

Das Elektronenmikroskop im Dienste der chemischen Forschung

Von Dr. L. WEGMANN und Dr. H. STUDER

Laboratorien für Elektronenmikroskopie der Firma Trüb, Täuber & Co. AG., Zürich,
und des Chemischen Instituts der Universität Bern

Seit der Entwicklung des Elektronenmikroskopes zum Forschungsinstrument mit dem hundertfach besseren Auflösungsvermögen als das Lichtmikroskop hat es auf allen Gebieten der Naturwissenschaften, die sich mit dem Mikroskopischen beschäftigen müssen, Entdeckungserfolge gezeitigt. Der Zufall wollte es, daß zurzeit gerade die Biologie sich in einem Stadium befindet, in dem die Auswertung des dem neuen Instrument zufallenden Größenbereiches immense Bedeutung erhält, und so ist denn die Sichtbarmachung der Viren und Bakteriophagen zur heute wohl populärsten Leistung des Elektronenmikroskopes geworden, neben der die Würdigung der Arbeiten aus anderen Gebieten oft in den Hintergrund tritt. Man darf jedoch nicht vergessen, daß gerade die ersten Forschungen mit dem neuen Instrument auf dem Gebiete der Chemie lagen, indem die Welt der mikroskopischen Kristallformen die Objekte lieferte, welche den enormen Gewinn an Auflösungsvermögen gegenüber dem Lichtmikroskop effektiv zutage treten ließen. Aber auch die neuesten Forschungen auf allen Gebieten treten mehr und mehr in den Bereich der Chemie ein, wenn man sich vor Augen hält, wie stark in dieser Welt der kleinsten Körper Chemie, Physik und Biologie ineinander übergreifen. Ein typisches Beispiel ist die im Elektronenmikroskop sichtbar gemachte Umwandlung der Viren in Molekülkristalle, und ebenso sprechend ist die Tatsache, daß das Team-Work von Physikern, Chemikern und Biologen für Forschungen in diesem Gebiet zur erfolgreichsten Arbeitsmethode geworden ist. Aber auch auf rein chemischem Gebiet ist das Elektronenmikroskop zu einem vielverwendeten Forschungsmittel geworden, und die Zahl der Arbeiten, welche sich auf elektronenmikroskopische Aufnahmen stützen, ist heute schon sehr groß. Wenn man dazu berücksichtigt, daß von den Arbeiten in der chemischen Industrie, deren Laboratorien eine bedeutende Zahl von Elektronenmikroskopen in Betrieb haben, nur der kleinste Teil zur Veröffentlichung gelangt, so darf man füglich behaupten, daß dieses Instrument heute schon ein für die Chemie sehr wichtiges Forschungsmittel ist.

Soll jedoch der Chemiker in die Lage versetzt werden, eine Entscheidung darüber zu treffen, welche Probleme eine Heranziehung des Elektronenmikroskopes wünschenswert erscheinen lassen, so muß er sich vorerst ein Bild machen können von den Möglichkeiten, die das Instrument bietet, von seinen Leistungen, aber auch von seinen Gren-

zen. Es wird deshalb nicht überflüssig sein, wenn wir in kurzen Worten zuerst auf das Instrument selbst eingehen.

Das Lichtmikroskop — bis vor kurzem das einzige leistungsfähige Instrument zur Erforschung des Mikrokosmos — findet seine natürliche Grenze der Abbildungsmöglichkeit dort, wo der abzubildende

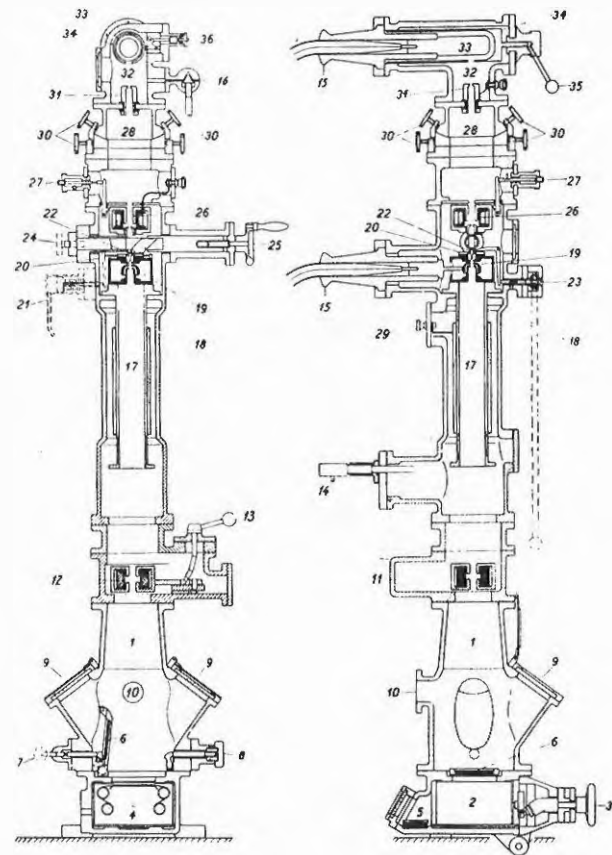


Abb. 1. Schnittzeichnung durch das Elektronenmikroskop der Fa. Trüb, Täuber & Co., Zürich. Kombinierte statisch-magnetische Ausführung

1 Beobachtungskammer, 2 Filmschleuse, 3 Filmtrieb, 4 Rollfilmkassette, 5 Trockengefäß, 6 Leuchtschirm, 7 Leuchtschirmbetätigung, 8 Leuchtschirmarretierung, 9 Beobachtungsfenster, 10 Hochvakuumanschluß, 11 Projektivkammer, 12 Projektiv, 13 Schwenkhebel, 14 Hochvakuummeter, 15 Hochspannungsanschluß, 16 Lufteinlaßventil, 17 Linsentubus, 18 Entmagnetisierungsspule, 19 Objektivlinse, 20 Kreuztisch, 21 Hydraulischer Antrieb, 22 Objektpatrone, 23 Scharfstellung, 24 Objektschleuse, 25 Schleusentrieb, 26 Kondensorlinse, 27 Kondensorenjustierung, 28 Einstellknopf, 29 Anschlußklemmen, 30 Strahljustierung, 31 Anodenblende, 32 Entladungsrohr, 33 Kathode, 34 Anode, 35 Anodenjustierung axial, 36 Anodenjustierung radial

