

In Schlagzeilen: Nachrichten aus der Abteilung

(ausführlich im Web-Jahresbericht unter www.ptb.de)

Grundlagen der Metrologie

Weitere Fortschritte bei der Verringerung der Messunsicherheit der molaren Masse des isotopisch angereicherten Siliziums für das „Avogadro-Projekt“

Durch diverse experimentelle, mathematische und präparative Optimierungen wurde im Zusammenspiel mit der kontinuierlich verbesserten Anreicherung des Isotops ^{28}Si in den verwendeten Silizium-Materialien die relative Messunsicherheit der molaren Masse in den letzten fünf Jahren um nahezu eine Größenordnung auf zuletzt unter 10^{-9} abgesenkt. (A. Pramann, O. Rienitz, FB 3.1, axel.pramann@ptb.de, olaf.rienitz@ptb.de)

CCQM-Studie zur Messung von Wachstumshormon gestartet

Die PTB organisiert als Pilotlabor einen Ringvergleich nationaler Metrologieinstitute zur Demonstration von Eignung und Zuverlässigkeit der Massenspektrometrie als Referenzmethodenprinzip für Protein-Biomarker in klinischen Proben. Erstmals wird ein Primärmethodenprinzip (massenspektrometrische Isotopenverdünnung, ID-MS) für die Quantifizierung von Proteinen hinsichtlich internationaler Vergleichbarkeit evaluiert. Damit soll die SI-Rückführbarkeit auf entsprechendem Niveau verbessert und die Technik für Proteine als wichtige klinische Marker etabliert werden. (C. Arsene, FB 3.1, christian.arsene@ptb.de)

Untersuchung spektroskopischer Methoden zur Messung des absoluten Isotopenverhältnisses von CO_2

Im Zusammenhang mit der Bearbeitung des EMRP-Projekts „Metrology for high-impact greenhouse gases (HIGHGAS)“ wurden in der AG 3.22 spektroskopische Systeme zur Bestimmung des absoluten $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ -Isotopenverhältnisses in CO_2 evaluiert. (J. Nwaboh/O. Werhahn, FB 3.2, olav.werhahn@ptb.de)

Bestimmung spektraler Referenz-Linienparameter von Molekülen: *EUMETRISPEC*

Im Rahmen der Bestimmung spektraler Linienparameter wurde eine neue Auswerteprozedur, die über sogenannte Hartman-Tran-Profile auch Stoßverbreiterungsmechanismen höherer Ordnung modellieren kann (z. B. Line-Mixing, Dicke-Narrowing), auf gemessene HCl-Spektren angewendet

und HCl-Verbreiterungskoeffizienten für Stöße mit Fremdmolekülen wie CO und CO_2 bestimmt. Die Messunsicherheit konnte dabei gegenüber Literaturwerten deutlich reduziert werden. Die Bestimmung von Verbreiterungskoeffizienten anderer Stoßpartner wie H_2 oder CH_4 ist in Arbeit. Neue, mit der FT-Facility gemessene Spektren von reinem Sauerstoff und Sauerstoff in Stickstoff sollen zur Validierung des Mess- und Auswerteprozesses genutzt werden. Die FT-Facility der AG wurde durch die Beschaffung eines zweiten FT-Spektrometers für den UV-VIS-NIR-Bereich ergänzt und soll 2017 *EUMETRISPEC* ergänzen und in neue EMPIR-Projekte eingebracht werden. (G. Li/A. Lüttschwager/Jens Brunzendorf/V. Ebert, FB 3.2, volker.ebert@ptb.de)

Ein neuer Ansatz zur Synchronisierung wirksamer Querschnittsflächen von Druckwaagen

Ein neuer, auf der Methode der gewichteten kleinsten Quadrate basierender Ansatz wurde entwickelt, um die wirksamen Querschnittsflächen von primären Druckwaagen zu synchronisieren. Durch dieses Verfahren können die wirksamen Querschnittsflächen von dimensionell charakterisierten Kolben-Zylinder-Systemen bestimmt werden, die die beste Übereinstimmung mit den Querschnittsflächen-Verhältnissen aus Druckmessungen liefern. Das Verfahren wurde auf die PTB-Gas- und Ölprimärdruckwaagen sowie auf die State-of-the-art-Druckwaagen angewandt, die in den Experimenten zur Neubestimmung der Boltzmann-Konstante verwendet werden. Damit konnte die Messunsicherheit der Druckskala in Gasen und Flüssigkeiten verringert und die bisher niedrigste Messunsicherheit unter 1 ppm von Druckmessungen in gasförmigen Medien bis zu 7 MPa erreicht werden. (W. Sabuga, FB 3.3, wladimir.sabuga@ptb.de)

