

Die Messung der Absolutintensität der Röntgen-Kleinwinkelstreuung durch Schwächung des Primärstrahls mit Absorptionsfiltern nach vorheriger Monochromatisierung durch Totalreflexion

G. DAMASCHUN und J. MÜLLER

Physikalisches Institut der Universität Jena (Dir. Prof. Dr. W. SCHÜTZ)

(Z. Naturforsch. **20 a**, 1274—1279 [1965]; eingegangen am 5. Juli 1965)

In der RÖNTGEN-Kleinwinkelanalyse ist es durch Messung des Verhältnisses der von der Probe gestreuten Energie zu der des Primärstrahls möglich, das mittlere Schwankungsquadrat der Elektronendichte in den untersuchten Proben zu berechnen. Es wird gezeigt, daß die notwendige Schwächung des Primärstrahls durch Absorptionsfilter vorgenommen werden kann, wenn die Strahlung durch Totalreflexion an einem Glasblock monochromatisiert wird. Zum Nachweis der Strahlung können alle üblichen Empfänger für weiche RÖNTGEN-Strahlen, einschließlich des GEIGER-MÜLLER-Zählrohrs, eingesetzt werden.

Die Messung der RÖNTGEN-Kleinwinkelstreuarkurve in Einheiten, die auf die Strahlungsleistung des Primärstrahls bezogen sind, erlaubt es, die Streukraft einer Probe zu bestimmen; diese gibt u. a. Aufschluß über das Molekulargewicht gelöster Makromoleküle und über die Massenbelegung bei linearen Makromolekülen. Die ersten Messungen der Absolutintensität der diffusen RÖNTGEN-Kleinwinkelstreuung wurden 1951 von KRATKY, POROD und KAHOVEC¹ durchgeführt; von KRATKY, POROD und Mitarbeitern wurden auch die theoretischen Grundlagen dieser Methode geschaffen. Eine biochemisch besonders interessante Anwendung besteht in der Möglichkeit, durch Bestimmung der Massenbelegung Strukturmodelle für gelöste lineare Makromoleküle zu überprüfen. Zusammenfassende Darstellungen der ersten Ergebnisse, die mit dieser Methode erzielt wurden, und der experimentellen Verfahren geben KRATKY² und LUZATTI³.

1. Experimentelle Verfahren

Die Strahlungsleistung des Primärstrahls entspricht bei Verwendung handelsüblicher Feinstrukturrohren mit Kupfer-Anode bei Kleinwinkelkameras Zählraten zwischen 10^6 bis 10^8 Quanten/Sekunde. Der Strahlungsfluß im Streudiagramm ist je nach dem verwendeten Präparat um den Faktor 10^{-3} bis

10^{-6} kleiner. Dieser Faktor muß für die oben angeführten Aufgaben mit einer Genauigkeit zwischen 1% und 5% bestimmt werden. Die größten RÖNTGEN-Quanten-Zählraten, die mit elektronischen Zählern gezählt werden können, liegen zwischen $5 \cdot 10^2$ Quanten/Sekunde beim GEIGER-MÜLLER-Zählrohr und $5 \cdot 10^4$ Quanten/Sekunde beim Proportionalzählrohr sowie bei Szintillations-Zählern in Kombination mit einer Impulshöhendiskriminierung⁴. Der Primärstrahl, d. h. die verwendete Eigenstrahlung, muß also um einen Faktor zwischen 10^2 und 10^5 geschwächt werden. Bei Verwendung von elektronischen Zählern sind für die Absolutmessung der RÖNTGEN-Kleinwinkelstreuung drei Verfahren beschrieben worden: erstens die mechanische Schwächung des Primärstrahls durch eine rotierende Sektorscheibe von KRATKY und WAWRA^{5,6}, zweitens die Verwendung von Absorptionsfiltern in Verbindung mit einem Kristallmonochromator von LUZATTI⁷, und drittens die Verwendung von Absorptionsfiltern beim Nachweis der Strahlung mit einem Proportional-Zählrohr und Impulshöhendiskriminierung von WEINBERG⁸.

