

Grobdetritusgyttja (Torfmudde) zu überprüfen. Diese eignet sich für eine solche Bestimmung in hohem Maße, da sie praktisch kalkfrei ist, eine wesentliche Beimengung alten Kohlenstoffes also nicht in Frage kommt (die Umgebung wird von armem Illsandstein gebildet) und auch eine Zufuhr jüngerer Humussubstanzen aus einem darüber liegenden postglazialen Moor durch den zwischengeschalteten Schwemnton der Jüngerer Tundrenzeit nicht zu befürchten ist. Ebenso läßt sich eine nennenswerte Einspülung pliozäner Braunkohlenbrocken, die stellenweise im Schwemnton beobachtet werden können, in der Torfmudde nicht feststellen.

Eine erste Bestimmung, die ich der freundlichen Vermittlung von Dr. E. S. DEEVEY jr., New Haven, verdanke, wurde 1950 von W. F. LIBBY in Chicago vorgenommen und ergab ein Alter von  $11044 \pm 500$  Jahren vor der Gegenwart. Es handelt sich um Torfmudde mit Birkenresten 0 bis 4 cm über der Tuffschicht (vgl. ARNOLD u. LIBBY<sup>2)</sup>). Eine weitere Bestimmung an ähnlichem Material (Torfmudde mit viel Potamogeton, 0 bis 2 cm über der Tuffschicht) nahmen, dank freundlicher Vermittlung von Dr. J. IVERSEN, Dr. HILDA LEVY und Herr N. R. TAUBER in Kopenhagen vor. Der Mittelwert von zwei Einzelbestimmungen ist (nach brieflicher Mitteilung vom 3. 11. 52)  $10910 \pm 330$  Jahre vor heute. Die Übereinstimmung mit dem von LIBBY gefundenen Wert ist also sehr gut. Da nun inzwischen in Kopenhagen mehrere, noch unveröffentlichte C 14-Bestimmungen an zwei dänischen Alleröfundstellen ausgeführt worden sind und (nach IVERSEN) ähnliche Werte ergeben haben, kann nunmehr als gesichert gelten:

1. Die spätglazialen organogenen Schichten in Mittel- und Süddeutschland, die vom Laacher See-Tuff durchzogen werden, gehören, wie schon STEINBERG geschlossen hat und seither auch allgemein angenommen wird, unzweifelhaft der Allerödzeit an. Die C 14-Datierung bestätigt damit — wie das ähnlich schon GODWIN<sup>6)</sup> aus einigen Bestimmungen in England und Irland folgern konnte — die Richtigkeit der DE GEER'schen Bändertonchronologie der Größenordnung nach.

2. Die vulkanischen Eruptionen, die die Laacher See-Tuffe gefördert haben, sind rund 11000 Jahre alt oder etwas älter, fallen also in die Zeit um 9000 v. Chr. oder etwas vorher.

Die jüngsten, sehr viel kleineren Vulkanausbrüche der Eifel sind etwas jünger. Vier von ihnen konnte STRAKA der Jüngerer Tundrenzeit (nach der Allerödzeit) zuordnen. Die für sie bei FRECHEN u. STRAKA<sup>5)</sup> angeführten absoluten Altersschätzungen — vom Ende des 10. bis zum Beginn des 8. Jahrtausends v. Chr. — können auch nach den hier mitgeteilten C 14-Bestimmungen als gut begründet gelten.

Systematisch-Geobotanisches Institut der Universität Göttingen.  
F. FIRBAS.

Eingegangen am 4. Dezember 1952.

<sup>1)</sup> AHRENS, W., u. K. STEINBERG: Ber. Reichsamt Bodenforsch. 1943, 17.

<sup>2)</sup> ARNOLD, J. R., u. W. F. LIBBY: Science (Lancaster, Pa.) 113, 111 (1951).

<sup>3)</sup> FIRBAS, F.: Spät- und nacheiszeitliche Waldgeschichte Mitteleuropas, Bd. I. u. II. Jena 1949 u. 1952.

<sup>4)</sup> FRECHEN, J.: Manuskript 1951.

<sup>5)</sup> FRECHEN, J., u. H. STRAKA: Naturwiss. 37, 184 (1950).

<sup>6)</sup> GODWIN, H.: Amer. J. Sci. 249, 301 (1951).

<sup>7)</sup> LANG, G.: Flora [Jena] 139, 243 (1952).

<sup>8)</sup> MÜLLER, H.: Manuskript 1952.