Alterungsmodellrechnungen von Li-Ionenbatteriezellen implementiert

In Zusammenarbeit mit der TU Braunschweig hat die PTB ein mathematisches Modell elektrochemischer Impedanzspektren von Li-Ionenbatteriezellen implementiert. Die Simulationsrechnungen flankieren den Referenzmessplatz der PTB zur Bestimmung des Gesundheitszustands solcher Zellen, indem sie deren Alterungsverhalten nachbilden. (S. Seitz, FB 3.4, steffen.seitz@ptb.de)

Metrologie für die Gesellschaft

Qualitätskontrolle in der medizinischen Diagnostik – Charakterisierung von Protein-Modifikationen

Das Uniklinikum Regensburg entwickelt einen immunologischen Assay, mit dem das körpereigene Abwehrsystem gegen das humane Zytomegalievirus analysiert werden kann. Vor allem bei immunsupprimierten Patienten kann das Level der Abwehrzellen einen kritischen Wert unterschreiten und so die Reaktivierung des Virus begünstigen. Kern der durchgeführten Diagnostik ist ein chemisch verändertes Virus-Protein. Dessen Modifikationsgrad und -muster wird mithilfe verschiedener massenspektrometrischer Methoden eingehender untersucht. (B. Reisinger, FB 3.1, bernd.reisinger@ptb.de)

Neues EMPIR-Projekt zur Rolle von Metallen und Metallproteinen in neurodegenerativen Erkrankungen (15HLT02)

Mit einem Stakeholder-Meeting und dem Kick-off-Meeting wurde das EMPIR-Projekt ReMiND erfolgreich gestartet. Ziel ist die Entwicklung von Referenzmessverfahren, mit denen verschiedene Biomarker zur Diagnose der Alzheimer-Erkrankung in biologischen Proben wie Cerebrospinalflüssigkeit oder Hirnhomogenat gemessen werden können. (C. Swart, FB 3.1, claudia.swart@ptb.de)

Absolutes CO-Laser-Spektrometer für EMRP-Projekte

Die im Rahmen der EMRP-Projekte „Metrology for high-impact greenhouse gases“ (ENV52-HIGH-GAS) und „Metrology for biogas“ (ENG54-BIO-GAS) in AG 3.22 entwickelte Laser-Spektrometer-Familie für absolute CO-Konzentrationsmessungen (Stoffmengenanteile) in Luft- bzw. Biogas-Matrix wurden mithilfe metrologischer Gasstandards aus Partnerinstituten in Frankreich und Großbritannien erfolgreich validiert. Ohne Kalibrierung mit einem Referenzgas, nur auf Basis hochgenauer CO-Spektraldaten, liegen die Abweichungen des Laserspektrometers gegenüber den Gasstandards im Konzentrationsbereich von 300 nmol/mol CO bis 1000 µmol/mol bei unter 1 % (relativ) und damit innerhalb der Messunsicherheit des Spektrometers. Das so arbeitende Spektrometer soll als messtechnische Basis zukünftiger optischer Gasstandards dienen, die zukünftig in Druckgasflaschen abgefüllte Gasstandards ergänzen, um z. B. In-situ-Kalibrierungen ohne Verwendung von Prüfgasen zu ermöglichen. (J. Nwaboh/O. Werhahn, FB 3.2, olav.werhahn@ptb.de)

EMRP-Projekt „Metrology for ammonia in ambient air“ (ENV55-MetNH3) auf der Zielgeraden

