

Über physikalische Methoden im chemischen Laboratorium. XL\*).

## Methodik und Anwendungsmöglichkeiten von Elektroneninterferenzmessungen

Von Dr. TH. SCHOON

Kaiser Wilhelm-Institut

für physikalische Chemie und  
Elektrochemie, Berlin-Dahlem

Eingeg. 22. Februar 1939

**Inhalt:** I. Methodik der Elektronenbeugungsversuche. — 1. Die Wellennatur des Elektrons. — 2. Technische Daten zur Beugung langsamer Elektronen. — 3. Technik der Beugung schneller Elektronen (10000 bis 100000 V). — 4. Präparate und ihre Herstellung. — 5. Auswertung der Beugungsbilder. — 6. Elektronenbeugung am Dampfstrahl und Atomabstandsbestimmung in Molekülen. — 7. Beispiele zum Auswertungsverfahren. — II. Anwendungen der Elektroneninterferenzmessungen. — 1. Atomabstandsbestimmung in Molekülen durch Elektronenbeugung am Dampfstrahl. — 2. Allgemeine Strukturuntersuchungen. — 3. Untersuchung dünner Schichten. — 4. Polierte Oberflächen. — 5. Kristallgröße und Gitterdimensionen. Änderungen des Kristallgitters an der Oberfläche. — 6. Brechungseffekt und inneres Potential. — 7. Weitere Anwendungsmöglichkeiten der Elektronenbeugung.

Da sich in den letzten Jahren die Elektronenbeugung in vielen Fällen für die Lösung chemischer Fragestellungen brauchbar erwiesen hat, sollen nachstehend genauere Angaben über die Technik dieser bis heute noch nicht allgemein bekannten Methode und über die Auswertung der erhaltenen Beugungsbilder gemacht werden. Die Kenntnis der Grundlagen der Röntgenstrukturuntersuchung muß dabei vorausgesetzt werden (1). Sodann sollen an einer Auswahl von Untersuchungen, die in der letzten Zeit neue Ergebnisse erbracht haben, die vielseitigen Anwendungsmöglichkeiten des Elektronenbeugungsverfahrens speziell für chemische und physikalisch-chemische Fragestellungen gezeigt werden.

### I. Methodik der Elektronenbeugungsversuche.

#### 1. Die Wellennatur des Elektrons.

1924 stellte Louis de Broglie den Satz auf, daß bewegte Materieteilchen, insbes. also auch Elektronen, einem elektromagnetischen Wellenzug analoge Eigenschaften haben sollten. Dieser Gesichtspunkt ist heute allgemein anerkannt und stellt die Grundlage der Wellenmechanik — damit eines wesentlichen Bereichs der modernen theoretischen Physik überhaupt — dar. Auf Grund dieser de Broglieschen These sollten Elektronen gleichmäßiger Geschwindigkeit Beugungserscheinungen zeigen, die denen von Röntgenstrahlen in vielem analog sein mußten. Es ergab sich, daß ein Bündel von Elektronen, welches durch eine konstante Beschleunigungsspannung auf die gleichmäßige Geschwindigkeit  $v$  gebracht worden war, aufgefaßt werden konnte als ein Wellenzug mit der Wellenlänge

$$\lambda = \frac{h}{m \cdot v}; \quad (1)$$

dabei bedeutet  $h$  das Plancksche Wirkungsquantum und  $m$  die Masse eines Elektrons. Zwei Jahre später gelang es Davisson u. Germer (3) von den Bell Telephone Laboratories, New York, die tatsächliche Existenz dieser Wellennatur für Elektronen, die durch einige hundert Volt beschleunigt waren, nachzuweisen. Bei Durchgang durch gittermäßig geordnete Materie muß nach der Theorie jedes Atom Ausgangspunkt von gestreuter Strahlung werden, deren Intensität etwa der Ordnungszahl des Atoms proportional gesetzt werden kann. Diese gestreuten Materiewellen müssen an Kristallgittern ähnliche Interferenzerscheinungen liefern wie die Röntgenstrahlung oder wie optisches Licht an Strichgittern. In der Tat erhielten Davisson u. Germer bei Reflexion von Elektronen an der extrem sauberen Oberfläche eines Nickelkristalls regelmäßige Intensitätsschwankungen

bei Veränderung des Einfallswinkels oder der Wellenlänge. Die auftretenden Maxima oder Minima innerhalb der gestreuten Strahlung ließen sich als Interferenzen der de Broglie-Wellen von Elektronen deuten, da sie der Lage nach durch die de Brogliesche Wellenlängenbeziehung (1) und das Bragg'sche Reflexionsgesetz

$$2d \cdot \sin \frac{\vartheta}{2} = n \cdot \lambda \quad (2)^{1)}$$

zu beschreiben waren. Kurze Zeit später gelang es G. P. Thomson (4) auch mit Elektronen, die durch etwa 30—50 KV beschleunigt waren, Interferenzbilder von dünnsten Metallfolien, geätzten Einkristalloberflächen und glatten Spaltflächen zu erhalten und photographisch zu fixieren. Die spätere Entwicklung verließ bald den von Davisson u. Germer eingeschlagenen Weg und folgte dem experimentellen Vorgehen Thomsons wegen der wesentlich einfacheren Handhabung schneller Elektronen. Die Messungen an glatten Einkristallen hatten bereits in den ersten Versuchen kleine systematische Abweichungen in den Reflexlagen gegenüber den durch das Bragg'sche Reflexionsgesetz errechneten Lagen ergeben. Dies wurde erklärt durch die Annahme eines Brechungsindex des Kristalls gegenüber der Elektronenwelle, ähnlich den Verhältnissen der Lichtoptik. Die bald folgende theoretische Bearbeitung der neuen Erscheinungen (5) schrieb als einfachste Erklärung der Tatsachen dem Kristallgitter den Brechungsindex

$$\mu = \sqrt{1 - \frac{\Phi_0}{V}} \quad (3)$$

zu, wobei  $\Phi_0$  das mittlere innere Potential des Gitters gegenüber dem Vakuum ist und  $V$  die Beschleunigungsspannung des Elektronenstrahls. Die de Brogliesche Beziehung muß zur handlichen Verwendung auf zugängliche Meßgrößen zurückgeführt werden. Es gilt für jedes bewegte Elektron

$$m \cdot v = e \cdot V \quad (4)$$

und

$$m = m_0 \cdot \left(1 - \frac{v_0^2}{c^2}\right)^{-1/2} \quad (5)$$

Die de-Broglie-Beziehung wird dann

$$\lambda^2 = \frac{h^2}{m^2 \cdot \frac{e \cdot V}{m}} \quad (6)$$

und nach Einführung der relativistischen Massenkorrektur:

$$\lambda = \frac{h}{2m_0 \cdot e \cdot V} \cdot \left(1 + \frac{e \cdot V}{2m_0 \cdot c^2}\right)^{-1/2} \quad (7)$$

<sup>1)</sup> Dabei bedeutet nach der üblichen Schreibweise:  $d$  den Netzebenenabstand der reflektierenden Gitterebenen,  $\vartheta/2$  den Winkel, für welchen ein Maximum der Streuintensität auftritt, und  $n$  die Ordnungszahl.

\*) XXXIX („Ramaneffekt in d. anorg. Chemie“) s. diese Ztschr. 51, 783, 808 [1938].

Entwickelt man das zweite Glied der Formel 7 in Reihe, erhält man als Näherungsgleichung Formel 8

$$\lambda = \frac{h}{2m_0 \cdot e \cdot V} \cdot \left(1 - \frac{e \cdot V}{4m_0 \cdot c^2} + \dots\right) \quad (8)$$

Unter Berücksichtigung der Zahlenwerte für  $e$ ,  $m_0$ ,  $h$  und  $c$  ergibt sich als Gebrauchsformel:

$$\lambda (\text{\AA}) = \frac{149,1}{V} \cdot (1 - 0,489 \cdot 10^{-6} \cdot V + \dots) \quad (9)$$

Tabelle 1 gibt die zahlenmäßige Auswertung der Formel (9) für Beschleunigungsspannung von 20–60 kV.