#### Ein nacheiszeitliches ungewöhnliches Torflager und über das Tieftauen in Holstein.

Bekanntlich wird die rheinische Braunkohle bis 60 und gar 100 m mächtig. Da das Wachstum jener Lager vom Grundwasserspiegel abhing und ein solcher nicht so hoch bei gleichbleibender Moorbildung angestiegen sein kann, wird für jene so mächtigen Lager von Braunkohle angenommen, daß sie über tektonischen Senkungsgebieten bei beständiger Höhenlage des Grundwassers gewachsen seien.

Ein Analogon hierzu aus der Nacheiszeit wurde kürzlich aufgefunden. Zur Bestimmung des Alters einer vermutlich aus der jüngeren Dryaszeit stammenden Uferterrasse wurde auf einer schmalen Landzunge zwischen Behler und Suhrer See auf jener Terrasse in einem kleinen Moor (Mbl. Plön  $x = 4400500$   $y = 6004200$ ) die Schichtenfolge erbohrt und pollenanalytisch untersucht.

Der Verlandungsbeginn fällt hier erst in die Zeit des allmählichen Erlenanstiegs, also in die Wende Boreal-Atlantikum. Es folgen dann nach oben rund  $\frac{3}{4}$  m Grobdetritus und dann statt 0,30 m 6 m (!) durchgehend holzreichen Bruchwaldtorfes. In der Mitte des Moores wurde Bruchwaldtorf sogar bis über 9 m Tiefe angetroffen.

Da sich Bruchwaldtorfe nur nahe der Oberfläche stehenden Wassers bilden, kann eine so große Mächtigkeit im allgemeinen nur mit einem stetigen Grundwasseranstieg erklärt werden. Diese Deutung ist aber hier, wo die Uferterrasse eindeutig ein gleichzeitiges Sinken des Wasserspiegels belegt, nicht anwendbar. Es muß daher angenommen werden, daß der Untergrund allein im Bereich des Moores abgesunken sei. Das ist im früher vereisten Gebiet infolge langsamen Toteis-Schwundes möglich. Der Beginn des Tieftausens muß nach dem Ergebnis der Pollenanalyse an das Ende der frühen Würmezeit — also an einen überraschend späten Zeitpunkt — verlegt werden. Der bisher bekannte späteste Zeitpunkt lag um 6000 v. Chr. und war von H. GROSS (1937<sup>1)</sup>) am Stirlacker See in Ostpreußen beobachtet worden.

An unserer Untersuchungsstelle hat das Tieftauen des Toteises um rund 1000 Jahre später eingesetzt.

Das vorstehend nachgewiesene örtliche Absinken von Torf aus der Höhenlage seiner Bildungsstätte in eine mehrere Meter tiefer gelegene Lage führt zu unerwarteten stratigraphischen und damit erdgeschichtlichen Folgerungen. P. GROSCHOFF<sup>2)</sup> stellte (S. 61) als Axiom für die holsteinischen Seen hin: „Der einzige sichere Beweis für ehemalige niedrigere Wasserstände ist das Vorkommen von telmatischem oder terrestrischem Torf unter der heutigen Wasseroberfläche.“ Weil jener Verfasser Torf in 2,2 m Tiefe unter dem heutigen Wasserspiegel erbohrt hatte, schloß er auf eine entsprechende Spiegel-Senkung und konstruierte in Abb. 9 S. 63 den Plöner See zur Zeit seines tiefsten Standes. Da das hierfür zugrunde gelegte, oben angeführte Axiom nicht zutrifft, entbehrt die Annahme eines vorübergehenden Tiefstandes des Seespiegels aber der Berechtigung. Die Verbreitung der rund 5 m über dem heutigen Spiegel gelegenen, nach GROSCHOFF ancycluszeitlichen, nach Ansicht der Verfasser jungdryaszeitlichen Terrasse<sup>3)</sup> wurde von GROSCHOFF weitgehend zutreffend erkannt.

Geologisches Institut der Universität Kiel.

K. GRIPP und R. SCHÜTRUMPF.

Eingegangen am 22. Dezember 1952.

<sup>1)</sup> GROSS, H.: Beih. bot. Zbl., Abt. B 57, 199 (1937) Anm.

<sup>2)</sup> GROSCHOFF, P.: Arch. Hydrobiologie 30, 1 (1936).

<sup>3)</sup> GRIPP, K., u. R. SCHÜTRUMPF: Naturwiss. 39, 110 (1952).