Gegenstand kleiner als die Wellenlänge des abbildenden Lichtstrahles wird und deshalb den Lichtstrahl nicht mehr genügend stört. Diese Grenze der scharfen Abbildung liegt je nach dem verwendeten Licht bei einigen 1000 Å. Wohl lassen sich durch geschickt gewählte Beleuchtung (Ultramikroskop, Dunkelfeld) noch wesentlich kleinere Teilchen sichtbar machen, jedoch kann deren Größe und Form nur auf indirektem Wege bestimmt werden. Die einzige Möglichkeit, solche «submikroskopische» Partikel direkt und wahrheitsgetreu wiederzugeben, liegt in der Verwendung von Wellen mit einer kürzeren Wellenlänge. Die Röntgenstrahlen, welche diese Bedingung erfüllt hätten, erwiesen sich leider aus andern Gründen als wenig geeignet zur Konstruktion

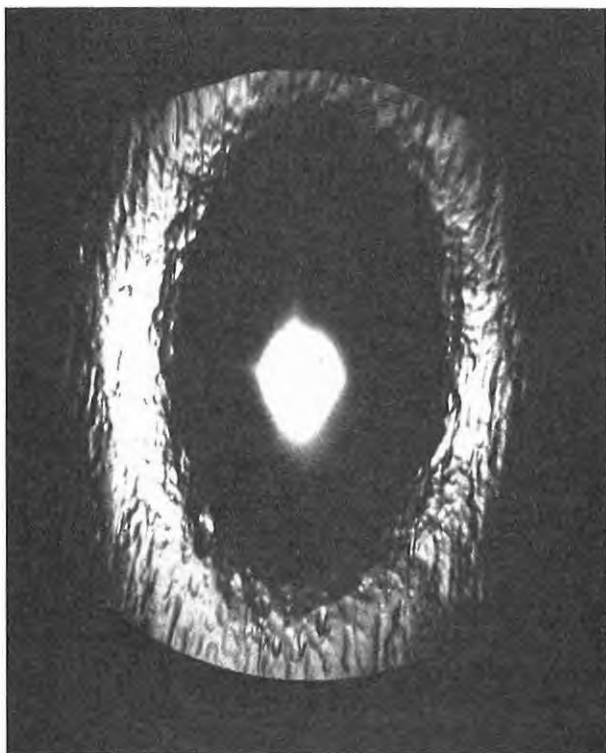


Abb. 2. Emissionsbild der kalten Kathode, 500 \times vergrößert. Um eine punktförmige «Lichtquelle» zu erhalten, wird im Elektronenmikroskop der leuchtende Ring ausgeblendet

eines Mikroskopes, und so bot erst die Entdeckung des Wellencharakters der Materiestrahlen eine neue Chance, tiefer in die Welt des Kleinen einzudringen. Die von der Theorie der Wellenmechanik geforderte und experimentell nachgemessenen Wellenlängen, welche z. B. einem Elektronenstrahl von einigen Zehntausend Volt Beschleunigungsspannung zuzuordnen sind, messen nur noch etwa ein Hunderttausendstel einer Lichtwellenlänge. Es ist deshalb möglich geworden, die Auflösungsgrenze des Lichtmikroskopes weit zu unterbieten, indem als abbildende Strahlen Kathodenstrahlen ge-

wählt werden. Kaum zwei Jahrzehnte sind verflossen, seit das erstmalig auf diese Möglichkeit hingewiesen wurde, und heute steht dem Forscher bereits das serienmäßig hergestellte Instrument zur Verfügung, das ihm zwei ganze Größenordnungen im bisher unsichtbaren Bereiche der submikroskopischen Teilchen erschließt.

Anhand des in Abb. 1 gezeigten Schnittes durch ein Elektronenmikroskop der Fa. Trüb, Täuber & Co. in Zürich soll kurz die Konstruktion eines solchen Instrumentes dargestellt werden. Wir erwähnen dabei nur die für den Chemiker wichtigsten Daten; für alle weiteren Einzelheiten müssen wir auf die früheren Veröffentlichungen verweisen^{1,2,3}. Die Benennungen in der Elektronenoptik halten sich so weit wie möglich an die aus der Lichtoptik bekannten Bezeichnungen; ebenso gleicht der prinzipielle Aufbau und der Strahlengang genau dem des Lichtmikroskopes. *Die Lichtquelle* (Abb. 2): Die Erzeugung des Elektronenstrahles erfordert eine Gleichspannung von etwa 50 000 Volt, die in einem separaten Gerät erzeugt und durch ein spannungssicheres Kabel der Kathode zugeführt wird. In dieser werden durch intensives Ionenbombardement eines Metallzylinders Sekundärelektronen erzeugt⁴, welche gesammelt durch eine feine Anodendüse in den eigentlichen Mikroskopraum treten. Dieser Raum muß hochevakuiert sein, um den Elektronen freie Bahn zu gewähren; diesem Zweck dient eine im Schaltpult eingebaute Vakuumanlage, deren Hochvakuumstufe durch eine Molekularpumpe gebildet wird, die ein von Dämpfen weitgehend freies Vakuum erzeugt. *Die Linsen* bestehen aus starken konzentrischen elektrischen oder magnetischen Feldern, welche die Elektronenstrahlen ablenken und sammeln — sie sind von ähnlicher Präzision wie die Glaslinsen im Lichtmikroskop und entscheiden wie diese über das erreichbare Auflösungsvermögen des Instrumentes. Die Anordnung der Linsen ist normal: zwischen «Lichtquelle» und Objekt die Kondensorlinse, nach dem Objekt das Objektiv und zuletzt das Okular oder Projektiv. Diese letzte Linse ist ausschwenkbar montiert und gestattet so sowohl die Betrachtung des Übersichtsbildes, das das Objektiv in 200facher Vergrößerung liefert, wie auch die Aufnahme von Beugungsdiagrammen ohne Objektwechsel. *Das Objekt* wird durch eine Vakuumschleuse in den Mikroskopraum eingeschleust, durch eine sinnvolle Einrichtung automatisch in den Kreuztisch gesenkt und kann dort durch einen hydraulischen Antrieb in zwei

¹ G. INDUNI, Das schweizerische Elektronenmikroskop, Vjschr. Naturf. Ges. Zürich **XC** (1945).

² R. C. EXTERMANN, Le microscope électronique, Echos sci. techn., ind. April 1948.

³ E. KELLENBERGER, La microscopie électronique, J. Suisse d'Horlogerie et de Bijouterie, Heft 3/4 (1949).