2. Die Monochromatorfunktion

Für das Beugungsexperiment steht zunächst keine streng monochromatische Strahlung zur Verfügung,

¹ O. KRATKY, G. POROD u. L. KAHOVEC, Z. Electrochem. **55**, 53 [1951].

² O. KRATKY, Z. Anal. Chem. **201**, 161 [1964].

³ V. LUZATTI in X-ray Optics and Microanalysis, Academic Press, New York—London 1963, S. 133 ff.

⁴ D. M. CHEIKER u. L. S. SEWIN, RÖNTGEN-Diffraktometrie,

Staatsverlag für physikalisch-mathematische Literatur, Moskau 1963.

⁵ O. KRATKY, Makromol. Chem. **35 A**, 12 [1960].

⁶ O. KRATKY u. H. WAWRA, Monatsh. Chem. **94**, 981 [1963].

⁷ V. LUZATTI, Acta Cryst. **13**, 939 [1960].

⁸ D. L. WEINBERG, Rev. Sci. Instrum. **34**, 691 [1963].



sondern das von der RÖNTGEN-Röhre emittierte Spektrum mit der spektralen Energieverteilung $f(\lambda)$. Es wird durch die verschiedenen Teile der Beugungsapparatur, z. B. Absorptionsfilter, Kristall-Monochromator, Probe, selektiv empfindliche Empfänger u. a. zu einem Spektrum der Form $\tilde{f}(\lambda)$ verformt. Die einzelnen Teile der Beugungsapparatur werden durch eine Monochromatorfunktion $D_i(\lambda)$ gekennzeichnet, die folgendermaßen definiert ist

$$\tilde{f}(\lambda) d\lambda = D_i(\lambda) f(\lambda) d\lambda. \quad (1)$$

Die einzelnen Monochromatorfunktionen werden multiplikativ zur Gesamtmonochromatorfunktion $D(\lambda)$ der Kleinwinkelkamera verknüpft. Zur Angabe der Monochromasie wird eine normierte Monochromatorfunktion $D_{\text{norm}}(\lambda)$ verwendet, für die $D_{\text{norm}}(\lambda_0) = 1$ gilt. λ_0 ist die Wellenlänge der zur Untersuchung benutzten Eigenstrahlung, im folgenden ist λ_0 die Wellenlänge der Cu-K α -Linie. Bei RÖNTGEN-Empfängern ist die Monochromatorfunktion mit dem von PARRISH und KOHLER⁹ angegebenen Quantenzählwirkungsgrad identisch. Bei der Theorie der RÖNTGEN-Kleinwinkelstreuung wird zugrunde gelegt, daß die zur Untersuchung verwendete Strahlung eine spektrale Energieverteilung der Form $P(\lambda - \lambda_0)$ hat. P ist eine Punktfunktion nach der Definition von HOSEMAN und BAGCHI¹⁰. Für die Messung muß folgende Gleichung erfüllt sein

$$P_1(\lambda - \lambda_0) = D_{\text{norm}}(\lambda) f(\lambda). \quad (2)$$

Bei einer Schwächung des Primärstrahls muß dann ebenfalls

$$P_2(\lambda - \lambda_0) = D_{\text{norm}, A}(\lambda) D_{\text{norm}}(\lambda) f(\lambda) \quad (3)$$

gelten. $D_A(\lambda)$ ist die Monochromatorfunktion des Absorbers.

Bei Verwendung von Absorptionsfiltern gilt

$$D_A(\lambda) = e^{-\mu(\lambda) d}, \quad \mu \approx A \lambda^3. \quad (4)$$

A ist zwischen den Absorptionskanten des Filtermaterials eine Konstante. Die sich aus Gl. (3) an den Experimentator ergebende Forderung ist daher wesentlich schwieriger zu erfüllen als die sich aus Gl. (2) ergebende.

Abb. 1 zeigt z. B. die von einer Kupferröhre bei einer Anodenspannung von 40 kV emittierte spektrale Energieverteilung nach der Schwächung durch ein Nickel- und ein Aluminiumfilter jeweils mit dem Schwächungsfaktor 10^{-4} für die Cu-K α -Linie.