#### Über die Zündfähigkeit von Sprengstoffen durch Strahlung hoher Intensität.

Auf der Internationalen Photographischen Konferenz in Bristol, März 1950, wurde die Beobachtung mitgeteilt, daß Jodstickstoff ( $\text{NH}_3\text{NJ}_3$ ) und BERTHOLLETSches Knallsilber ( $\text{Ag}_3\text{N}$ ) durch die Strahlung von kräftigen Gasentladungen, wie sie in „Elektronenblitzröhren“ für photographische Zwecke erzeugt werden, zur Detonation angeregt werden können<sup>1)</sup>. Während man ursprünglich annahm, daß die langsame<sup>2)</sup> und die explosive Zersetzung des Jodstickstoffs photochemischer Natur seien, hat sich aus Versuchen von B. MEERKÄMPER<sup>3)</sup> ergeben, daß bei diesen Vorgängen vorwiegend thermische Effekte im Spiel sind. Gleichzeitig ließen sich noch weitere Sprengstoffe finden, die durch Bestrahlungsstärken, erzeugt durch erheblich höher belastete Elektronenblitzlichtquellen, zur Zündung zu bringen sind. In der nachfolgenden Tabelle 1 sind alle bisher gefundenen Stoffe dieser Art angegeben und daneben die Energie in Wsec, mit der die benutzte xenongefüllte und mit einem Reflektor versehene Entladungsröhre mindestens gespeist werden muß, um in der Entfernung von 6 cm vom Präparat die explosive Zündung auszulösen.

Tabelle 1. Einige Sprengstoffe, geordnet nach ihrer Zündfähigkeit durch Elektronenblitze.

Sprengstoffe	Röhrenbelastung in Wsec
Jodstickstoff $\text{NH}_3\text{NJ}_3$ . . . . .	18
Silbernitrid $\text{Ag}_3\text{N}$ . . . . .	23
Kupfer(1)acetylid $\text{Cu}_2\text{C}_2$ . . . . .	69
Silberacetylid $\text{Ag}_2\text{C}_2$ . . . . .	90
Quecksilber(2)acetylid $\text{HgC}_2$ . . . . .	180
Quecksilber(2)fulminat $\text{Hg}(\text{ONC})_2$ . . . . .	200
Bleiazid $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$ . . . . .	240
Silberfulminat $\text{Ag}(\text{ONC})$ . . . . .	250
Silberazid $\text{AgN}_3$ . . . . .	300
Quecksilber(2)azid $\text{Hg}(\text{N}_3)_2$ . . . . .	300
Silberoxalat $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$ . . . . .	> 300
Quecksilber(1)azid $\text{Hg}_2(\text{N}_3)_2$ . . . . .	> 300

Nach dieser Reihe, die auch hinsichtlich der von der Blitzröhre jeweils emittierten Strahlungsenergie bekannt ist, sieht es zunächst so aus, als seien die Stoffe in ihrer Zündempfindlichkeit innerhalb des Verhältnisses 1:17 (= 18:300) verschieden. Man muß jedoch bedenken, daß die Aufnahmefähigkeit der Substanzen für die auftretende strahlende Energie durch das spektrale Absorptionsvermögen gegeben ist. Deshalb stehen die schwarz gefärbten Stoffe  $\text{NH}_3\text{NJ}_3$  und  $\text{Ag}_3\text{N}$  sowie das braune  $\text{Cu}_2\text{C}_2$  an der Spitze, die farblosen Salze am Ende der Reihe, wobei allerdings weiterhin zu berücksichtigen ist, daß um so weniger Energie aufgenommen zu werden braucht, je niedriger die „Zündtemperatur“ liegt, die in der Sprengtechnik zur Kennzeichnung jener Stoffe herangezogen wird. Während die Diskussion dieser Fragen an Hand entsprechender Versuche an anderer Stelle<sup>4)</sup> erfolgen wird, sei hier noch ein Befund mitgeteilt, der die geschilderte Auffassung über das Wesen des Zündvorganges in Feldern extrem hoher Bestrahlungsstärke stützt. Als Versuchsobjekt diente das in der Sprengtechnik als Initialkörper viel verwendete Bleiazid, das nach Tabelle 1 unter den genannten Versuchsbedingungen eine (elektrische) Zündenergie von 240 Wsec benötigt, und zwar bei Zimmertemperatur. Wurde das Präparat