⁴ G. INDUNI, Sur une source d'électrons pour microscopes électroniques, Helv. Physica Acta **XX**, 463 (1947).

Richtungen der Horizontalebene verschoben werden. Eine ähnliche Konstruktion hebt und senkt das Präparat, um die Scharfstellung des Bildes zu ermöglichen. Die Beobachtung des Bildes geschieht auf einem den Röntgenschirmen ähnlichen Leuchtschirm, der durch drei Glasfenster betrachtet werden kann. Zur photographischen Aufnahme werden die Platten unterhalb des Leuchtschirmes in das Vakuum eingeschleust; die Aufnahme geschieht durch einfaches Heben des Leuchtschirmes. Die direkten elektronenoptischen Vergrößerungen, die auf dem Leuchtschirm sichtbar werden, liegen bei den Stufen $200\times$ (ohne Projektiv), $1000\times$, $5000\times$, $10000\times$. Die zur Erkennung aller Details des Bildes erforderliche Nachvergrößerung auf $20\,000\times$ bis $100\,000\times$ wird auf optischem Wege erreicht.

Obwohl das Elektronenmikroskop ein ausgesprochenes Präzisionsinstrument ist, und trotzdem der Aufwand infolge der notwendigen Hochspannung und des Hochvakuums nicht gering ist, bietet die Bedienung des Instrumentes infolge seiner konstruktiven Einfachheit und Durchentwicklung keine besonderen Schwierigkeiten mehr. Wesentlich größere Sorgfalt erfordert die Präparation, ist doch das ganze Präparat auf wenige Quadratmillimeter konzentriert. Als Objektträger dienen dünnste Folien, meist aus Kollodium oder ähnlichen strukturfreien Stoffen, da die Elektronen Schichten von 1000 \AA Dicke schon nicht mehr zu durchdringen vermögen. Die Leistungsfähigkeit des Instrumentes hängt natürlich wie beim Lichtmikroskop von der Art der Präparation ab; es sind deshalb schon eine große Zahl von Präparationsmethoden entwickelt und beschrieben worden. In der folgenden Betrachtung einiger Arbeiten aus dem Gebiete der Chemie beschränken wir uns im wesentlichen auf die Würdigung der mit Hilfe des Elektronenmikroskopes erzielten Resultate; auf die Präparationsart können wir im allgemeinen nicht näher eingehen, doch sollen einige besonders interessante Methoden hervorgehoben werden.

Wir greifen aus der Literatur eine Reihe typischer Arbeiten heraus, ohne dabei einen Anspruch auf Vollständigkeit zu erheben. Umfangreiche Literaturverzeichnisse findet der Leser an anderer Stelle^{5, 6}. Die zur Illustration beigegebenen Abbildungen sind mit verschiedenen Instrumenten der Fa. Trüb, Täuber & Co. aufgenommen worden.

Die erste und offensichtlichste Verwendung des Elektronenmikroskopes auf chemischem Gebiet ist die Bestimmung der Teilchengröße. Der Bereich der Bestimmungsmöglichkeit erstreckt sich dabei vom großen Molekül (ca. 20 \AA)

bis zum Anschluß an die mikroskopischen Größen (einige 1000 \AA). Der ansgedehnte Bereich dieser Möglichkeiten hat denn auch dem Elektronenmikroskop sofort eine starke Verwendung in der Kolloidchemie gesichert, wobei sich zumeist die schon auf anderen Wegen bestimmten Teilchengrößen auf diesem direkten Wege bestätigen ließen^{7, 8, 9}. In manchen Fällen jedoch erwiesen sich die Bestimmungen der Teilchengrößen durch die normalerweise verwendeten indirekten Methoden als sehr einseitig und die ermittelten Resultate als wenig der Wirklichkeit entsprechend, nämlich überall dort, wo es sich herausstellte, daß sich der untersuchte Stoff aus Teilchen sehr verschiedener Größe zusammensetzt. Dann ergeben nämlich sämtliche analytischen Methoden eine mittlere Teilchengröße, die oft nur durch eine ganz kleine Anzahl von Teilchen vertreten ist, oft auch, bei unsymmetrischer Verteilungskurve, weit von der am häufigsten vertretenen Teilchengröße entfernt liegt¹⁰. Dies führt zu der Eigenschaft, die das Elektronenmikroskop von allen anderen Instrumenten und Methoden unterscheidet: es gibt nicht nur die Teilchengröße, sondern auch deren Verteilung direkt an^{11, 12, 13}. Während alle anderen Methoden Durchschnittsresultate für gewisse Eigenschaften liefern, die vielen ähnlichen Teilchen gemeinsam sind, sagt das Elektronenmikroskop im Gegenteil etwas aus über die Unterschiede dieser Teilchen untereinander und über die statistische Verteilung dieser Unterschiede (Abb. 3). Es bedeutet also überall dort eine wertvolle und unerläßliche Ergänzung der analytischen Methoden, wo die Verteilung der Teilchengröße oder der Dispersitätsgrad die wesentlichen Eigenschaften eines Materials bestimmen^{14, 15, 16}. So können sich z. B. zwei Gummiarten mit gleicher durchschnittlicher Teilchengröße

⁷ J. TURKEVICH und J. HILLIER, Electron Microscopy of Colloidal System, Anal. Chem. 21, 475 (1949).

⁸ G. RUESS und F. VOGT, Höchstlamellarer Kohlenstoff aus Graphitoxhydroxyd, Mh. Chem. 78, 222 (1948).

⁹ E. RUSKA, Zur Entwicklung der Übermikroskopie und ihre Beziehung zur Kolloidchemie, Koll.-Z. 107, 2 (1944).

¹⁰ A. M. BORDERS und R. M. PIERSON, Particle Size in Latex, Ind. Eng. Chem. 40, 1473 (1948).

¹¹ B. v. BORRIES und G. A. KAUSCHE, Übermikroskopische Bestimmung der Form und Größenverteilung von Goldkolloiden, Koll.-Z. 90, 132 (1940).

¹² M. v. ARDENNE und D. BEISCHER, Untersuchung von Metalloxydrauchen mit dem Universal-Elektronenmikroskop, Z. Elektrochem. 46, 270 (1940).

¹³ K. HUBER und H. ZBINDEN, Über die Alterung der Vanadinpentoxydsole, Z. anorg. allg. Chem. 258, 188 (1949).

¹⁴ D. G. BRUBAKER, Light and Electron Microscopy of Pigments, Ind. Eng. Chem. (Anal. Ed.) 17, 184 (1945).