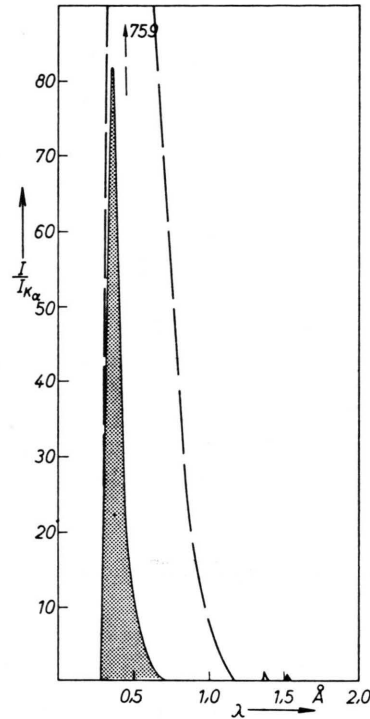


Abb. 1 Spektrale Energieverteilung, die von einer RÖNTGEN-Röhre mit Cu-Anode ($U_A = 40$ kV) emittiert wird, nach Schwächung durch ein Absorptionsfilter mit dem Schwächungsfaktor 10^{-4} , Nickelfilter (grau), Aluminiumfilter (---).

Gl. (2) ist erfüllt, wenn die Strahlung an einem Kristall durch BRAGGSche Reflexion monochromatisiert wird. Für die Monochromatorfunktion des Kristalls ergibt sich für RÖNTGEN-Kleinwinkelaufnahmen in diesem Fall

$$D_{\text{norm}, K} = P(\lambda - \lambda_0) + b P(\lambda - \lambda_0/2) + \dots \quad (5)$$

Gl. (3) ist ebenfalls erfüllt, wenn als Absorber Nickelfolien verwendet werden, da bei Verwendung von Cu-K α -Strahlung $D_A(\lambda_0) \approx D_A(\lambda_0/2)$ gilt. Der Nachteil dieser von KRATKY² und LUZZATI³ verwendeten Methode ist nach KRATKY² die Verlängerung der Registrierzeiten um den Faktor sieben gegenüber der Verwendung eines Proportionalzählrohrs mit anschließender Impulshöhendiskriminierung als Monochromator. Letzteres Verfahren ist für Absolutmessungen der RÖNTGEN-Kleinwinkelstreuung von WEINBERG⁸ eingesetzt worden. Allerdings muß die Röhrenspannung so weit erniedrigt werden, daß die durch den Effekt der Restspitze bestehende Empfindlichkeit des Zählrohrs für kurzzeitige Strahlung nicht störend in Erscheinung tritt. Auf einen weiteren Nachteil dieser Methode weist KRATKY² hin,

⁹ W. PARRISH u. T. R. KOHLER, Rev. Sci. Instr. **27**, 795 [1956].

¹⁰ R. HOSEMAN u. S. BAGCHI, Z. Phys. **135**, 50 [1953].

nämlich auf die Notwendigkeit der Berücksichtigung der Impulse, die nicht durch das Diskriminatorfenster kommen, bei der Totzeitkorrektur. Die Zahl dieser Impulse kann, wie Abb. 1 zeigt, sehr groß sein.

3. Monochromatisierung durch Totalreflexion

Von einem von uns wurde eine Methode beschrieben^{11, 12}, durch Totalreflexion an einem Glasblock die Strahlung für die Messung der RÖNTGEN-Kleinwinkelstreuung zu monochromatisieren. Es wurde ein Verfahren angegeben, die Monochromatorfunktion eines derartigen Spiegels zu berechnen¹². Im folgenden soll überprüft werden, ob die dabei erzielte Monochromasie ausreicht, um Absolutmessungen der RÖNTGEN-Kleinwinkelstreuung durch Schwächung des Primärstrahls mit Absorptionsfiltern durchzuführen, d. h. ob neben Gl. (2) auch Gl. (3) erfüllt ist.