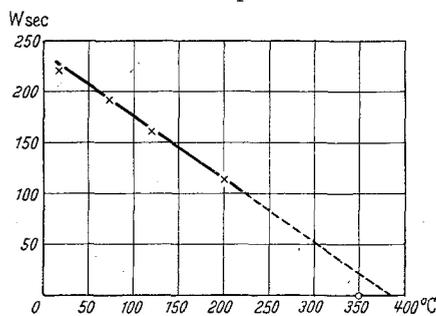


Fig. 1. Abhängigkeit der Zündenergie (Belastung der Strahlungsquelle in Wsec) von der Temperatur für Bleiazid. + Beobachtet; ○ Zündtemperatur ohne Bestrahlung.

definiert erwärmt, um der Strahlungswirkung gewissermaßen „entgegenzukommen“, so ergeben sich um so geringere Strahlungsenergien, mit denen die Zündung ausgelöst werden konnte, auf je höherer Temperatur sich das Präparat befand, wobei die Versuchsbedingungen gegenüber denen für Tabelle 1 geltenden nur geringfügig verändert wurden (Fig. 1).

Extrapoliert man die beobachteten Werte linear auf die Zündenergie null, so kommt man zwar auf einen Wert, der etwa 30° oberhalb der in der Literatur<sup>5)</sup> angegebenen (Dunkel-) Zündtemperatur (350° C) liegt, im ganzen zeigt der Versuch jedoch, daß photochemische Vorgänge hinter der Wärmewirkung völlig zurücktreten; ähnlich fällt der Versuch, wie MEERKÄMPER zeigte, für Jodstickstoff für ein entsprechend tiefer gewähltes Temperaturintervall aus.

Photographisches Institut der Eidgenössischen Technischen Hochschule, Zürich.

J. BERCHTOLD und J. EGGERT.

Eingegangen am 14. November 1952.

<sup>1)</sup> EGGERT, J.: Contribution to the Photochemistry of Endothermic compounds, Fundamental mechanisms of photographic sensitivity, S. 94—99. London: Butterworth 1951.

<sup>2)</sup> CHATTAWAY, F. D., u. K. J. P. ORTON: Amer. Chem. J. 24, 159 (1900).

<sup>3)</sup> Dissertation ETH Zürich (wird Anfang 1953 erscheinen).

<sup>4)</sup> BERCHTOLD, J.: Diss. ETH Zürich (wird im Laufe 1953 erscheinen).

<sup>5)</sup> HODGMAN, CH. D.: Handbook of chemistry and physics, 31. Aufl., S. 457. Cleveland, Ohio: Chemical Rubber Publ. Co. 1949.

#### Gibt es bei Germanium eine thermische Fehlordnung?

Glüht man eigenleitendes und einkristallines Germanium, das bei Zimmertemperatur eine Leitfähigkeit von etwa  $0,02 (\Omega \text{ cm})^{-1}$  hat, bei 850° C und schreckt es anschließend auf Zimmertemperatur ab, so beobachtet man<sup>1)</sup> im allgemeinen eine p-Leitfähigkeit von etwa  $2 (\Omega \text{ cm})^{-1}$ . Im Gegensatz dazu steht die Erfahrung, daß nach dem CZOCHRALSKI-Verfahren aus einer reinen Germaniumschmelze gezogene Einkristalle eigenleitend sind, obwohl sie bei ihrer Entstehung ziemlich rasch von Schmelztemperatur auf Raumtemperatur abgekühlt werden. Neuere Versuche verstärken den Verdacht<sup>2)</sup>, daß Germanium ohne Mitwirkung von Fremdstoffen überhaupt keine Widerstandsänderung beim Abschrecken von hoher Temperatur zeigt.

Um dies zu klären, wurde ein Germanium-Einkristall nach dem CZOCHRALSKI-Verfahren unter sauberen Bedingungen im Hochvakuum bei einigen  $10^{-6}$  Torr aus der Schmelze gezüchtet. Letztere wurde mit Hilfe der Induktionsspule eines Glühenders erhitzt. Nachdem der Kristall eine Länge von etwa 8 cm hatte, wurde er aus der Schmelze herausgezogen und, frei im Quarzrohr hängend, etwa 10 cm über dem inzwischen erkaltenden Tiegel mit der Induktionsspule in seinem unteren Drittel etwa eine halbe Stunde auf 850° C gehalten. Die Abkühlungszeit nach Abschalten der Induktionsheizung bis zum Verschwinden der Rotglut betrug etwa 20 s. Dieser Kristall weist im Rahmen der Meßgenauigkeit von etwa 10 bis 20% keinerlei Widerstandsänderung auf.

