

$$V'_{\text{opt}} = \frac{293}{T} \sqrt{\frac{C_{293}}{C_T}}$$

Nach den Angaben von Bewilogua erhält man z.B. für Konstanten und $T = 10^0$ abs. $\lambda_{293}/\lambda_{10} \sim 10$ und $C_{293}/C_{10} = 526$, d.h. $V'_{\text{opt}} = 600$ gegenüber über 100 nach der Formel von Dahlke und Hettner.

Zum Schluß sei noch auf ein Bedenken hingewiesen, das gegen die Überlegungen von Dahlke und Hettner vorzuführen ist. Es wurde für die spontanen Temperaturschwankungen des Strah-

lungsempfängers der Wert (1) angesetzt, der aber nur für den Fall des thermischen Gleichgewichtes gültig ist. Bei den Strahlungsempfängern handelt es sich aber nicht um ein thermisches Gleichgewicht, sondern um einen stationären Strömungszustand. Wir vermuten, daß in diesen Fällen gar keine der Formel (1) entsprechende allgemein gültige Formel angegeben werden kann, sondern daß die spontanen Temperaturschwankungen von dem speziellen Mechanismus des Wärmetransports (z.B. Wärmeleitung oder Wärmestrahlung) abhängig sein werden.

Präzisionsvergleich von Gitterkonstanten mittels Fraunhofer-Anordnung¹

Von GOTTFRIED MÖLLENSTEDT

(Z. Naturforsch. 1, 564—566 [1946]; aus Heidenheim, Württemberg, eingegangen am 12. Dez. 1945)

Um höchste Präzision beim Vergleich von Gitterkonstanten mittels Elektroneninterferenzen zu ermöglichen, werden Eichsubstanz und Prüfsubstanz nebeneinander in einem etwa 1 mm breiten Fraunhofer-Bündel aufgestellt. Das neue Verfahren beseitigt frühere Mängel, insbesondere Überlagerungsstörungen, und erzielt eine Genauigkeit von mindestens 1%.

Zum Vergleich von Gitterkonstanten mittels Elektroneninterferenzen stellt man meist zwei polykristalline Folien dicht hintereinander auf und durchstrahlt sie mit einem feinausgeblendeten parallelen Elektronenstrahl von etwa 0,1 mm im Durchmesser. Der Vergleich der Gitterkonstanten wird durch Ausmessung der oft nicht ganz leicht auseinander zu haltenden Debye-Scherrer-Ringe vorgenommen. Zur Erreichung einer Meßgenauigkeit von 1% ist dieses Verfahren wegen der gegenseitigen Beeinflussung der Ringe ungeeignet². Auch die wegen des scharfen Punktsystems als besonders geeignet erscheinende Verwendung eines Einkristalls ist bisher für Präzisionsmessungen aus folgenden Gründen nicht zum Erfolg gekommen.

Erstens: Durchschießt der Elektronenstrahl zuerst den Einkristall, z.B. eine Glimmerfolie, und dann das polykristalline Präparat, so wirken die abgebeugten Interferenzstrahlen als neue Primärstrahlen und erzeugen bei Durchtritt durch die polykristalline Folie jeder für sich ein neues De-

beye-Scherrer-System. Alle diese überlagern sich auf der registrierenden Platte und mindern damit sowohl die Meßgenauigkeit wie die Übersichtlichkeit der Reflexe herab.

Zweitens: Durchstrahlen die Elektronen zuerst die polykristalline Folie und dann das Glimmerpräparat, so erzeugt die vorgeschaltete Folie ein divergentes Bündel, was die Entstehung von Kikuchi-Linien zur Folge hat und somit wieder die Meßgenauigkeit und die Einfachheit der Diagramme herabsetzt.

Es läßt sich nun zeigen, daß sich diese Schwierigkeiten durch Anwendung des erstmalig von A. A. Lebedeff³ zur Erzeugung lichtstarker Elektroneninterferenzen benutzten Fraunhofer-schen Strahlengangs auf einfachste Weise überwinden lassen. Im Gegensatz zu der bisher üblichen Feinausblendung (0,1 mm) durchsetzt hier der Strahl das Präparat in einer Breite von 1 mm im Durchmesser, um dann mittels magnetischer Linse auf der photographischen Platte zu einem feinen Punkt vereinigt zu werden. Die große

¹ Auszug aus der Habilitationsschrift: Neue Anwendungen der Geometrischen Elektronenoptik auf Interferenzprobleme.

² H. Boochs, Ann. Physik (5) 35, 336 [1939].

³ Nature [London] 128, 491 [1931].



