flüchtigkeit des  $GaCl_3$  muß beim Eindampfen  $H_3PO_4$  oder organische Substanz zugegeben sein. Das Intensitätsverhältnis In/Ga erlaubt eine Kontrolle, ob beim Veraschen die Temperatur von 500° C nicht überschritten wurde. Die Tests werden aus Lösungen unter Zusatz von organischer Substanz für eine Reihe von Aufnahmen gemeinsam hergestellt und als Kohle für die spätere Verwendung aufbewahrt. Bei Berücksichtigung des spektralanalytischen Untergrundes läßt sich ein Spurenelement bis 0,01  $\gamma$  noch quantitativ bestimmen. Der mittlere Fehler liegt etwa bei 5–10%. Die Methode ist gleichermaßen anwendbar für Körperflüssigkeiten, Organe, pflanzliches Material und Lebensmittel.

<sup>4)</sup> Vgl. auch: Eine graphische Methode zur Auswertung von Spektralproben die dritte Legierungskomponente enthalten. *Spectrochimica* (in Vorbereitung).

<sup>5)</sup> Vgl. *Fiat-Bericht Analyt. Chem.* S. 92.

H. KAISER, Dortmund: *Moderne Auswertungsmethoden für die quantitative spektrochemische Analyse.*

Ausgangspunkt der Überlegung ist, daß heute der mathematisch korrekte Weg der Auswertung vollständig bekannt ist. Um den Gang einer Auswertung zu überblicken, wird am besten von den Intensitätsverhältnissen der Spektrallinien ausgegangen. Weil meist relative Fehlerangaben interessieren und dabei die Eichkurven nahezu geradlinig werden, ist es zweckmäßig, die Intensitätslogarithmen zu verwenden, für welche die Abkürzung  $Y$  vorgeschlagen wird. Diese Werte können als reine Rechengrößen behandelt werden. Die Intensitätswerte werden aus den Spektren mit Hilfe der Kennlinie des Empfängers (Platte, Photozelle) gewonnen. Es wird auf die Bedeutung einer Transformation der Meßgröße in eine andere, welche eine annähernd geradlinige Kennlinie liefert, hingewiesen. Für die Umrechnung relativer Konzentrationen in absolute werden allgem. Formeln angegeben. Im Bereiche kleiner Konzentrationen hat sich gezeigt, daß meist die Intensität der Nachweislinie der Konzentration proportional ist. Darauf läßt sich eine einfache Methode der Eichung gründen, wobei der Probe einmal ein abgemessener Zusatz des gesuchten Elements zugesetzt wird.

Die Untergrundkorrektur wird eingehend behandelt; damit hängt zusammen, wie der Einfluß von Störinien beseitigt werden kann. U.U. kann es notwendig sein, Korrekturen für Untergrund und Störinien gleichzeitig vorzunehmen. Diese sehr komplizierten Rechnungen können mit dem neuen, vom Vortr. entwickelten und komplett ausgearbeiteten Rechengesetz „Respektra“ (Fa. Dennert & Pape, Hamburg) einfach ausgeführt werden, ohne daß eine einzige Zahl aufgeschrieben werden muß. J. Efinger. [VB 214]

### Deutsche Physikalische Gesellschaft in der brit. Zone e. V.

Münster, 15. - 17. April 1950

H. J. ANTWEILER, Bonn, und H. KAISER, Dortmund-Bonn: *Interferenzerscheinungen bei der optischen Aufzeichnung von Konzentrationsgefällen.*

Die optische Anordnung nach Philpot und Svensson zur Aufzeichnung von Konzentrationsgefällen ist zur Eiweißanalyse sehr wichtig, sie gestattet den Trennungsvorgang bei der Elektrophorese unmittelbar zu verfolgen<sup>1)</sup>.

Mit der Anordnung wird eine Kurve photographiert, die das Gefälle der Brechzahl, also  $\frac{dn}{dx}$ , in Abhängigkeit von der Schichthöhe  $x$  im Untersuchungsgefäß darstellt und die häufig merkwürdige Verzerrungen zeigt. Bild 1 z. B. zeigt eine zwiebelartige Kurvenspitze. Es gelang, diese Erscheinung zu deuten und sogar meßtechnisch auszunutzen.