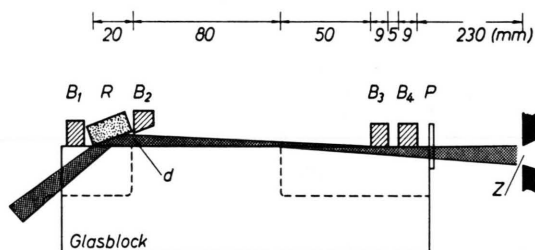


Abb. 2. Aufbau der Röntgen-Kleinwinkelkamera. B_1 – B_4 : Blenden, R: totalreflektierender Glasblock, P: Präparat, d: Eintrittsspalt, z: Zählspalt.

Abb. 2 zeigt die experimentelle Anordnung. Es wurde der Grundkörper einer von EINS und UNANGST¹³ konstruierten Kleinwinkelkamera vom KRATKY-Typ verwendet. Der Glaskörper als Blenden-träger hatte röhrenseitig einen zusätzlichen Einschnitt, um den als Totalreflektor verwendeten Glasblock anbringen zu können. Die Verwendung von zwei Endmaßen als Brücke geht auf einen Vorschlag von UNANGST¹⁴ zurück und bewirkt eine Reduzierung der Störstrahlung in der Registrierebene. Das röhrenseitige Endmaß ist „etwas fester“ aufgesprengt.

Abb. 3 zeigt die für den Reflektor berechnete Monochromatorfunktion. Dabei wurde für das Reflexionsvermögen $R(\lambda, \theta)$ nicht die Annahme (5) in der Arbeit¹² benutzt, sondern gemessene Reflexionskurven der verwendeten Glassorte BK 7 zugrunde gelegt. Dies ist für die Abschätzung der Ver-

wendbarkeit für Absolutmessungen notwendig, da durch Gl. (5) der Arbeit¹² zu kleine Werte für die Monochromatorfunktion für kurze Wellenlängen erhalten werden. Zum Vergleich sind ferner von CHEIKER und SEWIN⁴ übernommene Monochromatorfunktionen von einem mit Xenon gefüllten Proportional-Zählrohr und von einem NaJ(Tl)-Szintillator mit SEV jeweils in Verbindung mit nachfolgender Impulshöhendiskriminierung eingezeichnet. Ferner sind die Monochromatorfunktionen für ein $7\ \mu\text{m}$ und ein $21\ \mu\text{m}$ dickes Ni-Filter angegeben. Bei kombiniertem Einsatz sind die entsprechenden Monochromatorfunktionen miteinander zu multiplizieren, um die Monochromatorfunktion der gesamten Anordnung zu erhalten.

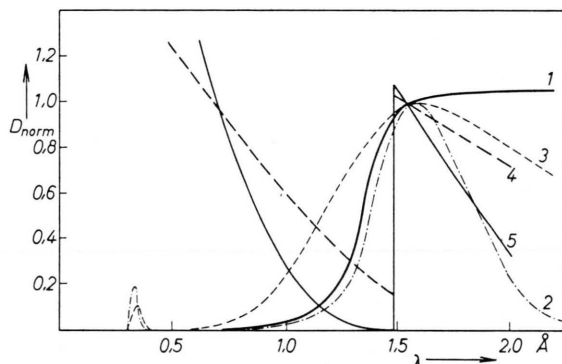


Abb. 3. Normierte Monochromatorfunktionen. 1 totalreflektierender Glasblock, 2 Xe-Proportionalzählrohr mit Impulshöhendiskriminierung⁴, 3 NaJ(Tl)-Szintillationszählrohr mit Impulshöhendiskriminierung⁴, 4 $7\ \mu\text{m}$ -Ni-Filter, 5 $21\ \mu\text{m}$ -Ni-Filter.