Tabelle 1.

kV (V)	$\lambda$ ( $10^{-3}$ \AA)	kV (V)	$\lambda$ ( $10^{-3}$ \AA)
20,000	85,4963	40,000	59,8569
22,500	80,5048	42,500	57,9985
25,000	76,2820	45,000	56,2028
27,500	72,6412	47,500	54,7223
30,000	69,4646	50,000	53,3868
32,500	66,6540	52,500	51,9201
35,000	64,1492	55,000	50,6633
37,500	61,8975	57,500	49,4844
		60,000	48,3842

Das Braggsche Reflexionsgesetz, modifiziert durch den Brechungsindex, wird in der handlichsten Form geschrieben

$$\sin^2 \frac{\theta}{2} = \frac{n^2 \lambda^2}{4d^2} + (1 - \mu^2) \quad (10)$$

Der Braggsche Winkel  $\frac{\theta}{2}$  wird dabei gemessen zwischen dem reflektierten Strahl und der Projektion des Sekundärstrahls auf die reflektierende Netzebene.

## 2. Technische Daten zur Beugung langsamer Elektronen.

Geräte zur Beugung langsamer Elektronen an Kristalloberflächen sind in größerer Zahl bekannt geworden. Nach der Versuchsanordnung, die *Davison* u. *Germer* entwickelt hatten, beschrieb *E. Rupp* (6) eine Röhre zur Elektronenbeugung, später *H. E. Farnsworth* (7) und *W. Ehrenberg* (8). In letzter Zeit wurde eine sehr handliche Apparatur von *Suhrmann* u. *Haiduck* (9) angegeben. Bei Verwendung von Elektronen bis zu einer Geschwindigkeit entsprechend einigen tausend Volt Beschleunigungsspannung treten, wie bereits oben erwähnt, erhebliche Schwierigkeiten auf. Zuerst sind die an das Vakuum im Beugungsraum zu stellenden Ansprüche sehr hoch, dann müssen die zur Untersuchung kommenden Flächen extrem sauber sein und weiterhin die gestreuten Elektronen irgendwie als Funktion des Einfallswinkels  $\frac{\theta}{2}$  bei konstanter Wellenlänge oder bei festgehaltenem  $\frac{\theta}{2}$  die Wellenlänge  $\lambda$  registriert werden. Diese Registrierung erfolgt meist elektrisch durch Auffänger und Elektrometer, was experimentell nicht immer einfach ist.

*Suhrmann* u. *Haiduck* koppeln die erforderlichen Aufzeichnungen mechanisch (Wellenlänge und Elektrometerschlag), so daß die vollständigen Beugungskurven automatisch erhalten werden. Versuche zu einer photographischen Registrierung über eine Nachbeschleunigung, die von *Ehrenberg* begonnen wurde, sind nicht weiter verfolgt worden.

Ob es zur Untersuchung spezifischer Oberflächenprobleme günstig sein wird, mit langsamen Elektronen zu arbeiten, was man in der ersten Zeit nach der Entdeckung der Interferenzerscheinung als sicher annahm [*E. Rupp* (10)], wird neuerdings von *Kirchner* bezweifelt (11). Für den Gebrauch im chemischen Laboratorium jedoch wird die Verwendung langsamer Elektronen nur in seltenen Fällen in Frage kommen, so daß sich ein näheres Eingehen auf technische Einzelheiten hier erübrigt.

## 3. Technik der Beugung schneller Elektronen (10000 bis 100000 V).

Die Verwendung hoher Spannungen bietet heutzutage keine Schwierigkeiten mehr. Andererseits sind bei der Beugung schneller Elektronen weder die Anforderungen an das Vakuum noch an Oberflächenqualität oder an die Registriervorrichtungen extrem hoch, so daß i. allg. dem Gebrauch schneller Elektronen keine Schwierigkeiten

entgegenstehen. Zu den Versuchen sind folgende Konstruktionsteile erforderlich:

- Eine Anordnung zur Erzeugung eines möglichst feinen intensiven Bündels von Elektronen konstanter Geschwindigkeit.
- Eine Vorrichtung, beliebige Präparate in frei wählbarer räumlicher Lage dem Elektronenstrahl auszusetzen (d. h. Objektträger).
- Eine Anordnung zur Registrierung. Meistens werden zur visuellen Beobachtung Leuchtschirme benutzt, die mit einer dünnen Schicht feingepulverten Willemits oder Zinksulfids bedeckt sind. Zur Fixierung der Beugungsbilder können normale dünn-schichtige photographische Platten in entsprechender Kamavorrichtung verwendet werden. Wegen der Unsicherheit im Schwärzungsgesetz für Elektronen empfiehlt sich die Verwendung eines Auffängers mit Elektrometer für quantitative Intensitätsmessungen.

Die erste Konstruktion einer Apparatur, die alle Anforderungen erfüllte, war diejenige von *G. P. Thomson* (4). Später wurden Geräte beschrieben von *Kikuchi* (12), *Shinohara* (13) und *Kirchner* (14). Letzterer entwarf eine einfache und dabei recht leistungsfähige Apparatur, die mit geringen Mitteln aufzubauen ist. Weitere Vorschläge stammen von *R. Wierl* (15), *C. H. Mongan* (16), *Braune* u. *Knoke* (17), *I. Hengstenberg* u. *K. Wolf* (18). In den letzten Jahren wurden noch hochentwickelte und handliche Geräte beschrieben von *G. P. Thomson* (19), *G. I. Finch* und Mitarb. (20), *H. Germer* (21), *P. A. Thießen* u. *Th. Schoon* (22), *Schoßberger* u. *K. Schwarz* (23).

Zur Strahlerzeugung wird in den weitaus meisten Fällen eine Gasentladung verwendet, die durch Raumladungseffekte die Elektronen bereits im Entladungsraum zu einem sehr feinen parallelen Bündel zusammenfaßt. Dieser Strahl wird meist durch Blenden weiter verfeinert. *Finch* u. Mitarb. verwendeten als erste elektromagnetische Linsen zur endgültigen Verfeinerung des Bündels. Eine elegante Methode zur Monochromasierung des Strahls mittels magnetischer Ablenkung hatte *Shinohara* angegeben. Die seither hochentwickelte geometrische Optik der Elektronenstrahlen verwenden auch *Thießen* u. *Schoon* weitestgehend. Dazu wurde

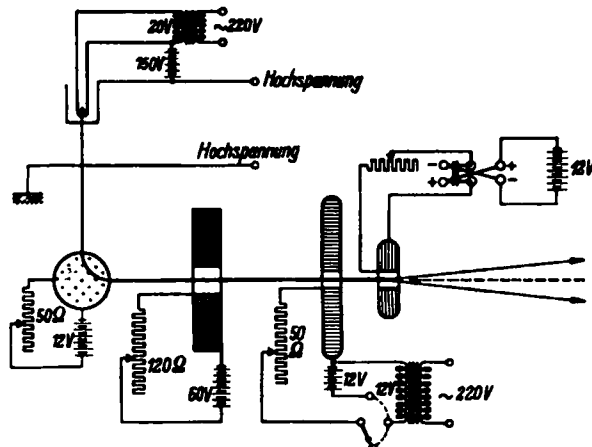


Abb. 1. Strahlengang im Elektronenbeugungsgerät nach Thießen und Schoon (22).