Beim Philpot-Svensson-Gerät liegt ein waagerechter Leuchtfaden in der Brennebene einer 1. Linse. Hinter dieser steht der Untersuchungstrog, der also im Vertikalschnitt von einem Parallelstrahlenbündel mit kleinem Öffnungswinkel durchsetzt wird. Es folgt eine 2. Linse, die ein Bild des Leuchtfadens in ihrer Brennebene, der 1. Bildebene, entwirft. Befindet sich im Trog eine Schicht mit dem Brechungsgefälle  $\frac{dn}{dx}$ , so wird das Strahlenbündel, das diese Schicht durchsetzt, proportional zu  $\frac{dn}{dx}$  abgelenkt und liefert in der 1. Bildebene ein abgelenktes Bild des Leuchtfadens. Eine Linse dicht hinter der 1. Bildebene bildet den Trog auf einen Film ab (2. Bildebene). Deckte man schmale waagerechte Ausschnitte in der 1. Bildebene ab, so könnte man in der 2. Bildebene sehen, aus welcher Schicht des Troges das abgelenkte Bündel gekommen ist. Die Ablenkung selbst wird ebenfalls in der 2. Bildebene sichtbar gemacht: in der 1. Bildebene wird ein Schrägschnitt unter etwa 45° aufgestellt, der die Ablenkung des ganzen Leuchtfadenbildes (in der Vertikalen) als in der Horizontalen proportional zu  $\frac{dn}{dx}$  versetzte Leuchtfadenstücke sichtbar macht. Diese werden im Horizontalschnitt der Anordnung durch eine Zylinderlinse zwischen der 1. und 2. Bildebene

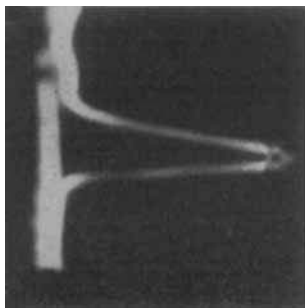


Bild 1: Normale Philpot-Svensson-Kurve.

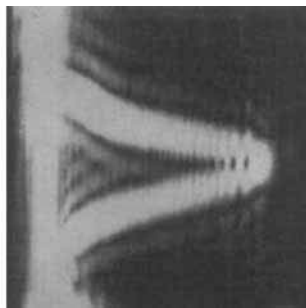


Bild 2: Kurve mit sichtbaren Interferenz- u. Beugungstreifen.

auf die 2. Bildebene abgebildet, während im Vertikalschnitt weiterhin die Höhe  $x$  im Trog abgebildet wird<sup>2)</sup>. So entstehen die Kurven von  $\frac{dn}{dx}$  (horizontal) gegen  $x$  (vertikal). Die so erzeugten Kurven werden verzerrt durch das Zusammenwirken von Interferenzen in der 1. Bildebene mit Beugungserscheinungen am Schrägschnitt.

Die Interferenzen in der 1. Bildebene hat Gony 1883 beobachtet. Dort interferieren Strahlenbündel, die verschiedene Schichten, aber solche mit gleichem  $\frac{dn}{dx}$  durchsetzt haben. Diese Interferenzen werden in die 2. Bild-

<sup>1)</sup> Vgl. Naturwiss. 37, 25 [1950].

<sup>2)</sup> Um die Anordnung optisch vollkommen einwandfrei zu machen, müßte hinter der 1. Bildebene noch eine Feld-Zylinderlinse angebracht werden, die den Trog im Horizontalschnitt auf die Haupt-Zylinderlinse abbildete.

ebene übertragen; sie sind aber nur in der Nähe der Umkehrpunkte zu sehen, denn nur wo sich die Kurvenäste teilweise überdecken, treffen Strahlenbündel, die durch verschiedene Schichten des Troges gegangen sind, noch zusammen. Dies Gebiet wird aber erweitert, weil die Kurven von Beugungsfransen in der Vertikalrichtung umgeben sind, die durch die Beugung am Schrägschnitt entstehen. Die Interferenzen, die durch das Zusammenreffen eines Kurvenzweiges mit einem Beugungstreifen des anderen Kurvenzweiges entstehen, sind gegenüber den Interferenzen der beiden Hauptkurven phasen-verschoben, weil die Beugungsfransen gegenüber ihrer Hauptkurve annähernd um ein ungerades Vielfaches von einer halben Wellenlänge phasenverschoben sind. In Bild 2 sind die verschiedenen Interferenzfelder und die Beugungsfransen durch Aufnahme einer breiten Kurve mit monochromatischem Licht sichtbar gemacht. Bei schmalen, schwach belichteten Kurven sind nur Andeutungen zu sehen, die sich als Verzerrungen äußern (Bild 1).

Für die Auswertung ist wichtig, daß die Interferenzstreifen von beliebig gestalteten Kurven flächengleiche Stücke abschneiden. Diese Tatsache läßt sich durch Berechnung der Gangunterschiede der interferierenden Strahlenbündel leicht nachweisen. Man kann also durch Abzählen der Interferenzstreifen die wahre Gestalt der Kurven rekonstruieren.

H. GLUBRECHT, Hannover: *Quantitative Messungen in bestrahlten Pflanzenzellen.*

Zur quantitativen Analyse der Strahlenwirkung auf Organismen wurde bisher in Abhängigkeit von der Strahlendosis die Anzahl der „geschädigten“ Individuen bestimmt.

Bei vielen Objekten, insbes. bei somatischen Zellen nimmt die Schädigung aber einen durchaus kontinuierlichen Verlauf. Hier kann man jedoch ein anderes Verfahren anwenden, indem man den Verlauf solcher Reaktionen in der Einzelzelle untersucht, die meßbar zu kennzeichnen sind, und indem man die unter verschiedenen Bedingungen erhaltenen Kurven vergleicht.