¹⁵ J. HILLIER, Analytical Applications of Electron Microscopy, Anal. Chem. 20, 390 (1948).

¹⁶ J. H. L. WATSON und K. KAUFMANN, Electron Microscope Examination of the Microphysical Properties of Polymer Cuprene, J. Appl. Phys. 17, 996 (1946).

⁵ C. MARTON und S. SASS, A Bibliography of Electron Microscopy I, J. Appl. Phys. 14, 522 (1943).

⁶ C. MARTON und S. SASS, A Bibliography of Electron Microscopy II, J. Appl. Phys. 15, 575 (1944).

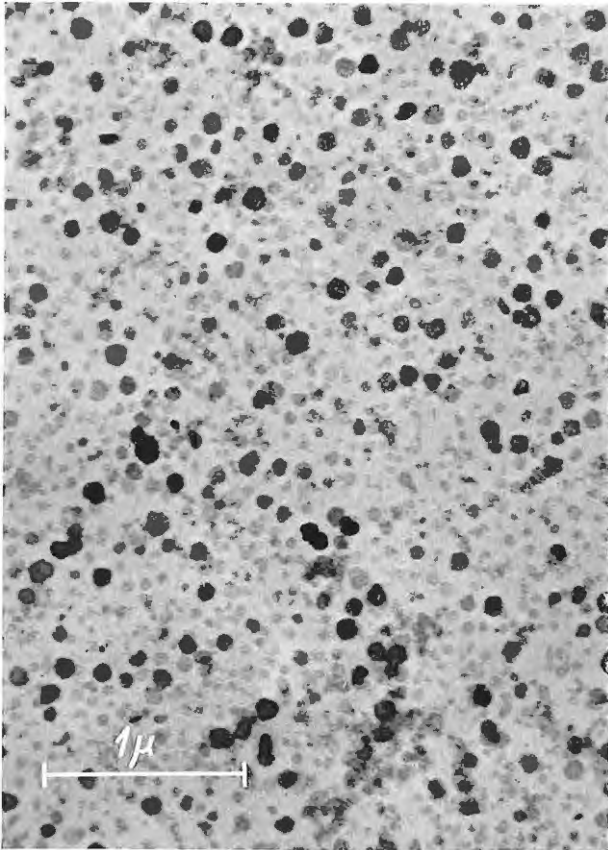


Abb. 3. Nickelhydroxyd-Sol (5 Jahre gealtert)
Vergrößerung 27 000 \times

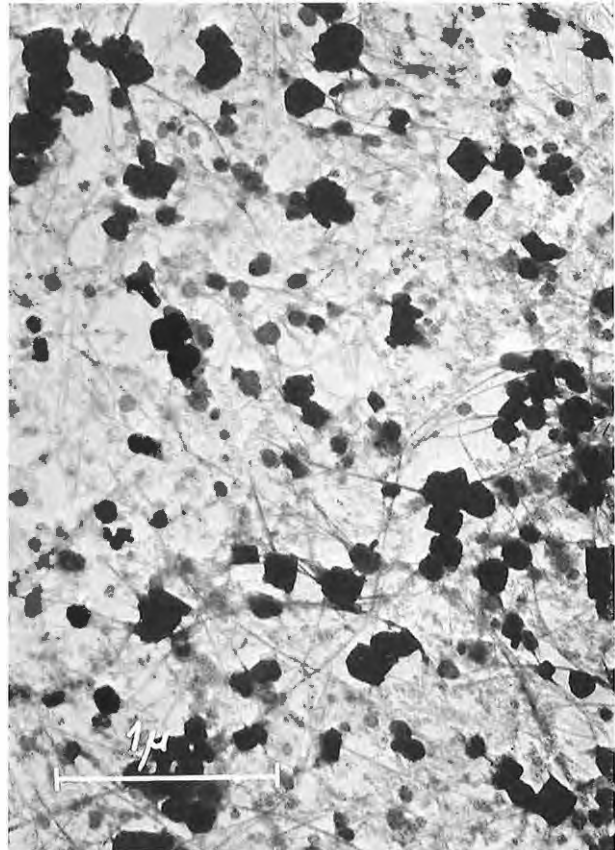


Abb. 4. Mischfällung. Gemisch von Hydroxyden und basischen
Chloriden von Kupfer und Nickel. 30 000 \times