Zur Qualifizierung eines Cavity-Ring-Down-Spektrometers als spektroskopischer Standard für die Messung von Ammoniak im Bereich bis 500 nmol/mol (ppb-Bereich) in Luft wurden in der AG 3.22 molekulare Spektralparameter von Ammoniak gemessen. Die in 3.22 entwickelte Auswertemethode ermöglicht es damit, aus den gemessenen Ammoniakspektren direkt einen Stoffmengenanteil zu bestimmen. Eine Voraussetzung war dabei, die Messunsicherheit der gemessenen Spektralparameter gegenüber bisherigen Literaturdaten deutlich zu verbessern. Die relative Messunsicherheit spektroskopischer Absolutmessungen von Ammoniak in Luft liegt damit im Bereich weniger Prozent. Zur Validierung des spektroskopischen Standards wurden laborgestützte Vergleichsmessungen sowie Feldmessungen durchgeführt. (N. Lüttchwager/A. Pogány/O. Werhahn, FB 3.2, olav.werhahn@ptb.de)

EMPIR-14SIP03-Autopart „Automotive particle emissions: dissemination of aerosol measurement expertise to users and standards bodies“

Im Rahmen des Projektes wurden auf zwei PMP-Meetings die Ergebnisse aus dem ENV02-Projekt vorgestellt und erläutert, sodass ein wesentliches Projektziel erfüllt werden konnte. Parallel wurde wichtigen Stakeholdern aus der Automobilindustrie eine Übersicht über den bevorstehenden Kalibrierservice der Abgas-Partikelzähler an der PTB gegeben. Die zusätzliche PTB-Teilnahme an einem wichtigen Ringvergleich verschiedener industrieller Kalibrierlabore für Abgas-Partikelzähler unter der Federführung der JRC in Ispra, die auch die Leitung des PMP-Gremiums innehat, erlaubte es darüber hinaus, die Arbeiten der Aerosol-AG 3.23 weiter mit den Industriearbeiten zu verschränken. (V. Ebert, FB 3.2, volker.ebert@ptb.de)

Erfolgreicher Abschluss der DFG-Forscherguppe FOR1447

Eine numerische Beschreibung der Zündung von explosionsfähigen Brennstoff-/Luft-Gemischen benötigt Kenntnisse über physikalische und chemische Vorgänge über mehrere Zeit- und Längenskalen. Die Entwicklung eines umfassenden numerischen Modells wurde durch die deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) im Rahmen der Forschergruppe FOR1447 „Safety Relevant Ignition Processes“ über einen Zeitraum von sechs Jahren gefördert. Beteiligt waren Wissenschaftler der PTB, der Universität Magdeburg und des Karlsruher Instituts für Technologie. Die Ergebnisse der einzelnen Projekte von PTB, der Universität Magdeburg und dem Karls-

ruher Institut für Technologie wurden im Rahmen eines internationalen Workshops unter Beteiligung eingeladener Vortragender der Öffentlichkeit vorgestellt. (D. Markus, FB 3.5, detlev.markus@ptb.de)

Abschluss der Ex-Ringvergleichsprogramme „Electrostatic Charge“ und „Intrinsic Safety“

Die Ex-Ringvergleichsprogramme „Electrostatic Charge“ und „Intrinsic Safety“ mit insgesamt 67 teilnehmenden internationalen Ex-Prüflaboratorien konnten erfolgreich abgeschlossen werden. Die Ergebnisse wurden anschließend mit den Teilnehmern auf den viertägigen PTB-Workshops intensiv diskutiert. Dabei wurden Schwierigkeiten bei der Umsetzung der Prüfmethode der entsprechenden Standards sowie mögliche Verbesserungen aufgezeigt. Insgesamt fanden dafür 93 internationale Fachexperten ihren Weg in die PTB. Die daraus resultierenden Erkenntnisse helfen die Anwendung der Prüfmethode zu verbessern, die Normung zu unterstützen und die Kompetenz der Ex-Prüflaboratorien insgesamt zu fördern. (T. Krause, FB 3.5, tim.krause@ptb.de)

Zündwirksamkeit von heißen Oberflächen in Reibkontakten

Mechanische Funken in Reibkontakten dürfen nicht alleinstehend betrachtet werden. In der Praxis wird heute noch in vielen Fällen davon ausgegangen, dass unterhalb einer Relativgeschwindigkeit von 1 m/s keine Funken entstehen und deshalb keine wirksame heiße Oberfläche vorliegen kann. Diese Schlussfolgerung ist so nicht zulässig, da die Voraussetzung unter keinen Umständen haltbar ist und die Relativgeschwindigkeit für die Bewertung allein keinesfalls ausreicht. (M. Beyer, FB 3.7, michael.beyer@ptb.de)