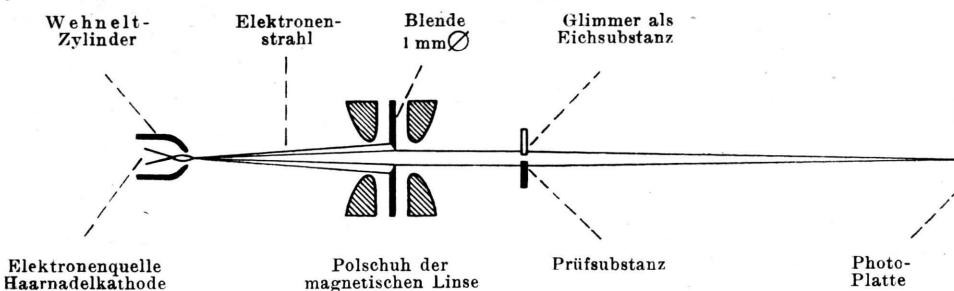


Abb. 1. Vergleich von Gitterkonstanten im Fraunhofer-Strahlengang.

Ausdehnung des Strahls bringt den bisher unausgenützten Vorteil, daß bequem zwei Präparate gleichzeitig nebeneinander in den Strahl gebracht werden können (siehe Abb. 1).

Die Abb. 2 zeigt die nach dem neuen Verfahren aufgenommenen Diagramme von einer unter 1000 \AA dicken Einkristallfolie von Muskovit und des etwa 500 \AA dick auf Kollodium aufgedampften feinkristallinen Aluminiums.

Die Vorteile der Verwendung des Fraunhofer-schen Strahlenganges zum Präzisionsvergleich von Gitterkonstanten liegen im folgenden:

1. Durch die Nebeneinanderstellung von Eichsubstanz und Prüfsubstanz und die gleichzeitige Durchstrahlung mit dem noch breiten Strahl wird es nunmehr möglich, die früher bei hintereinander gestellten Folien auftretenden Störungen zu beseitigen und das ungestörte Punktmuster des Einkristalls in das Diagramm der Prüfsubstanz zu drucken.

2. Beide Diagramme sind automatisch von exakt der gleichen Wellenlänge gezeichnet. Jeglicher Geschwindigkeitsverlust in einer vorgesetzten Folie fällt fort.

3. Gegenüber früher wird bei der Fraunhofer-schen Anordnung ein geringerer Gesamt-emissionsstrom benötigt und damit die Welligkeit der Gleichspannung herabgesetzt, was die Reflexionschärfe verbessert und zur Erhöhung der Meßgenauigkeit beiträgt.

4. Die Intensität der Vergleichsmarken (in unserem Beispiel die Interferenzpunkte von Muskovit) läßt sich durch Verändern der Eintauchtiefe des Präparates in den Strahl auf einfachste Weise dem zweiten Diagramm so anpassen, daß sie das zu prüfende Diagramm möglichst wenig beeinflussen, aber trotzdem noch gut erkennbar sind.

5. Durch die Nebeneinanderstellung der beiden Präparate wird die früher oft eintretende gegen-

seitige mechanische oder chemische Beeinflussung der Materialien, wie es bei aufeinandergelegten Präparaten immer eintritt, vermieden. Nach dem

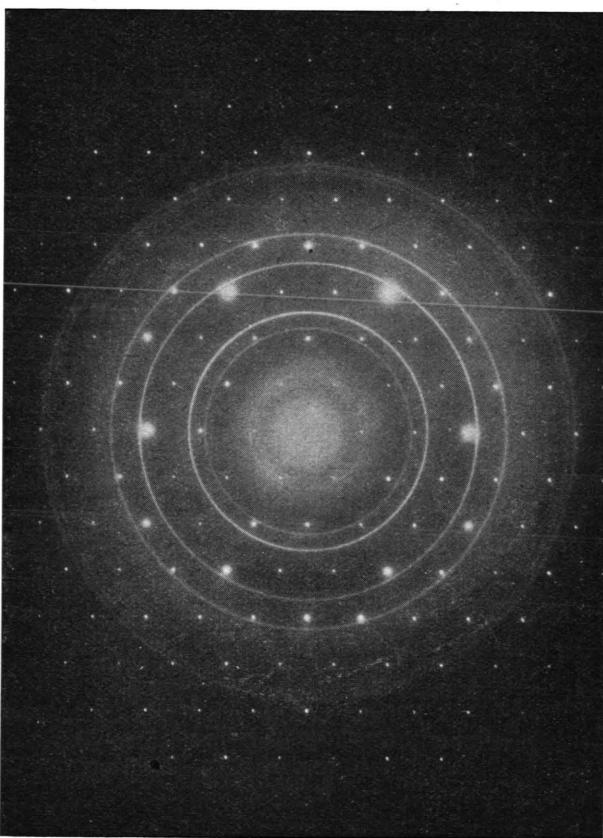


Abb. 2. Für den Vergleich von Gitterkonstanten mittels Fraunhofer-Anordnung erhaltene Interferenzbilder von Muskovit und Aluminium. Einkristall und Polykristall sind etwa gleich tief in den Strahl eingeschoben. Dementsprechend treten beide Diagramme deutlich in Erscheinung. Aus den Abständen der Interferenzpunkte und den Durchmessern der Ringe ist das Verhältnis der Gitterkonstanten bestimbar. Strahlspannung $U = 75 \text{ KV}$. Abstand Kristall—Platte 35 cm. Vergrößerung 2,12-fach.