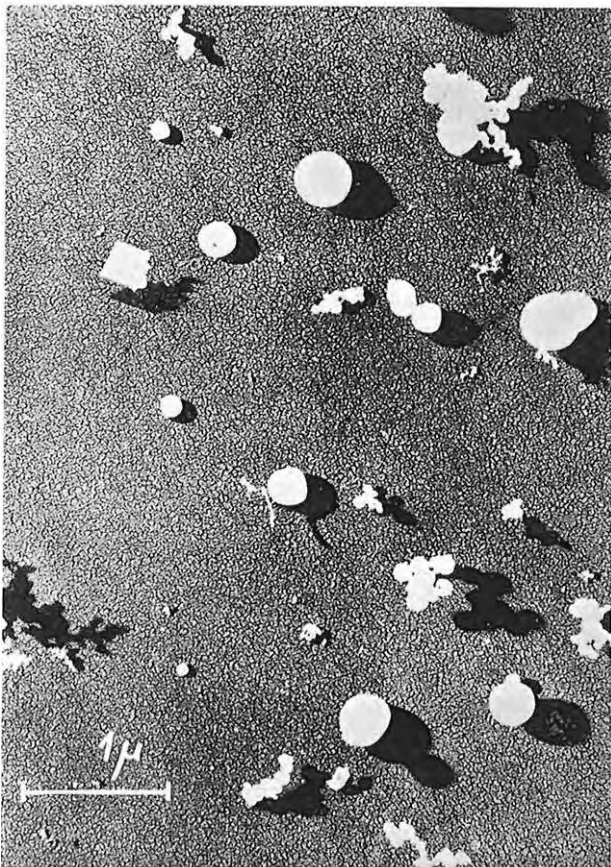


Abb. 5. Wolframranch, goldbeschichtet
20 000 \times

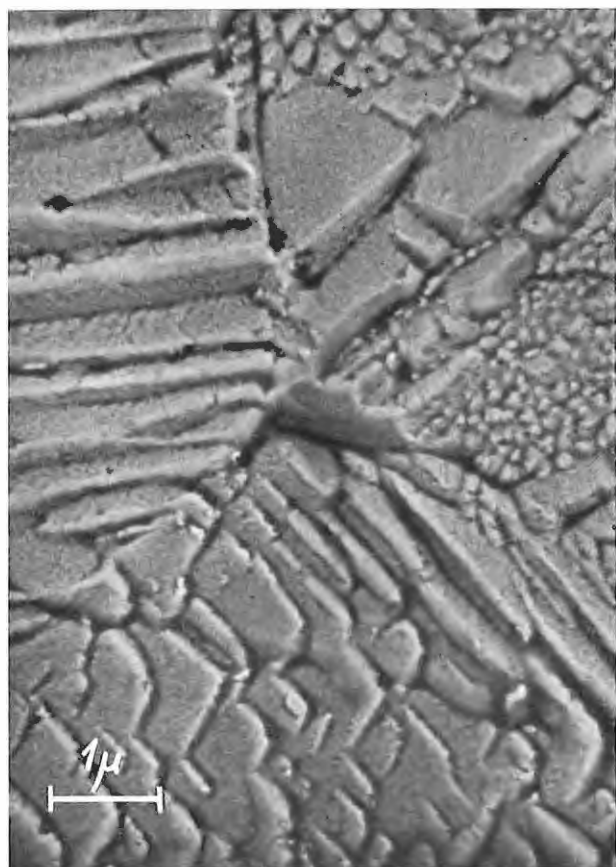


Abb. 6. Geätzte Kupferoberfläche, Oberflächenabdruck
15 000 \times

Die Abbildungen 2 und 3 wurden im Laboratorium für Elektronenmikroskopie der Fa. Trüb, Täuber & Co. aufgenommen; die übrigen Aufnahmen stammen aus demjenigen des Chemischen Institutes der Universität Bern (Abb. 4: Diss. *K. Magel*, Bern 1948; Abb. 6: Diss. *K. Lea*, Bern 1949; Abb. 9: Diss. *A. Tobler*, Bern 1949)