Internationale Normen für explosionsgeschützte mechanische Geräte – ISO 80079-36 und -37

Die beiden Normen ISO 80079-36 und ISO 80079-37 (Nichtelektrische Geräte für den Einsatz in explosionsfähigen Atmosphären) beschreiben die Anforderungen an explosionsgeschützte mechanische Geräte. Die Normen schaffen erstmals die Voraussetzung für die internationale Anwendung. Sie wurden unter maßgeblicher Beteiligung von PTB-Mitarbeitern erarbeitet. (M. Beyer, FB 3.7, michael.beyer@ptb.de)

Detonationen in Kapillaren

Die Mikroreaktionstechnik bei chemischen Verfahren verwendet Kapillaren mit einem maximalen Durchmesser von 1,0 mm. Es konnte gezeigt werden, dass, wie schon bei Brennstoff-/Sauerstoff-Gemischen, auch für Brennstoff-/N₂O-Gemischen mit-

hilfe der Detonationszellbreite und der $\lambda/3$ -Regel sichere Durchmesser ermittelt werden können, die Detonationen durch die Kapillaren verhindern. (E. Brandes, FB 3.7, elisabeth.brandes@ptb.de)

Explosionsbereiche mit unterschiedlichen Inertgasen – Vergleich zwischen experimentell bestimmten und berechneten Daten

Aufgrund ihrer unterschiedlichen Wärmeleitfähigkeit und Wärmekapazität führt die Zugabe von Inertgasen zu Brennstoff-/Luft-Gemischen zu unterschiedlichen Explosionsbereichen. Der Vergleich experimentell bestimmter Explosionsbereiche mit berechneten zeigte eine gute Übereinstimmung. (E. Brandes, FB 3.7, elisabeth.brandes@ptb.de)

Untersuchung zur Druckabhängigkeit der Anlaufänge von Detonationen in Rohrleitungen

Für den Explosionsschutz bei nicht-atmosphärischen Bedingungen ist neben einer differenzierten Kenntnis der sicherheitstechnischen Kenngrößen unter diesen Bedingungen auch die Kenntnis über den veränderten Ablauf von Explosionen wichtig. Der effiziente Einsatz von Flammendurchschlagsicherungen erfordert die Abschätzung der möglichen Anlaufänge einer Detonation unter diesen veränderten Bedingungen. Im Rahmen einer systematischen Untersuchung wurde der Einfluss des Anfangsdruckes bzw. der Anfangsdichte auf die Anlaufänge von Detonationen untersucht. (F. Stolpe, FB 3.7, frank.stolpe@ptb.de)

Gesetzliche Grundlagen des Explosionsschutzes

Im Februar 2015 erschien eine Neufassung der Betriebssicherheitsverordnung, in der die Aspekte der Bereitstellung der Arbeitsmittel deutlicher hervorgehoben wurden. Gleichzeitig wurden die Explosionsschutzanforderungen aus der Betriebssicherheitsverordnung herausgelöst und in die Gefahrstoffverordnung überführt. Dies führt zu einer Vielzahl von Veränderungen im Explosionsschutz. (D.-H. Frobese, FB 3.7, dirk-hans.frobese@ptb.de)

Neufassung der TRBS 3151/TRGS 751

Im Oktober 2012 erschien die TRBS 3151/TRGS 751, die Anforderungen zur Vermeidung von Brand-, Explosions- und Druckgefährdungen an Tankstellen und Füllanlagen zur Befüllung von Landfahrzeugen enthält. In der praktischen Anwendung dieser Technischen Regel ergaben sich Fragen, die eine Überarbeitung der Technischen Regel erforderlich machten. Gleichzeitig wurde die TRBS 3151/TRGS 751 an die Novelle der Betriebssicherheitsverordnung und die Änderung der Gefahrstoffverordnung

vom 3. Februar 2015 angepasst. (D.-H. Frobese, FB 3.7, dirk-hans.frobese@ptb.de)