Dieses Ergebnis steht in Widerspruch zu dem eingangs genannten Befund. Zu dessen erneuter Prüfung wurde ein unter denselben Bedingungen gezogener eigenleitender Germanium-Einkristall aus der Hochvakuumapparatur herausgenommen und in einem reinen Quarzrohr mit Hilfe eines Widerstandsofens im Vakuum von etwa  $10^{-4}$  Torr auf 900° C eine halbe Stunde lang erwärmt und dann, ebenfalls im Hochvakuum, schnell aus der Ofenzone entfernt. Die Abkühlung bis unter Rotglut dauerte knapp 30 s. Dieser Kristall zeigte deutlich eine p-Leitfähigkeit von mehr als  $1 (\Omega \text{ cm})^{-1}$ . Ähnliches geschieht bei der Wärmebehandlung im reinen Wasserstoffstrom mit allen Kristallen, die zur Befreiung von Säge- und Schleifspuren vorher mit Flußkönigswasser geätzt wurden.

Um den möglichen Ursachen dieses verschiedenen Verhaltens nachzugehen, wurden die benützten Germaniumproben in einer besonders empfindlichen Apparatur spektralanalytisch untersucht. Dabei zeigten die im Hochvakuum gezogenen eigenleitenden Kristalle ausschließlich Spuren von Silizium. Kalzium, Magnesium und Eisen ließen sich jedoch bereits nachweisen, wenn das Germanium 15 min mit doppelt destilliertem Wasser in Berührung stand. Testaufnahmen ergaben, daß das Wasser zu etwa  $10^{-7}$  Gewichtsteilen mit diesen Stoffen verunreinigt war. Nach dem Ätzen des Germaniums mit Flußsäure-Wasserstoffsuperoxyd-Mischung und anschließendem Waschen tritt zusätzlich Kupfer im Spektrum auf.

Wir folgern aus den beschriebenen Versuchen, daß völlig reines Germanium durch Glühen und Abschrecken seinen spezifischen Widerstand nicht ändert. Treten Änderungen auf, so weisen sie auf Verunreinigungen hin, die nur oberflächlich vorhanden zu sein brauchen. Speziell Kalzium, Magnesium, Eisen und Kupfer müssen als mögliche wirksame Verunreinigungen betrachtet werden. Silizium ist sicher auszuschließen.

Entgegen der bisherigen Ansicht läßt sich also allein durch kurzzeitiges Glühen eine thermische Fehlordnung, die eine Leitfähigkeitsänderung hervorruft, bei Germanium nicht nachweisen. Die Frage, ob überhaupt eine thermische Fehlordnung existiert, muß offen bleiben.

Standard Laboratorium, Süddeutsche Apparate-Fabrik, Nürnberg und Institut für Theoretische und Angewandte Physik der Technischen Hochschule Stuttgart.

K. SEILER, D. GEIST, K. KELLER und K. BLANK.

Eingegangen am 1. Dezember 1952.

<sup>1)</sup> Unveröffentlichte Versuche. Vgl. THEUERER, H. C., u. J. H. SCAFF: J. Metals 189, 59 (1951).

<sup>2)</sup> SLICHTER, W. P., u. E. D. KOLB: Physic. Rev. 86, 527 (1952).

#### Chromatographische Analyse des Urochroms B.

Beitrag zur Ableitung des Harnfarbstoffs vom Blutfarbstoff.

Vor einiger Zeit<sup>1)</sup> konnte über die Auffindung eines neuen physiologischen Abbauprodukts des Hämoglobins, das Promesobilifuscin (= Mesobilileukan) berichtet werden. Das Mesobilileukan entsteht auf oxydo-reduktivem Weg aus Hämoglobin, Hämin, Mesohämin, Bilirubin, Sterkobilin und Urobilin sowie durch Reduktion des Propentdyopents. Das Mesobilileukan steht in quantitativer Beziehung mindestens ebenbürtig neben dem Sterkobilinogen und Urobilinogen. Es wird unter dem Einfluß von H-Ionen zu den Mesobilifuscinen, welche schon vorher als natürliche Abbauprodukte des Blutfarbstoffs nachgewiesen<sup>2)</sup> wurden, „polymerisiert“. Die Untersuchung der durch „Polymerisation“ aus Mesobilileukan erhaltenen Mesobilifuscine hat zur Einteilung in wasserlösliche und wasserunlösliche Mesobilifuscine geführt. Die wasserunlöslichen Mesobilifuscine zeigen in Form ihrer Methylester verschiedene Löslichkeiten in organischen Solventien und gestatten eine Unterteilung in: 1. chloroformlösliche, 2. methanol-lösliche, 3. amyalkohollösliche und 4. unlösliche Mesobili-