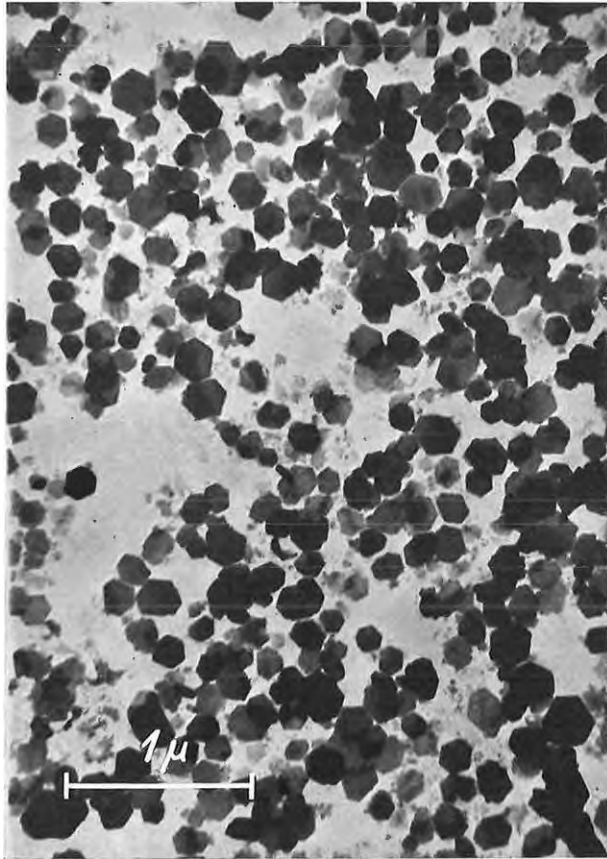


Abb. 7. Rosafarbenes Kobalhydroxyd
25 000 \times

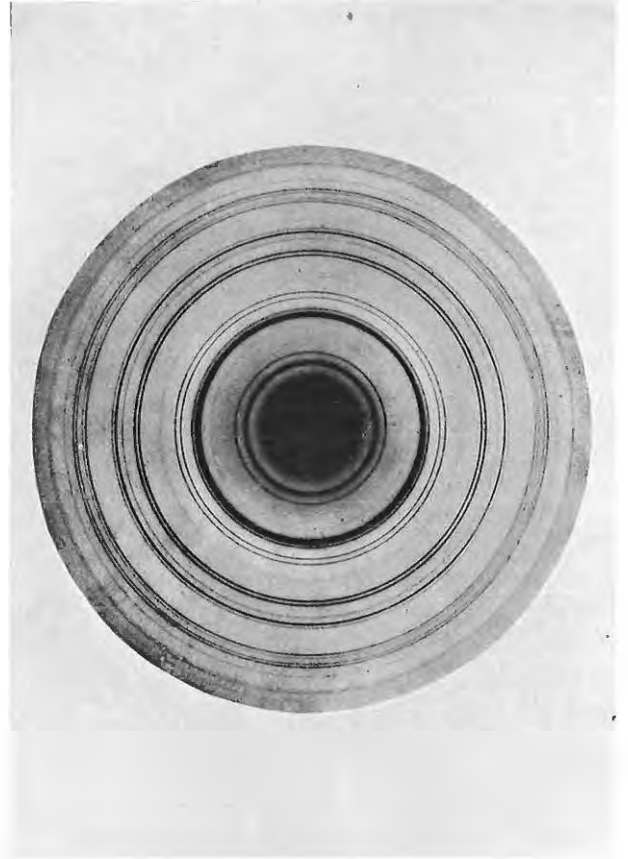


Abb. 8. Elektronenbeugungsdiagramm des Präparates
von Abb. 7

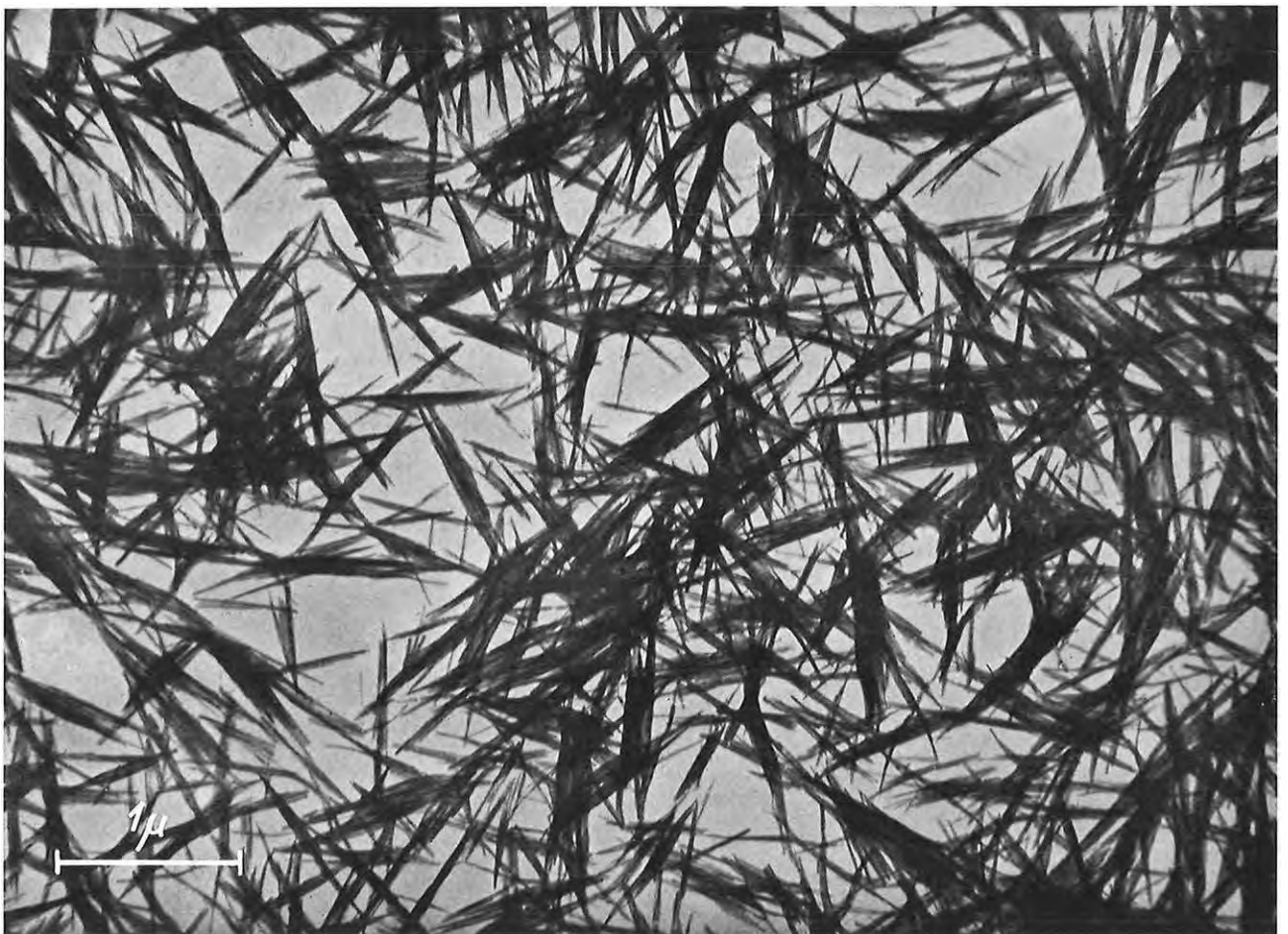


Abb. 9. Kupferhydroxyd, 25 000 \times

wesentlich unterscheiden, wenn die Verteilungskurve einen unterschiedlichen Verlauf hat¹⁷. Die Anwesenheit einer großen Zahl unterdurchschnittlich kleiner Teilchen von der Größe sehr großer Makromoleküle («Mikrogel»), die bei der indirekten Bestimmung der Teilchengröße nicht genügend erfaßt werden können, kann andererseits zu abweichenden Eigenschaften (Löslichkeit, Viskosität, osmotischem Druck) führen, die oft wegen ihrer Unvereinbarkeit mit der ermittelten durchschnittlichen Teilchengröße als Anomalien bezeichnet wurden. Solche Widersprüche zu erklären, ist das eigentliche Arbeitsgebiet des Elektronenmikroskopes^{18, 19}.

Dasselbe gilt für die zweite typische Anwendungsart des Elektronenmikroskopes: die Bestimmung der Gestalt kleiner Teilchen. Während aber bei der Bestimmung der Teilchengrößen nur die Möglichkeit der Bestimmung der Verteilungskurve eigentlich neu ist, ist die Formbestimmung an und für sich schon ein Gebiet, worin das Elektronenmikroskop einzigartige Erfolge aufzuweisen hat. Die indirekten Methoden der Formbestimmung beschränken sich im wesentlichen auf die Aussage, ob ein Teilchen iso- oder anisodimensionale Gestalt hat (Tyndalllicht, Strömungsdoppelbrechung, Linienverbreiterung usw.), während die genaue Ausmessung aller Dimensionen von Teilchen bis hinunter zu einigen 100 Å das ausschließliche Gebiet des Elektronenmikroskopes ist. Von Vorteil ist dabei die Tatsache, daß sich die Bereiche des Licht- und des Elektronenmikroskopes wesentlich überschneiden: ein Vergleich zeigt, daß das Lichtmikroskop die Gestalt von an und für sich noch nicht submikroskopischen Teilchen rasch sehr ungenau wiedergibt, sobald es sich um etwas kompliziertere Formen handelt²⁰. Das wahre Bild mit allen Feinheiten kann erst das Elektronenmikroskop verschaffen. Diese Tatsache spielt eine Rolle in der Pigmentforschung, da gerade die Pigmente in dieses Zwischengebiet fallen^{21, 14, 17}. Die Anwendung der Form- und Größenbestimmung von an und für sich schon submikroskopischen Teilchen sind zahlreich. Eine rasche Analyse erlaubt das Elektronenmikroskop z. B. bei der Untersuchung von Niederschlägen und deren Abhängigkeit von Konzentration, Niederschlagsmethode, Fremdeinflüssen usw.^{22, 23, 24}, bei Misch-

fällungen (Abb. 4)^{25, 26, 27} oder bei der Untersuchung von elektrolytischen Abscheidungen²⁸. Eine außerordentlich wichtige Rolle spielt die Teilchenform bei den Eigenschaften von Zement^{29, 30} und vor allem von Gummi, wo die Unterschiede von Sol und Gel nicht nur in der Größe der Teilchen, sondern ausgeprägt auch in der Teilchenform in Erscheinung treten, wobei die frappante Ähnlichkeit des Gels mit vulkanisiertem Gummi schon zu wichtigen Resultaten geführt hat³¹.