eine Glühkathode entwickelt, die bei geringer Belastung der Hochspannungsanlage einen äußerst intensiven Strahl zu erzeugen gestattet. Der Glühfaden ist völlig abgeschlossen in einem Rohr, welches gegen die Kathode auf einem positiven Potential von einigen hundert Volt liegt. Es kann so ein hoher Strom entnommen werden, ohne wesentliche Wärmeverluste, aus welchem das gewünschte Elektronenbündel ausgeblendet wird. Der aus dieser ersten Blende austretende Strahl wird im Hochspannungsfeld weiter beschleunigt. Nach Erreichen der Endgeschwindigkeit wird er durch ein magnetisches Prisma (Spule mit Kern aus weichem Eisen) um 90° geknickt und nochmals fein ausgeblendet (Aperturblende). Dann folgt eine magnetische Linse, welche die erste Blende etwa im Verhältnis 1 : 1 auf die Platte abbildet. Bei passender

Wahl der Aperturblende erzielt man so einen beinahe parallelen intensiven Elektronenstrahl. Hinter der Linse sind zwei magnetische Prismen so angebracht, daß die Kraftlinienrichtungen der beiden Spulen und die Strahlrichtung ein rechtwinkliges Achsensystem bilden. Die eine Spule lenkt den Strahl waagrecht nach der Seite ab und erlaubt durch Anlegen von Wechselstrom den Strahl zu einem waagerechten geraden Strich aneinanderzuziehen, welcher auf der photographischen Platte den Ort des Null-Strahls festlegt. Das zweite Prisma erteilt dem Strahl eine beliebig einstellbare Neigung nach oben oder unten. Durch einfaches Umpolen der Spannung an dieser Spule kann außer dem Beugungsbild der zu untersuchenden Substanz auf der gleichen Platte das eines Eichpräparats festgehalten werden (s. Abb. 1 u. 2). Bezüglich

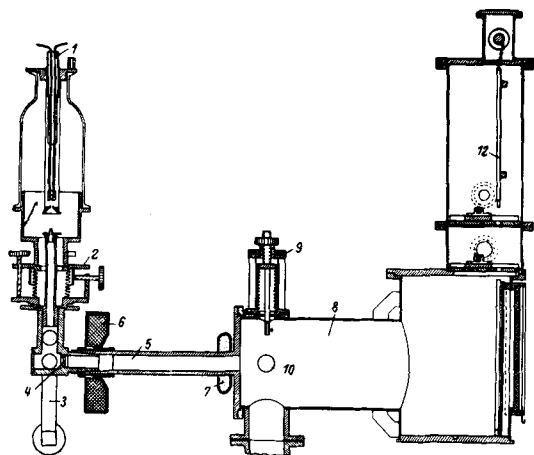


Abb. 2. Elektronenbeugungsgerät nach Thießen und Schoon (22).

Ausführungszeichnung: 1 Glühkathode mit Vorbeschleunigung; 2 Federungskörper zum Justieren des Strahls; 3 Elektronenprisma (Eisenkern); 4 Aperturblende; 5 Verbindungsrohr vom Kathodenraum zum Beugungsraum, trägt Spulen und Prismen; 6 Elektronenlinse (eisengekapselte Spule); 7 Elektronenprisma ohne Eisen zum Neigen des Strahls; 8 Beugungsraum; 9 Objekttträger für Durchstrahlungsaufnahmen; 10 Objekttträger für Reflexionsversuche (liegt vor der Bildebene); 11 Plattenschleuse; 12 Kassette mit Platte in Führung.

der Objekttägeranordnungen, die benötigt werden, kann auf die Originalliteratur<sup>2)</sup> verwiesen werden. Für Beugung an Dampfstrahlen — eine Methode, die in Analogie zur Röntgenstreuung an Dämpfen zur Bestimmung der Atomabstände in Molekeln mit bestem Erfolg Verwendung findet — sind besondere Anordnungen beschrieben worden. R. Wierl (15) gibt für die Untersuchung leicht flüchtiger Substanzen eine besonders geeignete Form an, während H. Braune u. S. Knoke (17) einen Ofen mit heizbarer Düse zur Untersuchung schwerflüchtiger Stoffe im Dampfzustand entwickelten (Abb. 3).

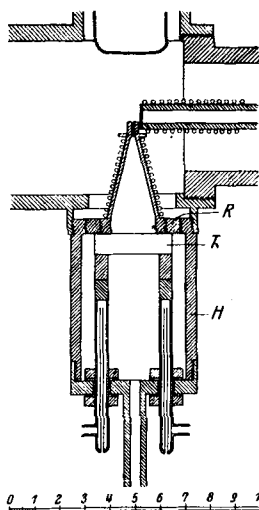


Abb. 3. Ofen mit heizbarer Düse für Dampfstrahlaufnahmen nach Braune und Knoke (17).

Die verschiedentlich angegebenen Plattenwechsel-Vorrichtungen sollen nur kurz erwähnt sein. Es ist empfehlenswert, statt dessen eine Plattenschleuse zu verwenden, welche erlaubt, beliebig viele Aufnahmen hintereinander zu machen ohne größere Zeitverluste, die durch ein Zusammenbrechen des gesamten Vakuums entstehen. Von Wichtigkeit ist noch die Hochspannungsquelle. Es ist notwendig, äußerst konstante Hochspannung zur Beschleunigung der Elektronen zu verwenden oder auf eine andere Weise die Geschwindigkeit des Elektronenstrahls konstant zu halten. Das in dem Gerät von Thießen u. Schoon benutzte Prisma kann zur Mono-

chromasierung dienen<sup>3)</sup>. Eine Konstanthaltungsvorrichtung für die Hochspannung, bei der ein Synchronaggregat von der Hochspannungsseite aus mittels Röhrenregler gesteuert wird, gab H. Bartel (24) an. Eine noch einfachere Möglichkeit besteht darin, die Beschleunigung in zwei Stufen vorzunehmen und die Spannung in der zweiten Stufe im Gegenteil zur Schwankung der Hochspannung in der anderen Stufe schwanken zu lassen, so daß für jeden Zeitmoment die Summe der Beschleunigungsspannungen konstant ist.

#### 4. Präparate und ihre Herstellung.

##### a) Dünne Schichten zu Durchstrahlungsversuchen.

Viele Metalle, wie Ag, Al, Au, Cu, Pt, Sn, Zn sind käuflich als dünne Folien erhältlich, die für Elektronenbeugungszwecke durch sehr vorsichtiges Ätzen bis zu gut durchsichtigen Schichtdicken gedünnt werden können. Käufliches Blattgold z. B. wird behutsam in kleinen Stücken auf die Oberfläche einer etwa 20%igen KCN-Lösung gelegt. Wenn das Blättchen so durchscheinend geworden ist, daß ein darunter befindlicher Gegenstand in den Formen sichtbar wird, fischt man es mittels eines sauberen Glasplättchens ab und überträgt es auf die Oberfläche eines möglichst großen Bades von dest. Wasser. Von hier kann das Präparat mit einem feinnaschigen Platinnetz oder einem gelochten Blech abgenommen werden. Beim Trocknen zerreißt die Oberflächenspannung des H<sub>2</sub>O meistens die dünne Metallhaut. Nach H. Schütza (25) kann man einen mittels Zerstäuber erzeugten Nebel auf dem noch nassen Präparat kondensieren lassen, so daß die Oberflächenspannung des Wassers erniedrigt wird. Durch nachfolgendes weiteres Behandeln mit Äthernebel in gleicher Art konnten dünnste Filme von etwa 5 nm Dmr. hergestellt werden. Weitere Möglichkeiten zur Herstellung von Metallfilmen bestehen durch Aufbringen der gewünschten Schicht auf passende Unterlagen, welche sich leicht entfernen lassen. Man kann aufdampfen, mittels Kathodenzerstäubung aufstäuben oder elektrolytisch aufbringen. NaCl-Spaltflächen werden gern verwendet, da sich das Steinsalz in Wasser leicht weglösen läßt. Das Metallhäutchen muß dann nach dem oben beschriebenen Verfahren auf eine feste Unterlage überbracht werden. Finch empfiehlt elektrolytische Herstellung auf Basismetallen und gibt Lösungsmittel für die Unterlagen an (Tabelle 2).

Tabelle 2.