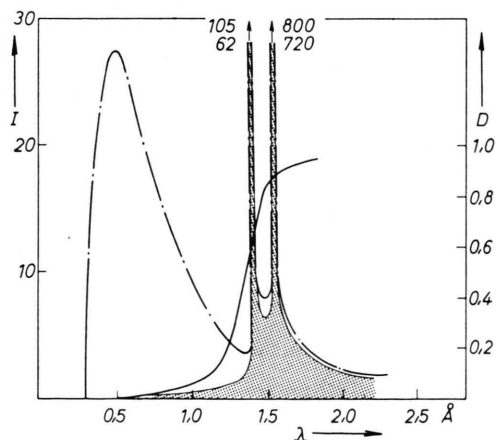


Abb. 4. Beeinflussung der spektralen Energieverteilung durch einen totalreflektierenden Glasblock. Monochromatorfunktion (—), spektrale Energieverteilung vor dem Spiegel (---), nach dem Spiegel (grau).

¹¹ G. DAMASCHUN, Naturwiss. **51**, 378 [1964].

¹² G. DAMASCHUN, Z. Exp. Techn. Phys. **13**, 224 [1965].

¹³ S. EINS u. D. UNANGST, Z. Naturforsch. **17 a**, 198 [1962].

¹⁴ D. UNANGST, persönliche Mitteilung.

Die Abb. 4 bis 6 zeigen die spektrale Energieverteilung in der Registrierebene der Kleinwinkelkamera bei Verwendung des Reflektors, des Reflektors in Verbindung mit einem $7\text{ }\mu\text{m}$ dicken Ni-Filter und des Reflektors in Kombination mit einem $21\text{ }\mu\text{m}$ Ni-Filter.

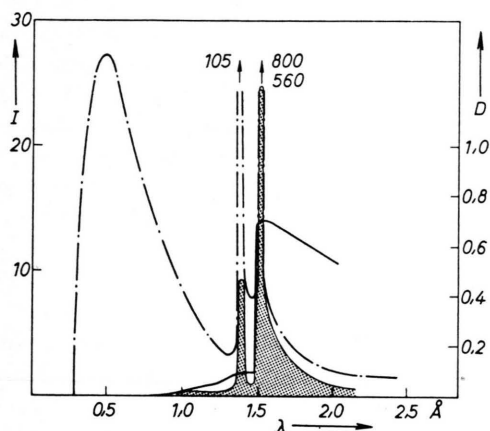


Abb. 5. Beeinflussung der spektralen Energieverteilung durch einen totalreflektierenden Glasblock und ein $7\text{ }\mu\text{m}$ -Ni-Filter.

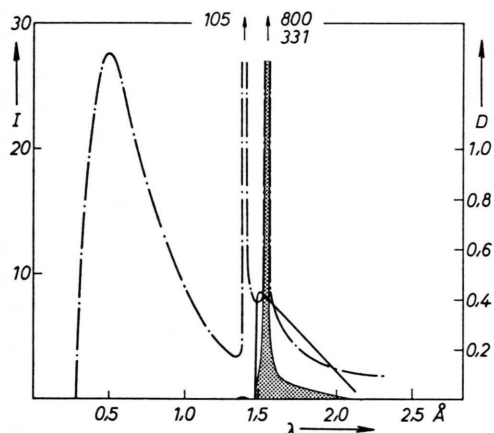


Abb. 6. Beeinflussung der spektralen Energieverteilung durch einen totalreflektierenden Glasblock und ein $21\text{ }\mu\text{m}$ -Ni-Filter.

4. Experimentelle Prüfung der Monochromasie

Die an einem Glasblock totalreflektierte Strahlung wurde von REICHMANN¹⁵ mit einem Analysatorkristall spektral zerlegt, dabei wurden die in den Abb. 4 und 5 gezeigten Verteilungen bestätigt. Dieses Verfahren ist nicht sehr empfindlich für den Nachweis geringer Anteile kurzwelliger Strahlung und kann nicht in Verbindung mit Absorptionsfiltern

angewandt werden. Aus diesem Grund wurde die Monochromasie noch mit anderen Methoden überprüft.