Tankreinigungskonzept mit personenlos bewegtem Roboter

Das Tankreinigungs- und Inspektionsgerät dient zur visuellen Prüfung und ferngesteuerten Reinigung in Tanks bei gleichzeitig langfristig, häufig oder ständig vorhandener explosionsfähiger Atmosphäre (Zone 0). Dieser Einsatz setzt eine umfassende Bewertung der Zündgefahren voraus. Die Explosionsschutzrichtlinie 2014/34/EU (ATEX) schreibt für Geräte, die bestimmungsgemäß in explosionsgefährdeten Bereichen eingesetzt werden, die Vermeidung von wirksamen Zündquellen vor. Hieraus ergeben sich diverse Zündschutzmaßnahmen, von denen eine Maßnahme beispielhaft vorgestellt werden soll. (M. Himstedt, FB 3.7, matthias.himstedt@ptb.de)

Aufladbarkeit von organischen Lösemitteln beim Rühren in Behältern

In der industriellen Praxis besteht immer mehr die Notwendigkeit, elektrostatisch geschützte Kombinations-IBC aus Polyethylen von 1 m³ Fassungsvermögen (RIBC) für die Bereitstellung entzündbarer Gemische und Suspensionen, die ein kontinuierliches Rühren erfordern, einzusetzen. Die BG RCI hat deshalb in einem Forschungsvorhaben von der PTB experimentell untersuchen lassen, wie groß die hierbei entstehenden elektrostatischen Zündgefahren tatsächlich sind. Hierzu wurden umfangreiche Rührversuche verschiedener Lösemitteln und Suspensionen in verschiedenen Behältern durchgeführt. (U. von Pidoll, FB 3.7, ulrich.v.pidoll@ptb.de)

Elektrostatische Aufladungen bei der Spritzbefüllung von Behältern

Das Befüllen eines Containers mit brennbaren Flüssigkeiten ist ein häufiger Prozess in der chemischen und der Mineralölindustrie. In vielen Fällen wird der Container mittels eines Rohrs befüllt, das in einem gewissen Abstand über dem Boden endet. Bisher ist wenig bekannt, ob und – wenn ja – wie viel elektrostatische Aufladung bei dieser Art der Befüllung („Spritz-Befüllung“, „splash-filling“) gebildet wird. (U. von Pidoll, FB 3.7, ulrich.v.pidoll@ptb.de)

Metrologie für die Wirtschaft

EMRP-Projekt „Metrology for airborne molecular contamination in manufacturing environments“ (IND63 MetAMC) erfolgreich abgeschlossen

Nach dreijähriger Bearbeitungszeit hat die AG 3.22 ihre Arbeiten für das MetAMC-Projekt zur Detektionen kleinster Mengen luftgetragener molekularer Verunreinigungen, z. B. in Reinräumen, basierend auf photoakustischer (PAS) sowie der sogenannten Cavity-enhanced Spektroskopie (CEAS) abgeschlossen. Dies beinhaltete die Entwicklung, die metrologische Charakterisierung, den Feldeinsatz sowie den projektweiten Vergleich der Methoden zur Spurendetektion von Ammoniak in Luft im Bereich weniger nmol/mol. Eine Zusammenfassung des Projekts ist unter <https://www.ptb.de/emrp/ind63-home.html> einsehbar. (N. Lüttschwager/O. Werhahn, FB 3.2, olav.werhahn@ptb.de)

EMRP-Projekt „Metrology to underpin future regulation of industrial emissions“ (ENV60-IMPRESS): Diodenlaserspektroskopie zur Überwachung industrieller Emissionen

Anthropogene Emissionen aus Schornsteinen und flächigen Arealen wie Mülldeponien sind der Hintergrund des Engagements von AG 3.22 im EMRP-Projekt IMPRESS ENV60. Hierbei werden die Möglichkeiten von Open-Path-Tunable-Diode-Laser-Absorption-Spektroskopie (TDLAS) metrologisch bewertet. Laborexperimente in Zellen und Open-Path-Messungen im Gelände über mehrere 10 m bis 100 m Distanz wurden durchgeführt und dabei z. B. auch die Einflüsse von räumlicher Heterogenität und Variabilität getestet. (Z. Qu/V. Ebert /O. Werhahn, FB 3.2, olav.werhahn@ptb.de)

Kooperationsprojekt PTB-AVL „Erzeugung von Diesel und Propanruß mittels Diffusionsflammen und Vergleich ihrer Eignung als motorischen Verbrennungsprozessen analoges Kalibriereraerosol“