Elektrolytische Herstellung von dünnen Metallfolien zu Durchstrahlungsaufnahmen mit Elektronenstrahlen nach G. I. Finch u. Mitarb. (20)

Metall	Bad	Basismetall	Ätzmittel zum Entfernen der Basis
Fe	Ferroammoniumsulfat	Cu	6 n-KCN
Co	Sulfat	Cu	6 n-KCN
Ni	Sulfat	Cu	6 n-KCN
Cu	Cyanid	Zn	4 n-NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>
Ag	Cyanid	Cd	2 n-HCl
Au	Cyanid	Cd	4 n-NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>
		Cu	3 n-HNO <sub>3</sub>
		Ni	6 n-HNO <sub>3</sub>
Cr	Chromsäure	Fe	3 n-HNO <sub>3</sub>
		Cu	3 n-HNO <sub>3</sub>
		Ni	6 n-HNO <sub>3</sub>
		Fe	3 n-HNO <sub>3</sub>
W	Na-Wolframat	Cu	6 n-KCN
Bi	Perchlorat	Cu	6 n-KCN
As	Cyanid	Au	6 n-KCN
Sb	Schlüsselsches Salz	Cu	6 n-KCN
		Au	6 n-KCN
Sn	Alkalichloride	Cu	6 n-KCN
Pt	Phosphat	Ni	6 n-HNO <sub>3</sub>
		Cu	3 n-HNO <sub>3</sub>

Nichtmetalle werden, wenn möglich, auf Platinnetze aufgedampft. Wo dies nicht angeht, muß versucht werden, aus aerokolloider Zerteilung die Substanzen niederschlagen zu lassen, ein Verfahren, das z. B. F. Trendelenburg (26) bei der Untersuchung von Rußen anwandte. Rauchsedimente verschiedenster Art lassen sich in gleicher Weise untersuchen. [Siehe z. B. D. Beischer (27) und R. Haul u. Th. Schoon (28).] Oxyde sind auch durch Erhitzen der entsprechenden Metallfolien in Luft oder Sauerstoff leicht und sauber zu erhalten. Organische Stoffe, wie Stearinsäure, Paraffine usw., erhält man in dünnsten Schichten durch Aufdampfen auf Filme von Kollodium, Nitrocellulose oder Celluloid (29). Solche Häut-

<sup>2)</sup> Ausführliche Beschreibungen liegen vor von G. I. Finch, H. Germer sowie P. A. Thießen u. Th. Schoon.

<sup>3)</sup> Ein ähnliches Prinzip benutzt auch H. Seemann.

chen erhält man am einfachsten durch Auftropfen einer stark verdünnten (etwa 1%igen) Zaponlacklösung auf eine große saubere Wasseroberfläche. Die Lacklösung breitet sich schnell aus, nach dem Verdunsten des Amylacetats bleibt ein dünnes, verhältnismäßig festes Nitrocellulosehäutchen zurück, das man mit einem durchlochtem Blechstreifen abfischt und als Trägerfolie verwenden kann. Grundsätzlich können natürlich beliebige Kunststoffe zur Herstellung solcher Häutchen benutzt werden (z. B. das Rezoglas von *Germer*). Brauchbare Präparate für Durchstrahlungsversuche sind durch Aufkristallisieren aus beliebigen Lösungen auf Platinnetze oder Cellulosehäutchen zu erhalten.

#### b) Präparate für Reflexionsversuche.

Die Untersuchungen von Oberflächen bei streifendem Einfall des Elektronenstrahls sind z. B. bei Spaltflächen größerer Kristalle verhältnismäßig einfach. Frisch gespaltene Kristallstücke werden in den Objektträger eingesetzt — die neue Spaltfläche nach oben — und ergeben meist sofort gute Beugungsbilder. Falls etwa bei isolierenden Kristallen störende Aufladungserscheinungen auftreten sollten, kann man in den

Röntgenstrahlen unterscheiden, daß sie entsprechend der extrem kurzen Wellenlänge der Elektronen auf einige Grade um den Primärstrahl zusammengedrängt sind. Die Auswertung solcher Aufnahmen erfolgt bei Kenntnis der beschleunigenden Spannung nach Formel 9 und mittels der normalen Form des *Braggschen* Gesetzes (12). Für Untersuchungen, die nicht ausgesprochene Präzision verlangen, ist es bei Aufnahmen mit schnellen Elektronen für  $\vartheta/2 < 6^\circ$  zulässig, statt  $\sin \vartheta/2 \cdot \tan \vartheta/2 = \frac{1}{2} \tan \vartheta$  zu setzen. Wenn dann  $L$  der Abstand der photographischen Platte vom Präparat ist und  $2r$  der gemessene Durchmesser der *Debye-Scherrer*-Ringe, wird

$$\begin{aligned} \tan \vartheta &= \frac{2r}{2L}; \quad \tan \frac{\vartheta}{2} = \sin \frac{\vartheta}{2} = \frac{r}{L} \\ d(\text{\AA}) &= \lambda_1 \cdot \frac{2L(\text{cm})}{2r(\text{cm})} \end{aligned} \quad (11)$$

Für Präzisionsbestimmungen der Gitterkonstanten läßt sich die Rechnung über  $\sin \vartheta/2$  jedoch nicht vermeiden. Im

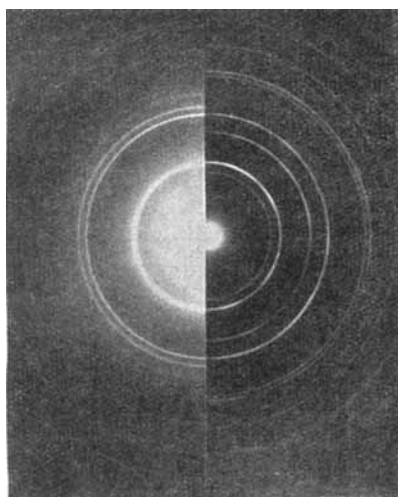


Abb. 4. Aufnahme von Graphit mit Gold als Eichsubstanz nach der *Split-Shutter*-Methode [*Finch und Wilman* (40)].

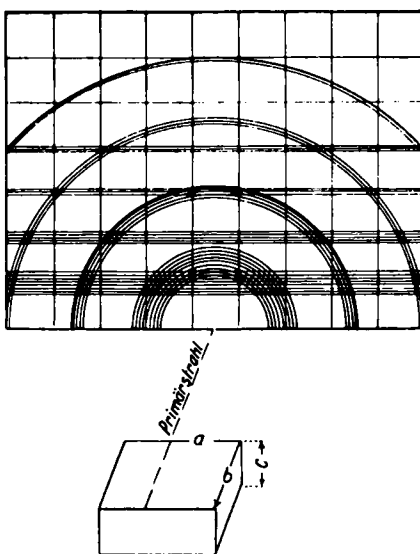


Abb. 5. Aufbau des Beugungsbildes aus den Systemen von Linien und Kreisen, entsprechend den 3 Interferenzbedingungen nach *F. Kirchner* und *H. Raether* (33).

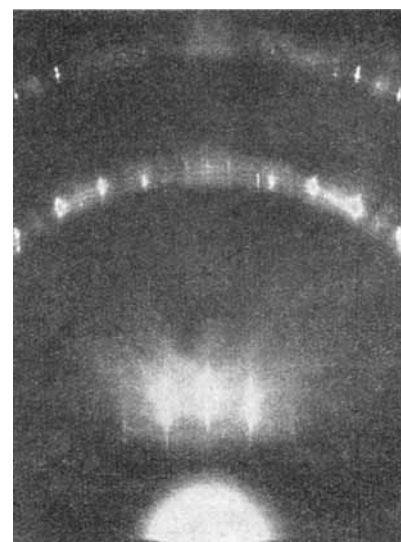


Abb. 6. Aufnahme an Pyrit, als Beispiel für die Konstruktion in Abb. 5. [*Finch und Wilman* (40)].