Mit dem Filterdifferenzverfahren kann der Quotient

$$M = \frac{\text{Wirkung der Eigenstrahlung}}{\text{Wirkung der Gesamtstrahlung}}$$

gemessen werden. Da nur der kurzwellige Anteil des Spektrums von Interesse war, wurden als Differenzfilter $6,15\text{ }\mu\text{m}$ dicke Ni-Folie und $180,7\text{ }\mu\text{m}$ dicke Al-Folie verwendet. Die Folien wurden experimentell auf gleiche Absorption für die Cu-K β -Strahlung abgestimmt. Dann gilt

$$M = a(I_{\text{Ni}} - I_{\text{Al}})/I_0.$$

I_{Ni} ist die Impulsrate bzw. die Schwärzung hinter dem Ni-Filter, I_{Al} und I_0 sind die entsprechenden Größen der Al-gefilterten und der ungefilterten Strahlung, a ist eine Proportionalitätskonstante, die mit kristall-monochromatisierter Cu-K α -Strahlung ermittelt wurde. Die gemessenen Werte für photographische Registrierung mit dem RÖNTGEN-Film ORWO-RF 44 und für Registrierung mit einem GEIGER-MÜLLER-Zählrohr vom Typ VAZ 330 (VEB Vakutronik Dresden) zeigt Tab. 1.

Art der Monochromatisierung	M (RÖNTGEN-Film)	M (Zählrohr)
ohne Reflektor	0,50	0,40
mit Reflektor	0,74	0,60
Reflektor + $7\text{ }\mu\text{m}$ Nickel	0,86	0,78
Reflektor + $21\text{ }\mu\text{m}$ Nickel	0,98	0,95
Reflektor + $230\text{ }\mu\text{m}$ Nickel	1,00	0,95
Genauigkeit	$\pm 0,04$	$\pm 0,08$

Tab. 1.

Eine weitere Prüfmethode für die Monochromasie, die auch von WEINBERG⁸ angewandt wurde, beruht auf der Messung des Absorptionskoeffizienten μ . Diese Methode ist recht empfindlich für den Nachweis geringer kurzwelliger Anteile im Spektrum, da μ der dritten Potenz der Wellenlänge proportional ist.

Bei der Auftragung von $\log(I/I_0)$ gegen die Dicke d der benutzten Al-Folien muß sich bei monochromatischer Strahlung eine Gerade

$$\log(I/I_0) = -\mu d$$

ergeben. Ist die Strahlung dagegen nicht monochromatisch, so ergibt sich durch Verschiebung des spek-

¹⁵ A. REICHMANN, Diplomarbeit, Jena 1964.

tralen Schwerpunktes eine Abhängigkeit des gemessenen Absorptionskoeffizienten $\mu(d)$ von der Absorberdicke d .

Die Abb. 7 und 8 zeigen die erhaltenen Ergebnisse für nichtreflektierte Strahlung und für totalreflektierte Strahlung jeweils in Kombination mit verschiedenen Nickelfiltern. Im Falle der totalreflek-

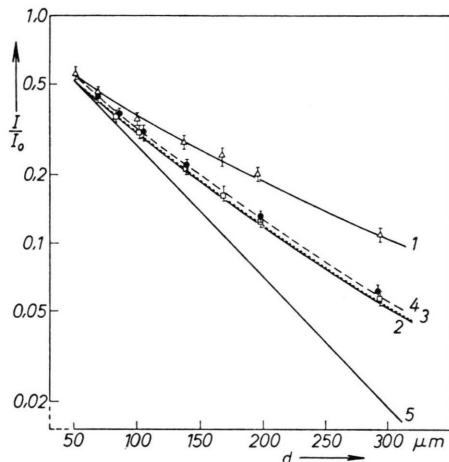


Abb. 7. I/I_0 in Abhängigkeit von der Filterdicke von Aluminiumfiltern bei nicht totalreflektierter Strahlung. 1 ohne Ni-Filter, 2 mit 7 μm -Ni-Filter, 3 mit 21 μm -Ni-Filter, 4 mit 60 μm -Ni-Filter, 5 theoretischer Verlauf für monochromatische Strahlung ($\lambda_0 = 1,54 \text{ \AA}$).

