

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 Zusammischen eines Bombenrohres ereignete und einem Chemiker das Augenlicht kostete.

Seit die Darstellung des Methylazids erstmalig von O. Dimroth und W. Wislicenus¹⁾ 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°¹⁾; thermische Zersetzung mit messbarer Geschwindigkeit bei 245°²⁾), 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 werden³⁾. 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 cm³ Gesamtvolume. Das Bombenrohr wurde in einem hohen, schmalen Meßzylinder von 500 cm³ Inhalt durch Eis-kochsalz-Kältemischung auf -10 bis -15° gekühlt und sollte darin stehend in der Glasbläserei des Hauses zugeschmolzen werden. Der Inhalt des Rohres war breit erstarrt (vermutlich Natriummethylat bzw. Natriummalonester), darüber stand eine einige cm hohe Flüssigkeitsschicht. Zum

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

²⁾ H. Ramsperger, J. Amer. Chem. Soc. 51, 2142 [1929].

³⁾ Liebigs Ann. Chem. 354, 222 [1908].

Schutz 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 $\frac{1}{4}$ 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 längeres 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 Stickstoffwasserstoffssäure kann als Explosionsursache ausgeschlossen werden, da

1. das Methylazid bei seiner Herstellung über frischen, erwärmten Natriatkalk 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 zu- mindest – wesentlich leichter detonationsfähig als bisher angenommen. Vor dem Arbeiten damit in Bombenrohren ist nach diesen Erfahrungen dringend zu warnen.

Eintrag am 15. Mai 1950. [A 273]

Versammlungsberichte

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 Rohrende 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 Objektivblende 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 $\frac{V_0}{V_{\text{Pyramide}}} = \frac{\pi}{\sqrt{8}} \sqrt{v + \frac{1}{v}}$ Spaltlänge zu Spaltbreite ab:

Die Abbildung erfolgt durch sphärische Linsen.

R. MECKE und V. v. KEUSSLER, Freiburg: Der Unterwasserfunk als kontinuierliche Ultraviolettlichtquelle (vorgetr. von V. v. Keusser).

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 Löschfunkentstrecke bei umgangenem rotierendem Unterbrecher eingeführt; Aufnahmeverbedingungen: C = 3000 cm, L = 0, Trafostufe: 2. Die hohe Betriebsspannung ermöglicht, eine Länge des Unterwasserfunkens 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 Abrennen 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 laboratoriumsmäßig 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 sichtbar¹⁾. Diese Methode ist, dank einzelner Verbesserungen, laboratoriumsmäßig 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 Eisen²⁾ Kohlenstoff bis 0,05%, P und S bis 0,1% (C_{II}: 4267,0/7, P_{III}: 4227, S_{III}: 4254 gegen Fe_I: 4267,2) nachgewiesen werden. Helium (He_I: 5876 und 6678) läßt sich trotz Luftbeimischung anregen, ebenso tritt der Argon-Gehalt der gewöhnlichen Luft in Erscheinung

¹⁾ Vgl. Vortrag Jena 1937, Spectrochimia, 1, 424 [1940].

²⁾ Vgl. Fiat-Bericht Analyt. Chem. Bd. 29, S. 92.