Beugungsraum bis 0,01 Tor Wasserstoff einleiten. Natürlich gewachsene Flächen müssen von Fettspuren sorgsam befreit werden, am besten durch Waschen in reinstem Aceton und Nachspülen mit Benzol (reinst). Zur Entfernung etwaiger hartnäckig adsorbierter Schichten kann längeres Bombardement mit einem breiten Elektronenbündel dienen (30). Bei Vorliegen von Oberflächenoxyden muß die Fläche durch Ätzen mit Säuren gereinigt werden (31). Die Fläche verliert jedoch dadurch leicht an Glattheit und wird z. B. zur Bestimmung des inneren Potentials ungeeignet. Flüssigkeitstropfen können ähnlich untersucht werden, man hat jedoch bisher keine deutbaren Ergebnisse daran erhalten. Rauhe, polykristalline Oberflächen müssen grundsätzlich ähnliche Beugungsbilder ergeben wie polykristalline Folien bei Durchstrahlung, da dabei nur die dünnsten Bereiche der äußersten Kristallite durchstrahlt werden. Man erhält also *Debye-Scherrer*-Ringe, welche allerdings teilweise durch den Schatten des Präparates verdeckt werden. Glatte polykristalline Flächen, die durch Aufdampfen auf sehr glatte Unterlagen, z. B. Glimmer, erhalten werden, ergeben wegen der Verbreiterung der *Debye-Scherrer*-Ringe durch den Brechungseffekt keinerlei deutbare Beugungsbilder, was auch für polierte Oberflächen weitgehend der Fall ist.

### 5. Auswertung der Beugungsbilder.

#### a) Polykristallines Material.

An Vielkristallen erhält man in völliger Analogie zu den Interferenzerscheinungen von Röntgenstrahlen *Debye-Scherrer*-Ringe, die sich nur dadurch von denjenigen mit

allg. werden zu Präzisionsuntersuchungen Eichpräparate verwendet, entweder in der von *Thießen* u. *Schoon* angegebenen Form (wobei allerdings darauf geachtet werden muß, daß die Entfernungen der beiden Präparate von der Platte identisch sind) oder in Gestalt der von *Finch* u. Mitarb. entwickelten „Split-shutter“-Methode. Bei der letzteren wird erst die eine Hälfte der photographischen Platte mit dem entsprechend halbierten Beugungsbild der zu untersuchenden Substanz belichtet, sodann das Präparat durch das Eichpräparat ersetzt und auf der anderen Hälfte der Platte das Standardbeugungsbild aufgenommen (Abb. 4). Eine weitere Möglichkeit zu Vergleichsmessungen wurde von *Riedmiller* angegeben (32). In allen diesen Fällen ist es empfehlenswert, aus den Eichlinien  $L \cdot \lambda = d_0 \cdot 2r_0$  zu berechnen ( $2r_0$  u.  $d_0$  sind der Ringdurchmesser und der Netzebenenabstand für die Eichsubstanz) und in die Rechnung für die unbekannte Substanz einzusetzen.

#### b) Beugung an Einkristallen.

Die klarste Darstellung der Interferenzbedingungen und des Zustandekommens der Beugungserscheinungen durch die an den Kristallbausteinen gestreuten Wellen gaben *Kirchner* u. *Raether* (33). Abb. 5 verdeutlicht die Streuung des Elektronenstrahls an einem Kristall, dessen Atome in Ebenen parallel zur Oberfläche angeordnet sind. Die Bedingung, daß zur Interferenz von jeder Atomreihe

alle Wellen in Phase sein müssen, besagt, daß die gebeugten Strahlen auf Kegelflächen mit der Atomreihe als Achse liegen müssen. Für die Atome in Reihen senkrecht zum einfallenden Strahl und zur Oberfläche werden diese Kegel die photographische Platte in nahezu parallelen Geraden schneiden. Für die senkrecht zum Strahl in der Oberfläche liegenden Atomreihen werden gleichfalls parallele Gerade entstehen, die senkrecht zu der ersten Geradenschar und zur Projektion der Kristalloberfläche auf die Platte verlaufen. Für die Atome, welche ungefähr in Richtung des Strahles liegen, erhalten wir demnach Kreise. Nur wenn alle drei Bedingungen erfüllt sind, also an den Schnittpunkten der drei Liniensysteme, tritt nach dem *Braggschen* Gesetz Reflexion auf. Bei begrenzter Größe der kohärent streuenden Bereiche, also geringem Auflösungsvermögen des Gitters, werden die Linienscharen sich verbreitern. Dies geschieht ebenfalls bei geringer Eindringtiefe — also kleinen Reflexionswinkeln oder geringer Elektronengeschwindigkeit.

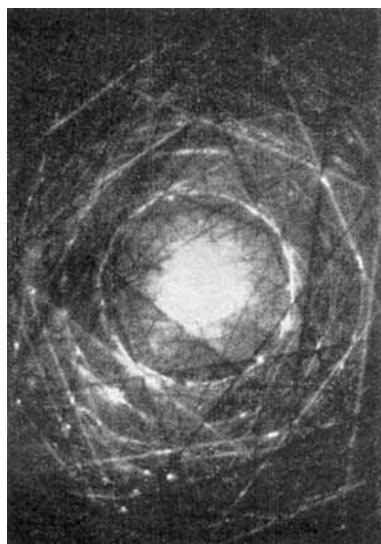


Abb. 7. *Kikuchi*-Linien und -Banden in Durchstrahlung an Glimmer.

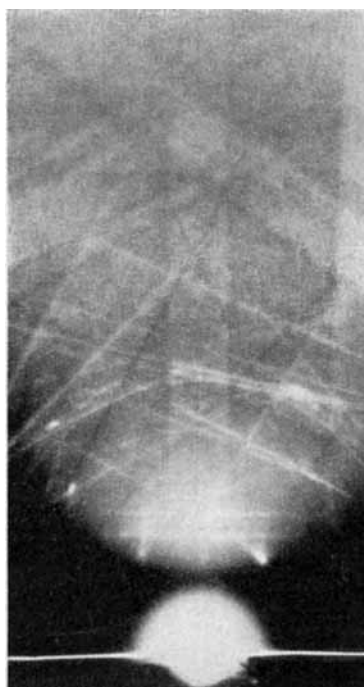


Abb. 8. *Kikuchi*-Linien und -Banden in Reflexion an ZnS (110-Fläche).

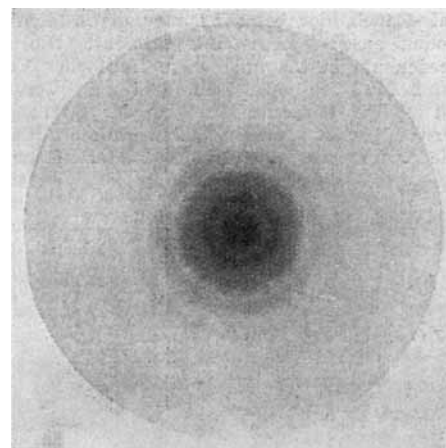


Abb. 9. Aufnahme am Dampfstrahl von  $\text{CCl}_4$  [R. Wierl (41)].