Bei den bekannten Zellen der inneren Epidermis von Zwiebelschuppen (*Allium cepa*) eignen sich dafür z. B. die Cytoplasmaströmung und die Größenveränderung des Zellkerns.

Bei jeder Messung muß man jedoch die Streuung berücksichtigen, bestimmt denselben Wert an etwa 100 Zellen und berechnet zu dem Mittelwert das Streuungsmaß oder den mittleren Fehler.

Nach UV-Bestrahlung zeigen Kerngröße und Geschwindigkeit der Cytoplasmaströmung einen stetigen Abfall mit zunehmender Dosis, die Streuung bleibt konstant. Nach Röntgenbestrahlung ändert sich nur die Kerngröße gleichmäßig, während die mittlere Geschwindigkeit der Cytoplasmaströmung bis zu einer bestimmten Dosis kaum abnimmt, dann aber rasch auf Null geht. Das Streuungsmaß zeigt hier eine deutliche Zunahme. Es ist an den Mikrosomen zu beobachten, daß die Strömung in einzelnen Gebieten der Zelle noch fast normal ist, wenn sie an anderen Stellen bereits zum Stillstand gekommen ist.

Eine Deutung dieses Befundes ist folgendermaßen möglich: die UV-Bestrahlung führt infolge der geringen Energie ihrer Quanten nur zu Anregungen im molekularen Gefüge der Zelle. Diese sind gleichmäßig über den ganzen Protoplasten verteilt und haben damit ein stetiges Kleinerwerden mit steigender Dosis zur Folge. Die Röntgenbestrahlung mit ihrer hohen Ionisationsdichte verursacht lokale Schädigungen an unregelmäßig verteilten Stellen des Protoplasten, die nur innerhalb des Kernes auf ihre Umgebung wirken.

Berücksichtigt man, daß bei  $\alpha$ -Strahlen die Ionisationsdichte noch ca. 25 mal größer ist als bei den hier verwendeten Röntgenstrahlen, so ist es einzusehen, daß durch Bestrahlung mit  $\alpha$ -Teilchen infolge der Größe der lokal beschädigten Bezirke eine Art „Mehrfreierreaktion“ für das Absterben der ganzen Zelle eintritt, wie sie Herik beobachtete.

F. KLUTKE, Lübeck: *Ein trägheitsarmes Hygroskop.*

Auf allen Glasoberflächen befinden sich bekanntlich Wasserhäute, deren Dicke von der relativen Luftfeuchtigkeit in der umgebenden Atmosphäre abhängt. Nach älteren Messungen ist die Wasserhaut bis etwa 60% relativer Luftfeuchtigkeit monomolekular und nimmt dann nach einem Potenzgesetz zu. Die „Dicke“ der Wasserhaut läßt sich nun verhältnismäßig einfach messen, indem man ihren elektrischen Widerstand bestimmt. Dazu bringt man kapazitiv einen Hochfrequenzstrom so in die Wasserhaut, daß der Verschiebungsstrom im wesentlichen im Glase, der Leitungsstrom aber in der Wasserhaut fließt, und bestimmt die Dämpfung, die ein derartiges Gebilde in einem Schwingungskreis verursacht. Benutzt man für diese Messung das Dräger-Dephimeter<sup>3)</sup>, so kann man die durch das Atmen eines Menschen verursachten Schwankungen der Luftfeuchtigkeit unmittelbar am Dephimeter ablesen, denn die Einstellung des Gleichgewichts erfolgt bei normalen Luftfeuchtigkeiten von 50%–75% praktisch trägheitslos. (Demonstration.)

Der vorgeführte Apparat, bestehend aus einem Reagenzglas mit innen eingesetzten Elektroden, ist jedoch nur ein Hygroskop, weil nicht nur die äußere, sich schnell einstellende Wasserhaut, sondern auch träger reagierende tiefere Schichten von der Leitfähigkeitsmessung erfaßt werden. Die weitere Entwicklung geht dahin, nur die äußere, sich praktisch momentan einstellende Wasserhaut zur Wirkung kommen zu lassen. Anwendungen solcher Geräte liegen in der Möglichkeit, Feuchtigkeitsänderungen in Schüttgütern (Kohle, Mehl, Getreide) und organischen Flüssigkeiten zu messen. Dabei braucht man natürlich für jede Substanz eine eigene Eichkurve.

A. GIERER und K. WIRTZ, Göttingen: *Zur Theorie der Ultraschallabsorption in Flüssigkeiten<sup>4)</sup>.*

Viele Flüssigkeiten zeigen starke Absorption des Ultraschalles, die durch einfache Ansätze der Kontinuumstheorie allein nicht erklärbar ist. Öfter ist vorgeschlagen, diese unbekannte Absorption auf sog. Relaxa-

<sup>3)</sup> Vgl. diese Ztschr. 61, 448 [1949].

<sup>4)</sup> Erscheint ausführlich in Z. Naturforsch. 5a [1950].