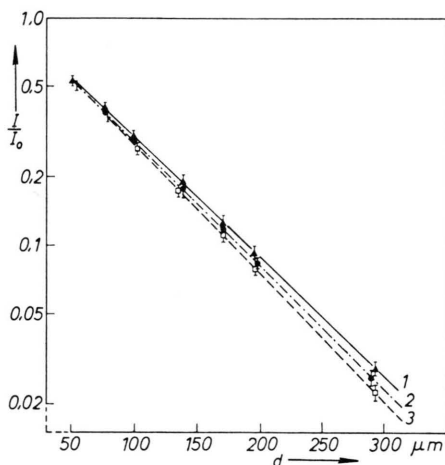


Abb. 8. I/I_0 in Abhängigkeit von der Filterdicke von Aluminiumfiltern bei totalreflektierter Strahlung. 1 ohne Ni-Filter, 2 mit 7 μm -Ni-Filter, 3 mit 21 μm -Ni-Filter (3 entspricht dem theoretischen Verlauf für eine monochromatische Strahlung mit $\lambda_0 = 1,54 \text{ \AA}$).

tierten Strahlung ändert sich die Steigung der Geraden bei Verwendung von Nickelfiltern mit einer Dicke bis zu 290 μm nicht und entspricht dem be-

rechneten Verlauf für eine Wellenlänge von 1,54 \AA . Beim Einschalten von 780 μm starken Al-Filtern ergeben sich signifikante Abweichungen von der berechneten Neigung durch die Verschiebung des spektralen Schwerpunktes zu kürzeren Wellenlängen. Zur Schwächung des Primärstrahls müssen also Ni-Filter verwendet werden.

Eine weitere Prüfung erfolgte durch die Messung der Spannungsabhängigkeit des mittleren Absorptionskoeffizienten von 160 μm dicken Al-Folien. Bei totalreflektierter Strahlung in Kombination mit 21 μm Ni-Filterung war im Gegensatz zu nicht reflektierter Strahlung eine Abhängigkeit des Absorptionskoeffizienten von der Anodenspannung der RÖNTGEN-Röhre im Bereich zwischen 15 kV und 40 kV außerhalb der Fehlergrenzen nicht feststellbar.

Aus den mitgeteilten Ergebnissen ist zu folgern, daß bei totalreflektierter Strahlung die für Absolutmessungen bei RÖNTGEN-Kleinwinkelstreuung notwendige Schwächung des Primärstrahls mit Absorptionsfolien aus Nickelblech vorgenommen werden kann. Bei einer Bestimmung der Filterdicken auf $\pm 0,5 \mu\text{m}$ ist es möglich, die Strahlungsleistung im Primärstrahl mit einer Genauigkeit von $\pm 2\%$ zu bestimmen. Zum Nachweis der RÖNTGEN-Strahlung können alle üblichen Empfänger, einschließlich des GEIGER-MÜLLER-Zählrohrs, eingesetzt werden.

5. Blindstreukurven

In den Abb. 9 und 10 sind die Blindstreukurven der verwendeten Kleinwinkelkamera ohne Benutzung eines Vakuumkessels dargestellt. Die Eintrittsspalt-

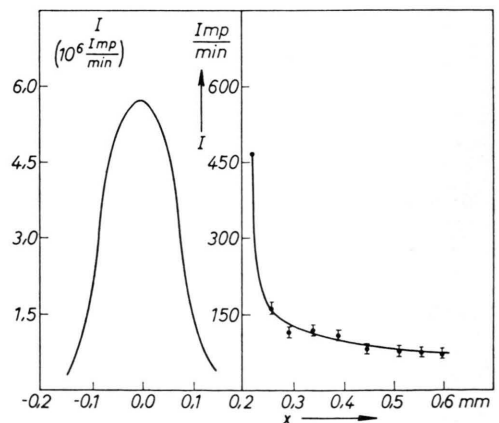


Abb. 9. Blindstreukurve und Primärstrahlprofil der RÖNTGEN-Kleinwinkel-Kamera bei einer Eintrittsspaltweite von $d = 0,06 \text{ mm}$.