Die Kegel müssen bei gleicher Größe des Kohärenzbereiches, wie *G. P. Thomson* zeigte (34), wesentlich stärkere Verbreiterung aufweisen. Praktisch entartet der innerste Kreis zu einem breiten Bereich; die Kegel höherer Ordnung werden zunehmend schärfer (Abb. 6). Dies Verhalten ist auch im *Ewaldschen* reziproken Gitter anschaulich zu verstehen, wenn man der Ausbreitungskugel eine gewisse Dicke zuschreibt, entsprechend einem bestimmten Auflösungsvermögen des Kristalls. Bei der Auswertung verzichtet man auf die breiten und verwaschenen Kreise und kann als Grundlage des Interferenzbildes (zumindest unter kleinen Winkeln) das Flächengitter der Ebenen ansehen, die etwa senkrecht zur Richtung des Primärstrahles verlaufen. Das Reflexbild stellt direkt die von der Ausbreitungskugel geschnittene Ebene des reziproken Gitters dar. Wegen der Kleinheit von  $\lambda$  entartet die Ausbreitungskugel ja fast selbst zu einer Ebene. Es ist nun leicht, die Reflexbilder reziprok umzuzeichnen und so ein ähnliches Bild der durchstrahlten Ebene des *Bravais*-Gitters der Atomschwerpunkte zu erhalten (35). Die entsprechenden Netzebenenabstände sind leicht nach Formel 10 zu errechnen und in den graphisch ermittelten Schnitt durch das Gitter einzusetzen<sup>4)</sup>. Die gemachten Überlegungen gelten ungeändert auch für die Durchstrahlung

<sup>4)</sup> Näheres siehe in der Originalliteratur, insbes. *F. Kirchner* u. *H. Raether* (33).

von Einkristallen (36). Die Verhältnisse sind hier besonders klar zu übersehen, da der Brechungseffekt fortfällt und das Auflösungsvermögen des Kristalls in allen Richtungen senkrecht zum Primärstrahl praktisch unendlich groß ist.

Kurz sollen noch an dieser Stelle die bei Beugung an ungestörten Einkristallen auftretenden Linien- und Bandeninterferenzen erwähnt werden (Abb. 7 u. 8), die meist nach ihrem Entdecker *Kikuchi* (37) genannt werden. Diese sind als Interferenzen mehrfach gestreuter Elektronen aufzufassen. Solche Elektronen, die nach der ersten elastischen Streuung weiter in den Kristall hineinlaufen, haben die Möglichkeit, bei einem zweiten Streuvorgang aus dem Gitter herauszugelangen und noch zu interferieren. Das Beugungsbild kann in diesem Fall zurückgeführt werden auf ein vom Auftreffpunkt des ursprünglichen

Strahles auf die Grenzfläche Kristall—Vakuum ausgehendes kegelförmiges Bündel, das seinerseits als zweites Primärstrahlbündel wirkt. Die exakte Theorie dieser Streuvorgänge ist in den letzten Jahren insbes. durch *M. v. Laue* (38), *E. Lamla* (39) u. a. geklärt worden. Die Auswertung der Linieninterferenzen wird

eingehend von *G. I. Finch* u. *H. Wilman* (40) behandelt. Da für mehr chemische Fragestellungen eine Verwertung der Linien- und Bandeninterferenzen bislang nicht erfolgt ist, kann an dieser Stelle auf nähere Ausführungen verzichtet werden.

## 6. Elektronenbeugung am Dampfstrahl und Atomabstandsbestimmung in Molekülen.

Trifft ein Elektronenstrahl auf ein feines Molekularstrahlbündel, erhält man im Fall mehratomiger Molekeln charakteristische halo-ähnliche Interferenzen, auf denen bis zu 6 oder 7 breite, äquidistante Ringe sichtbar sind (Abb. 9). Diese Halos sind photometrisch nur schwer zu vermessen wegen des außerordentlich steilen Intensitätsabfalls, der durch die unelastische Streuung verursacht wird. Wegen der mehrdifferentiellen Empfindlichkeit des menschlichen Auges gelingt aber eine Vermessung der verwaschenen Beugungsringe mit einem normalen Maßstab bis zu einer Genauigkeit von etwa 2%<sup>5)</sup>. In der Praxis einer solchen Bestimmung errechnet man unter Annahme eines bestimmten Molekülmodells die

<sup>5)</sup> In letzter Zeit gab *P. Debye* (89) ein Verfahren an, durch Einbau eines rotierenden Sektors in das Beugungsgerät die unelastische Streuung zu eliminieren und die Halos photometrischer Vermessung zugänglich zu machen. Die Genauigkeit der Methode wird dadurch weitgehend erhöht.

theoretischen Streukurven, welche immer durch eine Überlagerung von  $\frac{\sin x}{x}$ -Funktionen entstehen, für einen Bereich möglicher Atomabstände und vergleicht die gefundenen Intensitätsverteilungen mit dem gemessenen Beugungsbild. Im Falle guter Übereinstimmung bezüglich Lage und geschätzter Intensität der Halos mit einer der berechneten Intensitätsfunktionen kann man die zugrunde gelegte Molekülstruktur als richtig annehmen. Die aus dem Vergleich ermittelten Abstände haben eine ziemlich hohe Wahrscheinlichkeit. Für eine ausführliche Darstellung des rechnerischen Verfahrens zur Ermittlung der theoretischen Streukurven ist an dieser Stelle kein Raum, es muß auf die Originalliteratur verwiesen werden (41), (42), (90).

Für chemische Probleme stellt jedenfalls diese Anwendung des Elektronenbeugungsverfahrens ein wichtiges Hilfsmittel dar, das zwar keine Aussagen machen kann, die über die Ergebnisse mit Röntgenstrahlen hinausgehen, jedoch an Geschwindigkeit und technischer Einfachheit die Röntgenmethodik weit übertrifft.

## 7. Beispiele zum Auswertungsverfahren.

### a) Aufnahme an ZnO in Durchstrahlung mit geätztem Blattgold als Eichsubstanz (Abb. 10).

Die Herstellung des Präparates erfolgt durch Auffangen von ZnO-Rauch, der beim Brennen eines Lichtbogens zwischen Elektroden aus reinem Zink entsteht. Die Aufnahmen (Abb. 10) werden am besten nach etwa fünffacher Vergrößerung mit einem guten Maßstab vermessen. Bei dem Vergrößerungsapparat muß auf völlige Verzerrungsfreiheit der Optik geachtet werden. Gut verwendbar ist auch ein Meßmikroskop mit niedriger Vergrößerung. Die Ausmessung mittels Photometer — an sich natürlich die genaueste Methode — ist nur für wenige Fälle notwendig. Tabelle 3 gibt die Meßwerte für die Goldaufnahme und die Berechnung von

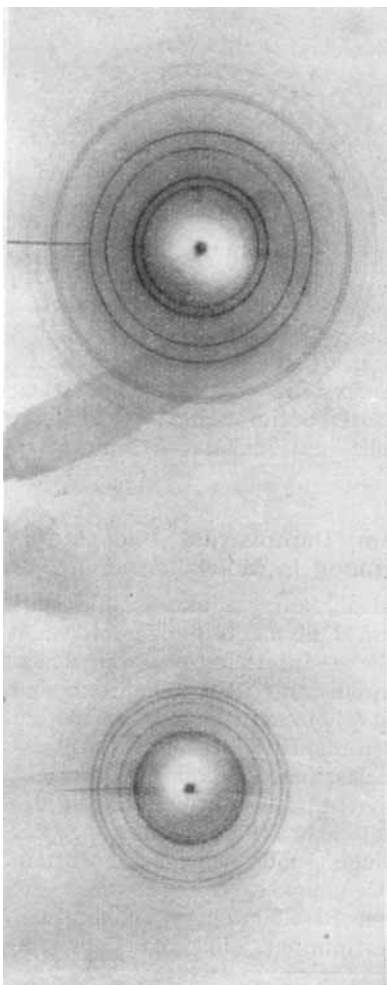


Abb. 10. Aufnahme von ZnO in Durchstrahlung mit Gold als Eichsubstanz.

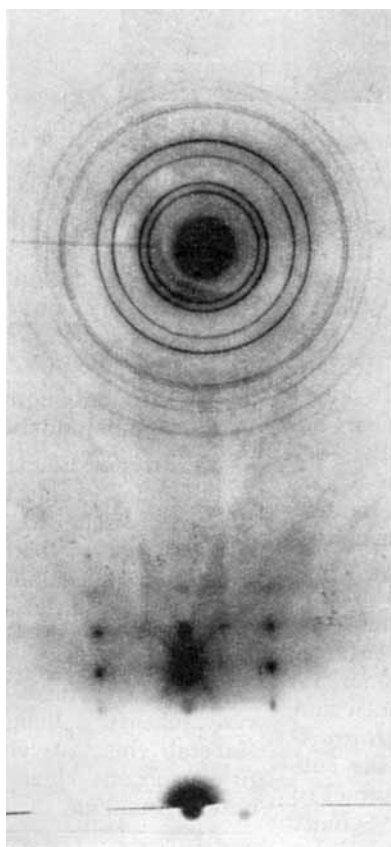


Bild 11. Aufnahme in Reflexion an einer Spaltfläche von KBr im Azimut (420) mit Gold als Eichsubstanz.