Das im Januar 2015 gestartete Kooperationsprojekt zwischen der PTB und der AVL-List GmbH ist in diesem Jahr mit der Charakterisierung und dem Umbau eines Dieselrußgenerators an der PTB sowie mit Messungen am Rollenprüfstand der AVL List GmbH in die nächste Projektphase eingetreten. (M. Hildebrandt/V. Ebert, FB 3.2, volker.ebert@ptb.de)

Nicht-newtonsche Referenzmaterialien für Schmiermittel bei Tiefbohrungen

Die PTB entwickelt zusammen mit Partnern aus der Mineralölindustrie, von NMIs und Messgeräteherstellern im Rahmen des EMRP-Projektes ENG59 NNL (Sensor development and calibration method for inline detection of viscosity and solids content of non-Newtonian liquids) nicht-newtonsche Referenzflüssigkeiten. Ziel ist die anwendungsnahe Kalibrierung von Sensoren, die die Eigenschaften der bei Erdbohrungen verwendeten Schmiermittel überwachen. In der jetzt abgeschlossenen ersten Phase des Projekts wurden die viskosen, plastischen und elastischen Eigenschaftsprofile von Testflüssigkeiten gezielt eingestellt, um die Eigenschaften der Schmiermittel nachzubilden. Derzeit läuft die zweite Phase, in der die bisher maßgeblich von NMIs im Labor validierten Rückführungs- und Messunsicherheitskonzepte von allen Projektpartnern in die Praxis überführt werden. An den in ENG59NNL entwickelten Referenzflüssigkeiten haben bereits Anwender, Normungsausschüsse und Messgerätehersteller aus der Lack- und Farbenindustrie großes Interesse bekundet. (R. Pagel, FB 3.3, ronald.pagel@ptb.de)

Anwendung der Interferometrie zur Charakterisierung von thermochemischen Zündungen durch elektrische Entladungen zwischen bewegten Kontakten bei niedrigen Spannungen und Strömen

In Zusammenarbeit mit der „Graduate Aeronautics Laboratories, California Institute of Technology“ (GALCIT) wurden erste interferometrische Untersuchungen des Zündprozesses mit hoher zeitlicher und räumlicher Auflösung (200 000 fps, 130 px/mm) erfolgreich durchgeführt. Diese Untersuchungen ermöglichen eine bisher nicht mögliche quantitative Beurteilung der thermochemischen Zündung, was für diesen Anwendungsbereich ein Novum ist.

Die Bewertung der Zündgefahren durch Entladungen bei niedrigen Spannungen (< 50 V) und niedrigen Strömen (< 1 A) hat eine große Bedeutung im Explosionsschutz. Die Lösung dieser Problemstellung mit neuen wissenschaftlichen Ansätzen ist ein momentanes Kernthema der Arbeitsgruppe 3.62. Ein Teil der dazu notwendigen Untersuchungen besteht in der Entwicklung von reaktiven Strömungssimulationen, mit denen solche Zündgefahren bewertet werden können. Quantitative Messergebnisse basierend auf Interferometrie sind ein wichtiger Schritt zur Validierung dieser Simulationen. (R. Shekhar, FB 3.6, rajiv.shekhar@ptb.de)

Erfolgreiche Erprobung eines Verfahrens zur Messung der frequenz- und temperaturabhängigen magnetischen Eigenschaften an nicht kornorientierten Elektroblechen zur Verwendung in elektrischen Maschinen

Ein Versuchsaufbau zur Ermittlung der magnetischen Eigenschaften von nicht kornorientierten Elektroblechen im Frequenzbereich bis zu 12 kHz und im Temperaturbereich bis 250 °C wurde entwickelt und erfolgreich erprobt. Die nicht kornorientierten Bleche werden üblicherweise in drehenden elektrischen Maschinen eingesetzt.

Es konnte dabei gezeigt werden, dass bei der Frequenz 50 Hz und Raumtemperatur (Referenzpunkt) die ermittelte B-H-Kennlinie des Materials sehr gut mit den Herstellerangaben übereinstimmt und nahezu deckungsgleich mit den Ergebnissen der Messung im Epstein-Rahmen, einem etablierten Standard-Messverfahren für die magnetischen Eigenschaften von Elektroblechen, ist. (C. Lehrmann, FB 3.6, christian.lehrmann@ptb.de)