Zum Unterschied von den indirekten Methoden macht das Elektronenmikroskop nicht halt vor der äußeren Gestalt eines Teilchens, sondern es ermöglicht die Erfassung von eventuell vorhandenen inneren Feinstrukturen (Primär- und Sekundärstrukturen³², innere Rekrystallisation³³). Zur genaueren Erfassung solcher Unterformen sind spezielle Methoden der Gestaltermittlung entwickelt worden. Handelt es sich um die genaue Bestimmung der äußeren Form dreidimensionaler Gebilde, so bringt die schräge Bedampfung mit Hilfe eines Schwermetalls unter Vakuum den Erfolg, indem das Metall auf dem Objektträger einen «Schatten» des zu untersuchenden Objektes zeichnet, welcher die dritte Dimension rückwärts bestimmen läßt («Beschattung» [Abb. 5]). Machen sich die Unterformen jedoch nur in der Gestalt der Oberfläche bemerkbar, so kann durch die Abdruckmethode die Oberfläche selbst sichtbar gemacht werden (Abb. 6). Auf ähn-

²² R. B. FISCHER und S. H. SIMONSEN, Metallo-Organic Precipitates in Inorganic Analysis, *Anal. Chem.* **20**, 1107 (1948).

²³ R. B. FISCHER, Electron Micrographs as an Aid in Teaching Gravimetric Analysis, *J. Chem. Educat.* **24**, 484 (1947).

²⁴ W. FEITKNECHT, Die Erforschung der Struktur kolloider Stoffe mit Röntgenstrahlen und mit dem Elektronenmikroskop, *Vjschr. Naturf. Ges. Zürich* **90**, 161 (1945).

²⁵ W. FEITKNECHT und K. MAGET, Die Hydroxychloride des Kupfers, *Helv. Chim. Acta* **32**, 1639 (1949).

²⁶ W. FEITKNECHT und K. MAGET, Mischphasen von Kupfer-Nickelhydroxychloriden, *Helv. Chim. Acta* **32**, 1667 (1949).

²⁷ W. FEITKNECHT und K. MAGET, Über Mischfällungen von Kupfer-Nickelhydroxyd, *Z. anorg. allg. Chem.* **258**, 150 (1949).

²⁸ P. GROSSENBACHER, Zu den Vorgängen an der positiven Bleiakumulatoren-Platte, Diss. Bern 1947.

²⁹ C. M. SLIEPCEVICH, L. GILDART und D. L. KATZ, Crystals from Portland Cement Hydration, *Ind. Eng. Chem.* **35**, 1178 (1943).

³⁰ W. EITEL, Elektronenmikroskopische Zementforschung, *Zement* **31**, 489 (1942).

³¹ C. E. HALL, E. A. und M. HAUSER, Natural and Synthetic Rubber Fibers, *Ind. Eng. Chem.* **36**, 634 (1944).

³² D. BEISCHER und F. KRAUSE, Das Elektronenmikroskop als Hilfsmittel der Kolloidforschung, *Naturwiss.* **25**, 825 (1937).

³³ A. H. M. ANDREASEN, Einige Untersuchungen über die Herstellung von monodispersen Stoffen, *Koll.-Z.* **104**, 181 (1943).

¹⁷ L. H. COHAN und R. SPIELMANN, Inorganic Pigments in Natural and Synthetic Rubber, *Ind. Eng. Chem.* **40**, 2204 (1948).

¹⁸ W. O. BAKER, Microgel, a New Macromolecule, *Ind. Eng. Chem.* **41**, 511 (1949).

¹⁹ G. ROZSA und M. STAUDINGER, Elektronenmikroskopische Untersuchungen an Muskelproteinen, *Makromol. Chem.* **2**, 66 (1948).

²⁰ R. SEELIGER, Punktauflösung und polygonal begrenzte Objekte im Elektronenmikroskop, *Optik* **3**, 315 (1948).

²¹ F. A. HAMM und E. V. NORMANN, Transformations in Organic Pigments, *J. Appl. Phys.* **19**, 1097 (1948).

liche Weise sind z. B. die Molekülkristalle von Viren abgebildet worden³⁴.

Die Oberflächenuntersuchung ist überhaupt ein wichtiges Objekt der bisherigen Anwendung der Elektronenmikroskopie. Der größte Teil solcher Untersuchungen findet sich auf dem Gebiet der Metallographie^{35, 36, 37}, der Korrosionsforschung und Schichtenbildung auf Metallen^{38, 39, 40, 41, 42}. Die Abdruckmethode beschränkt sich aber nicht nur auf die Abbildung von Metalloberflächen, sie kann vielmehr überall da angewendet werden, wo am festen Körper Gefüge- und Oberflächenstrukturen erforscht werden sollen. Während z. B. Kunstharze in einfacher Phase im Lichtmikroskop keine Struktur aufweisen, zeigen dieselben Stoffe im Elektronenmikroskop eine typische Oberflächenstruktur, wobei Teilchengrößen von 100 bis 2000 Å auftreten^{43, 44}. Gefärbtes Nylon unter dem Lichtmikroskop zeigt nach Dampfbehandlung unter Druck und erhöhter Temperatur eine strukturlose Aufhellung der Farbe. Das Elektronenmikroskop erst kann den Mechanismus dieses Vorganges aufdecken: Die vor der Behandlung im Inneren der Nylonfäden angelagerten Farbstoffkristalle werden unter dem Einfluß der Behandlung aufgelöst und an der Oberfläche der Fäden wieder abgeschieden, unter Bildung viel größerer und zum Teil neuer Kristallformen. Die Präparation geschah hier so, daß vom Silikatabdruck der Nylonfäden die Fäden selbst chemisch abgelöst wurden, so daß nur der Farbstoff auf dem Abdruck haften blieb und «beschattet» werden konnte⁴⁵.

³⁴ R. W. G. WYKHOFF, *The Electron Microscopy of Macromolecular Crystals*, Acta Cryst. 1, 292 (1948).

³⁵ R. D. HEIDENREICH, *Interpretation of Electron Micrographs of Silica Surface Replicas*, J. Appl. Phys. 14, 312 (1943).

³⁶ R. D. HEIDENREICH und V. G. PECK, *Fine Structure of Metallic Surfaces with the Electron Microscope*, J. Appl. Phys. 14, 23 (1943).

³⁷ C. S. BARRETT, *The Electron Microscope in Metallurgical Research*, J. Appl. Phys. 15, 691 (1944).