Vergleich stehen die Präparate unverändert für weitere Experimente zur Verfügung.

Die Auswertung der Abb. 2 zeigt an dem Beispiel Muskovit-Aluminium, daß eine Genauigkeit von 1% mit Sicherheit erzielt wird. Um so scharf gezeichnete Bilder zu erhalten, muß der Fraunhofer'sche Strahlengang angewandt, außerdem aber müssen in der Dicke völlig einheitliche und unverbogene Glimmerfolien ohne Falten benutzt werden, so daß die Aufspaltung und Schweißbildung der Interferenzflecke bei höheren Ordnungen vermieden wird, wie sie sich bei den in der Literatur veröffentlichten Diagrammen so häufig zeigen.

Wie man leicht überlegt, verhält sich die b -Achse von Muskovit zur Gitterkonstanten von Aluminium a_{Al} wie die für das Debye-Scherrer-Diagramm charakteristische Konstante

$$\frac{D_{hkl}}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

zum Abstand e zweier Punkte des Interferenzmusters von Muskovit. Für diesen Abstand e ergibt sich aus 56 Messungen $e = 3,31_7$ mm. Aus 24 Messungen der Durchmesser des Debye-Scherrer-Diagramms erhält man für die charakteristische Konstante:

$$\text{Const.} = 7,36_8 \text{ mm.}$$

Hieraus errechnet sich das Verhältnis der Gitterkonstanten zu

$$\frac{b_{\text{Musk.}}}{a_{Al}} = \frac{\text{Const.}}{e} = 2,221 \pm 0,002.$$

Hrn. Prof. Dr. W. Kossel danke ich für sein stetes Interesse und für seinen förderlichen Rat.

Über den Einfluß von Substituenten auf die Anregung des Benzolringes durch Elektronenstoß in der Glimmentladung

Von ADALBERT WOELDIKE

Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Physik, Hechingen

(Z. Naturforschg. 1, 560—574 [1946]; eingegangen am 14. August 1946)

An Benzolabkömmingen wird das unterschiedliche Verhalten bei Anregung durch Elektronenstoß bzw. durch Licht an Hand der ultravioletten Emissions-Spektren näher untersucht. Dabei ergibt sich, daß das Licht — wie bekannt — ohne Ausnahme den Benzolring im UV anzuregen vermag, während bei Elektronenstoß das nicht der Fall ist. Vielmehr unterliegt hier die Anregbarkeit des Ringes dem Einfluß der Substituenten. Eine systematische Untersuchung läßt erkennen, daß C, H und F sowie O und N, beide in Einfachbindung, im Substituenten eine Elektronenstoßanregung des Ringes zulassen, während Cl, Br, S sowie O und N, beide in Doppelbindung, eine solche Anregung unterbinden. An mehrfachsubstituierten Derivaten zeigt sich auch, daß Substituenten, bei denen die Ringanregung ausbleibt, einen stärkeren Einfluß auf den Ring besitzen als die Substituenten, die diese Anregung nicht behindern. Dieses spezifische Verhalten der Moleküle bei Elektronenstoßanregung ermöglicht die optische Erfassung von Energieverlagerungen im Molekül. Es werden kurz die Möglichkeiten für eine Deutung der hier untersuchten Erscheinung betrachtet. Auf Grund der bisherigen Ergebnisse können gewisse Annahmen ausgeschlossen werden. Eine Erklärung mit Hilfe der Mesomerielehre wird zur Diskussion gestellt.

Wie H. Schüler und der Verf. wiederholt nachweisen konnten^{1—4}, gibt es Moleküle, bei denen ein durch Elektronenstoß in der Glimmentladung erzeugtes Emissionsspektrum mit dem energetisch zugehörigen, durch Licht erzeugten Absorptionsspektrum der Lage und dem Aussehen

nach nicht identisch ist. Einen Extremfall hierbei stellt die Gruppe von Molekülen^{1,5} dar, die in einem bestimmten Energiegebiet überhaupt keine Emission aufzuweisen vermag, obwohl in dem gleichen Bereich eine Absorption auftritt. Diese

¹ Physik. Z. 43, 415 [1942].

² Physik. Z. 43, 520 [1942].

³ Physik. Z. 44, 335 [1943].

⁴ Physik. Z. 45, 171 [1944].

⁵ Physik. Z. 42, 390 [1941].