Tabelle 3.

Int.	Indices	d	2r (cm)	2L·λ
st.	111	2,328	1,535	3,574
st.	200	2,015	1,774	3,575
st.	220	1,425	2,515	3,584
st.	311	1,215	2,974	3,580
m.	331	0,925	3,894	3,602
m.	420	0,902	3,999	3,607
s.	422	0,824	4,384	3,610
s.	511	0,776	4,667	3,621
ss.	531	0,682	5,303	3,618
ss.	600	0,672	5,362	3,612

Tabelle 4.

Int.	2r (cm)	d = $\frac{2L \cdot \lambda}{2r}$ (Å)	Indices	d (Å) [nach Fuller (45)]
st.	1,281	2,808	100	
st.	1,378	2,610	002	
st.	1,446	2,488	101	
st.	1,888	1,905	102	1,908
m.	2,217	1,623	110	1,622
st.	2,431	1,478	103	1,474
m.			200	
verwaschenes Triplett	2,611	1,377	112	1,376
			201	
ss.	2,777	1,208	004	
ss.	2,898	1,266	202	
ss.	3,110	1,156	104	
			113	
m.	3,290	1,003	203	1,000
ss.			005	
ss.			121	
			114	
m.	3,690	0,975	105	0,974
			122	

$2L \cdot \lambda$  wieder gemäß Ziffer 5a. Bekannt ist der Wert für die Würfelfläche des Goldes  $a_w = 4,04 \text{ Å}$  (43). Der Durchmesser der Debye-Scherrer-Ringe ist  $2r$ . Dann gilt:  $2L \cdot \lambda = 2r \cdot d$ , mit  $d = \frac{a_w}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$ .

Dabei sind hkl wie üblich die Laueschen Indices der reflektierenden Netzebenen.

Im Mittel ergibt sich:

$$2L \cdot \lambda = 3,598$$

Die Auswertung der ZnO-Interferenzen erfolgt mit dem errechneten Wert für  $2L \cdot \lambda$ . Die Indizierung wird mittels der von Hull u. Davey (44) angegebenen Kurventafeln vorgenommen. Für das hexagonale System und das Achsenverhältnis  $c/a = 1,607$  ergibt sich völlige Übereinstimmung der Reflexanordnungen. Tab. 4 enthält die Meßdaten für ZnO.

Die für ZnO gefundenen Netzebenenabstände sind ebenso wie der Wert  $a$  in guter Übereinstimmung mit der Präzisionsstrukturbestimmung von Fuller (45) mittels Röntgenstrahlen. Die Abweichungen betragen weniger als 2%. Die Genauigkeit einer solchen Bestimmung hängt natürlich wesentlich ab von dem Wert für die Gitterkonstante der Eichsubstanz. Es ist günstig, von den verwendeten Eichsubstanzen eine genaue Gitterkonstantenbestimmung mit Röntgenstrahlen vorzunehmen.

### b) Aufnahme in Reflexion an einer Spaltfläche von KBr mit geätztem Gold als Eichsubstanz (Abb. 11).

Tabelle 5 enthält die Meßwerte der Goldinterferenzen und die Berechnung von  $2L \cdot \lambda$ .

Tabelle 5.

Indices	d = $\frac{a_w}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$ (Å)	2r (cm)	2L·λ
111	2,328	1,495	3,478
200	2,015	1,726	3,484
220	1,425	2,438	3,479
311	1,215	2,870	3,487

Es ergibt sich im Mittel:  $L \cdot \lambda = 1,741$ . Die Reflexabstände in der Richtung senkrecht zur Projektion der Kristalloberfläche auf die Platte müssen wegen des auftretenden Brechungseffektes numerisch mit Formel 10 ausgewertet werden, was ziemlich mühsam ist. Darbyshire (46) gab eine einfache graphische Auswertungsmethode an, die benutzt werden soll. Bezüglich der Ableitung des Verfahrens muß auf die Originalarbeit verwiesen werden. Darbyshire zeigt, daß für ein konstantes inneres Potential:  $n^2 = F(x^2)$  eine Gerade sein muß. Die Neigung dieser Geraden ist dabei gegeben durch:

$$\tan \alpha = \frac{d^2}{(L \cdot \lambda)^2}$$

Der Betrag, den die Gerade auf der  $n$ -Achse abschneidet, ist:

$$b_0 = \frac{4d^2}{\lambda^2} \cdot (\mu^2 - 1).$$

Daraus ergeben sich als Gebrauchsformeln:

$$d = \sqrt{\frac{V}{4I^2}} \cdot \frac{b_0}{\mu^2 - 1}$$

$$\Phi_0 = \frac{V}{4I^2} \cdot \frac{b_0}{\mu^2 - 1}$$

Tabelle 6 enthält die Meßgrößen:

Tabelle 6.	
$n$	$x$
3	1,366
4	1,950
5	2,509
6	3,065

Aus der graphischen Darstellung  $n^2 = F(x^2)$  (Abb. 12) findet man:  $\mu^2 = 3,62$ ,  $b_0 = 2,35$ , woraus sich weiter ergibt:  $d = 3,310 \text{ \AA}$ . Da KBr im kubisch-flächenzentrierten Gitter kristallisiert, entspricht dieser Wert der halben Würfelkante, und es wird:  $a_w = 6,620 \text{ \AA}$ .

Abb. 12. Die Darstellung  $n^2 = F(x^2)$  für die KBr-Aufnahme (Abb. 11).

Weiter errechnet man leicht:  $\Phi_0 = 9,54 \text{ V}$ . Da auf die Abstände der senkrechten Liniensysteme der Brechungseffekt keinen Einfluß hat, kann die einfache Bragg'sche Formel Verwendung finden.

Aus dem Meßwert  $x = 1,178 \text{ cm}$  folgt für den Abstand der reflektierenden Netzebenen  $d = 1,477 \text{ \AA}$ . Nach der bekannten Formel:

$$a_w = d \cdot \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$$

erhalten wir:

$$a_w = 6,608 \text{ \AA}$$

für:

$$h^2 + k^2 + l^2 = 20$$

Dies entspricht der Einstrahlung in das Kristallgitter in der kristallographischen Richtung (210) oder, wenn der Azimut nach den Laueschen Indices der reflektierenden Netzebenen bezeichnet wird, dem Azimut (420). Der Mittelwert:

$$a_w = 6,614 \text{ \AA}$$

weicht vom röntgenographisch bestimmten Wert  $a_w = 6,598 \text{ \AA}$  etwa 0,3 % ab. Diese Abweichung ist durch die Unsicherheit bedingt, welche für  $L$  besteht, da diejenigen Teile des Kristalls, von denen das Beugungsbild erzeugt wird, nicht genauer als durch die Breite des Kristalls festgelegt sind. Bei einer Kristallgröße von 4 mm und einem Abstand des Präparates von der Platte von etwa 30 cm besteht in  $L$  also eine Ungenauigkeit von etwa 0,8 %. Dieser Fehler läßt sich nur durch Mittelbildung über mindestens 5 Aufnahmen in verschiedenen Stellungen des Kristalls genügend reduzieren.

An diesen Beispielen dürfte das normale Auswertungsverfahren ausreichend klar geworden sein. Für manche Fälle kann es angenehm sein, die Projektionen des Bravais-Gitters auf die zum Strahl senkrechte Ebene durch reziprokes Umzeichnen der Beugungsbilder direkt zu konstruieren (35). Auch zur Präzisionsbestimmung innerer Potentiale ist von Thießen u. Molière (30) ein genaueres numerisches Verfahren entwickelt worden. (Schluß folgt.)