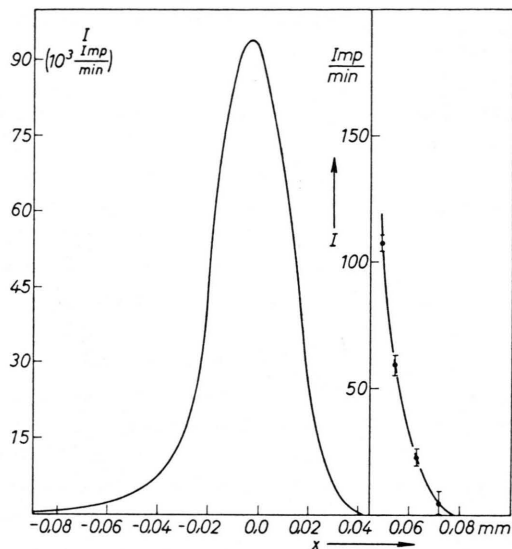


Abb. 10. Blindstreukurve und Primärstrahlprofil der RÖNTGEN-Kleinwinkel-Kamera bei einer Eintrittsspaltweite von $d = 8 \mu\text{m}$.

weiten betrugen $d_1 = 0,06 \text{ mm}$ und $d_2 = 8 \mu\text{m}$, die Zählrohrspaltweiten $z_1 = 0,15 \text{ mm}$ und $z_2 = 0,03 \text{ mm}$. Die Impulsraten im Primärstrahl bei geöffnetem Zählrohrspalt betrugen $7,4 \cdot 10^6 \text{ Imp./min}$ und $1,9 \cdot 10^5 \text{ Imp./min}$. Bei beiden Messungen wurde der in Abb. 2 dargestellte Reflektor eingesetzt. Die Verwendung eines kürzeren Reflektors im zweiten Fall bringt keine Verbesserung der Monochromasie, da für kleine Divergenzen des Primärstrahls der Verlauf der Monochromatorfunktion nur durch den Verlauf des Reflexionskoeffizienten des Reflektormaterials bestimmt ist. Den Kurven kann entnommen werden, welche minimale Streukraft mit der Kamera noch nachgewiesen werden kann.

Unser besonderer Dank gilt unserem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. W. SCHÜTZ, für das Interesse und die Förderung, die er der Arbeit entgegengebracht hat. Herrn Dr. D. UNANGST danken wir für Diskussionen und für seine Hinweise beim Aufbau der Kleinwinkelkamera.

Isotope Effect at the Transition Point Studied by Zone Refining of Solid Lithium Sulfate

ARNOLD LUNDÉN, ERIK SVANTESSON and HENRY SVENSSON

Department of Physics, Chalmers Institute of Technology, Göteborg

(Z. Naturforschg. **20 a**, 1279—1282 [1965]; received 15 July 1965)

The technique of zone refining has been applied at the transition point between α - and β - Li_2SO_4 . The light lithium isotope is enriched in the direction of zone travel. The equilibrium distribution coefficient, k_0 , is 0.996 for the two isotopic lithium sulfates. It is estimated that the transition point of $^6\text{Li}_2\text{SO}_4$ is about 0.7°C lower than that of $^7\text{Li}_2\text{SO}_4$.

Zone melting has in a few years developed into a common method of purification of solids, and has for many applications proved to be superior to other separation methods¹. The basic conditions for zone refining are that the equilibrium distribution coefficient, k_0 , differs from unity, and that the effective diffusion coefficient, D , differs considerably between the two phases. In principle, the technique should be applicable also at the transition between two solid phases if these two requirements are fulfilled¹. However, as a rule the change in diffusion coefficient

at a solid-solid transition is moderate and far less than required for zone refining. A further restriction is that the rate of zone travel should be less than D/l , where l is the zone length, which means that, anyhow, the travel rate will be too slow for practical applications in most solids². However, a few salts are known to have high-temperature modifications, where D is of the order of $10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. This is the case for lithium sulfate³, and we have recently demonstrated, that zone refining can be performed

¹ W. G. PFANN, *Zone Melting*, Wiley & Sons, New York 1958.

² For molten zones the travel rate is not restricted by l but by the diffusion layer thickness δ . Since $\delta \ll l$ due to

convection in the melt, higher travel rates are possible in melts than for solid zoning¹.

³ A. LUNDÉN, *Z. Naturforschg.* **17 a**, 142 [1962].