#### Schrifttum:

- (1) Als Einführung: R. Brill u. F. Halle, diese Ztschr. 48, 785 [1935]. — (2) L. de Broglie, Theses, Paris 1924; Phil. Mag. J. Sci. 47, 446 [1924]; Nature, Paris 119, 558 [1927]. — (3) C. J. Davison u. L. H. Germer, Physic. Rev. 30, 705 [1927]; Nature, London 120, 802 [1927], 122, 279 [1928]. — (4) G. P. Thomson, Proc. Roy. Soc., London, Ser. A 117, 600 [1928], 119, 651 [1928]. — (5) E. Bethel, Ann. Physik 87, 555 [1928]; P. H. Morse, Physic. Rev. 35, 1310 [1930]. — (6) E. Rupp, Z. Physik 1, 801 [1929]. — (7) H. E. Farnsworth, Physic. Rev. 34, 679 [1929]; J. C. Turnbull u. H. E. Farnsworth, ebenda (2) 54, 509 [1938]. — (8) W. Ehrenberg, Philos. Mag. J. Sci. 18, 878 [1934]. — (9) R. Suhrmann u. H. Haiduck, Z. Physik 96, 726 [1935]. — (10) E. Rupp, Leipziger Vorträge 1930, 10. — (11) F. Kirchner, Erg. d. exakten Naturwiss. 11, 64 [1932]; G. P. Thomson, Philos. Mag. J. Sci. 18, 640 [1934]. — (12) S. Kikuchi, Japan J. Physics 5, 83 [1928]. — (13) K. Matukawa u. K. Shinohara, Proc. Imp. Acad. Tokyo 5, 122 [1929]; Sci. Pap. Inst. phys. chem. Res. 424, 21 [1933]. — (14) F. Kirchner, Physik. Z. 31, 772 [1930]. — (15) R. Wierl, Ann. Physik 8, 521 [1931]. — (16) C. H. Mongan, Helv. physica Acta 5, 341 [1932]. — (17) H. Braune u. S. Knoke, Z. physik. Chem. Abt. B 21, 297 [1933]. — (18) J. Hengstenberg u. K. Wolf: Hand- und Jahrbuch der chem. Physik. 6/I. A. Leipzig. Akademische Verlagsges. — (19) G. P. Thomson, Trans. Faraday Soc. 31, 1047 [1935]. — (20) G. J. Finch, A. G. Quarrel u. H. Wilman, ebenda 31, 1050 [1935]. — (21) L. H. Germer, Rev. sci. Instruments 6, 188 [1935]. — (22) P. A. Thießen u. Th. Schoon, Z. physik. Chem. Abt. B. 36, 195 [1937]. — (23) F. Schoßberger u. K. Schwarz, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 43, 324 [1937]. Weitere Beschreibungen von Elektronenbeugungsgeräten: W. Cochran, Philos. Mag. J. Sci. 18, 956 [1934]; Sten v. Friesen, Diss. Uppsala 1935; Burgers u. Basart, Physica 1, 543 [1934]; R. Morgan u. N. Smith, Rev. sci. Instruments 6, 316 [1935]; H. J. Yearian u. J. D. Howe, ebenda 7, 26 [1936]; H. Boersch, Ann. Physik (5) 27, 75 [1936]; G. Aminoff u. B. Broomé, Z. Kristallogr., Kristallgeometrie, Kristallphysik, Kristallchem. (Abt. A. d. Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr.) 91, 77 [1935]. — (24) H. Bartel, Z. techn. Physik 19, 235 [1938]. — (25) H. Schütza, Private Mitteilung, bisher unveröffentlicht. — (26) F. Trendelenburg u. O. Wieland, Wiss. Veröff. Siemens-Konz. 13, 41 [1934]. — (27) D. Beischer, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 44, 375 [1938]. — (28) R. Haul u. Th. Schoon, erscheint demnächst. — (29) Siehe z. B.: F. Kirchner, Physik. Z. 8, 772 [1930]. — (30) Siehe: P. A. Thießen u. K. Molière, Ann. Physik, März. 1939. — (31) G. J. Finch u. H. Wilman, Trans. Faraday Soc. 33, 337 [1937]. — (32) R. Riedmiller, Z. Physik 102, 408 [1936]. — (33) F. Kirchner u. H. Raether, Physik. Z. 33, 510 [1932]. — (34) G. P. Thomson, Philos. Mag. J. Sci. 18, 640 [1934]. — (35) Siehe z. B. P. A. Thießen u. Th. Schoon, Z. physik. Chem. Abt. A. 36, 216 [1937]. — (36) F. Kirchner, Erg. d. exakten Naturwiss. 11, 64 [1932]. — (37) S. Kikuchi, Japan. J. Physics 5, 83 [1928]. — (38) M. v. Laue, Ann. Physik (5) 23, 705 [1935]; 28, 528 [1937]. — (39) E. Lamla, ebenda (5) 32, 178 [1938]; 32, 225 [1938]. — (40) G. J. Finch u. H. Wilman, Erg. d. exakten Naturwiss. 16, 353 [1937]. — (41) R. Wierl, Ann. Physik 8, 231 [1931]. — (42) L. O. Brockway, Rev. ind. Physics 8, 231 [1936]. — (43) Die Gitterkonstante des geätzten Blattgoldes wurde von H. Schütza mittels Röntgenaufnahmen an den vorliegenden Präparaten bestimmt. Private Mitteilung. — (44) A. W. Hull u. W. P. Davey, Phys. Rev. 17, 549 [1921]. — (45) W. L. Fuller, Science 70, 196 [1929]. — (46) J. A. Darbyshire, Philos. Mag. J. Sci. 16, 761 [1933]. — (47) P. Debye, Physik. Z. 40, 66 [1939]. [A. 19.]

## Über den Nachweis von Ergotamin und Ergotaminin im Gynergen

Von Dr. A. KOFLER, Pharmakognostisches Universitätsinstitut Innsbruck

Eingeg. 8. Februar 1939

In einer Reihe von Arbeiten wurden die Kristallisationsverhältnisse der Mutterkornalkaloide eingehend untersucht und geklärt (A. Kofler<sup>1)</sup>). Dabei ergaben sich für die einzelnen Alkaloide kennzeichnende Kristallformen, die eine sichere Identifizierung kleinster Substanzmengen unter dem Mikroskop ermöglichen. Die gewonnenen Erfahrungen sollen nun zur Untersuchung und Beurteilung der Mutterkornstoffe, der galenischen und der Reinpräparate praktische Anwendung finden.

Das Mutterkorn zeigt bekanntlich je nach Herkunft und Erntejahr eine wechselnde Zusammensetzung seiner Alkaloide. In manchen Drogen fehlt das eine oder andere

Alkaloid von vornherein vollständig, bei längerem oder unzweckmäßigem Aufbewahren treten Umwandlungen und Zersetzungen ein. Noch wechselnder ist die Zusammensetzung bei Mutterkornextrakten oder galenischen Präparaten, weil dort zu den Unterschieden der Ausgangsdroge noch die verschiedene Art der Herstellung dieser Präparate hinzukommt. Eine Prüfung dieser Präparate auf die Art ihrer Alkaloide ist sehr schwierig und erforderte bisher jedenfalls große Mengen Untersuchungsmaterial. Wir hoffen, daß die Anwendung mikroskopischer Methoden hier Vorteile bringen wird.

Als erstes Beispiel wählen wir das Gynergen (Ergotamin Stoll), das wohl am meisten verwendete Mutterkornpräparat. Es wird nicht nur in der Geburtshilfe und Frauen-

<sup>1)</sup> A. Kofler, Arch. Pharmaz. u. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. 274, 398 [1936], 275, 455 [1937], 276, 40, 61, 525 [1938].