³⁸ K. HUBER und B. BIERI, *Orientierte Abscheidung von Oxyden bei der anodischen Oxydation*, Helv. Physica Acta 21, 375 (1948).

³⁹ K. HUBER, *Structure et croissance des pellicules sur l'aluminium et le zinc*, Bull. Soc. Chim. France 1949, D 183.

⁴⁰ K. LEU, *Über den Angriff von Kupfer und Zink in sauren Dämpfen*, Diss. Bern 1949.

⁴¹ E. WYLER, *Zur Chemie der Cadmiumkorrosion in NaCl-Lösungen*, Diss. Bern 1949.

⁴² A. GAUGLER, *Über anodische Deckschichten auf Aluminium*, Diss. Bern 1949.

⁴³ T. G. ROCHOW und F. G. ROWE, *Resinography of some Consolidated Separate Resins*, Anal. Chem. 21, 461 (1949).

⁴⁴ E. F. FULLMANN und R. H. SAVAGE, *Carbon Films Formation and Commutator Brush-Wear as Revealed by the Electron Microscope*, J. Appl. Phys. 19, 654 (1948).

⁴⁵ F. A. HAMM und J. J. COMER, *Replica Studies of Dyed Nylon*, Anal. Chem. 20, 861 (1948).

Eine typische Oberflächenangelegenheit ist die Adsorption, der Gegenstand einer größeren Zahl von elektronenmikroskopischen Arbeiten. Sämtliche Autoren bestätigen auf Grund der Aufnahmen von Adsorbentien die Tatsache, daß ihre hohe aktive und katalytische Leistung wesentlich auf die poröse Struktur zurückzuführen ist⁴⁶. Andererseits zeigten die Aufnahmen, daß Adsorbentien nur selten rein erhalten werden, indem meist schon Oxyde irgendwelcher Schwermetalle in deren Struktur eingebaut sind⁴⁷. Mit Hilfe des Elektronenmikroskopes wurde es auch möglich, die Stellen hoher Aktivität zu lokalisieren⁸ sowie die Wirkung der Nachaktivierung zu erklären⁴⁸.

Die Adsorption von kolloiden Teilchen, welche sich je nach Kristallbau bevorzugt an Kanten oder Flächen ansetzen, kann z. B. zur Analyse eines Gemisches herangezogen werden⁴⁹. Damit ist vorweggenommen, daß das Elektronenmikroskop sich nicht allgemein für die chemische Analyse eignet, daß es jedoch in speziellen Fällen gerade für besonders heikle Mikroanalysen vorzügliche Dienste leisten kann. Gewiß ist die Bestimmung des Unterschiedes verschiedener Teilchen eines der wesentlichsten Anwendungsgebiete des Elektronenmikroskopes, jedoch vor allem in bezug auf Größe und Gestalt, nicht aber in chemisch-struktureller Hinsicht, obwohl die Gestalt kleiner Kriställchen im Elektronenmikroskop oft unzweideutig auf ein bestimmtes Material schließen läßt^{25, 20} (Abb. 7 und 9). Auch der Kontrast eines Stoffes, der mit steigender Ordnungszahl der enthaltenen Elemente monoton zunimmt, läßt wohl eindeutig z. B. schwere und leichte Metalle unterscheiden, ist aber für genauere Unterscheidungen zu wenig empfindlich. So ist denn das chemische Unterscheidungsvermögen des Elektronenmikroskopes für amorphe Stoffe relativ gering. Dies ändert jedoch vollkommen, sobald man in den Bereich der kristallinen Materie gelangt, wo neben der Röntgenbeugung die Elektronenbeugung die eigentliche Analysenmethode ist. Deshalb sind heute die meisten Elektronenmikroskope mit einer Einrichtung für Beugung ausgerüstet, so daß im gegebenen Fall das mikroskopisch beobachtete Präparat sofort durch Diffraktion analysiert werden kann (Abb. 8). Sehr wertvoll ist die Möglichkeit der Diffraktion dann, wenn nach komplizierter Präparation und eventueller nachträglicher Behandlung verifiziert werden soll, daß es sich bei den im Elektronenmikroskop beobach-

⁴⁶ A. RAGOSS, U. HOFMANN und R. HOLST, *Die Graphitierung von Thermax-Ruß*, Koll.-Z. 105, 119 (1943).

⁴⁷ TH. SCHOON und H. KLETTE, *Der Aufbau typischer Adsorbentien*, Naturwiss. 43, 652 (1941).

⁴⁸ G. RUES und W. RUSTON, *Elektronenmikroskopische Untersuchung von Aktivkohlen*, Mh. Chem. 78, 193 (1948).

⁴⁹ P. A. THIESSEN, *Wechselseitige Adsorption von Kolloiden*, Z. Elektrochem. 48, 675 (1942).

teten Teilchen wirklich um den zu untersuchenden Stoff handelt²¹. Das Diffraktionsbild gibt aber noch weitergehenden Aufschluß, indem es gleichzeitig erkennen läßt, welche Dimension den beugenden Teilchen zukommt⁵⁰; der Vergleich mit dem mikroskopischen Bild liefert somit den einwandfreien Beweis für die Identität des Stoffes⁴⁵. Durch eine ähnliche Eigenschaft des Diffraktionsbildes ist gezeigt worden, daß der für die hohe aktive Leistung verantwortliche poröse Aufbau der Adsorbentien letzten Endes auf die unvollkommene Ausbildung der kristallinen Struktur solcher Stoffe zurückzuführen ist⁹.

Es ist hier nicht der Platz, das Wesen und den Anwendungsbereich der Elektronenbeugung zu erörtern — auch bestehen für diese spezielle Apparaturen: die angeführten Beispiele beziehen sich nur auf die Anwendung der Diffraktion im Elektronenmikroskop. Diese Beispiele lassen erkennen, daß das Elektronenmikroskop, auch wenn es nicht allgemein zur Mikroanalyse verwendet werden kann, doch auf verschiedenen Gebieten ausgezeichnete Hilfe dazu leistet. Entsprechend den speziellen Erfordernissen sind auch für chemische Untersuchungen diverse Präparationsmethoden entwickelt worden^{51, 52, 45}, und die Fruchtbarkeit der elektronenmikroskopischen Beobachtung hängt stark davon ab, daß die Vorbereitung den Erfordernissen des Instrumentes Rechnung trägt⁵³. Dabei sind für die Chemie zwei Punkte von besonderem Interesse, welche eine Einschränkung der Anwendungsgebiete bringen:

1. Die Beobachtung der Präparate erfolgt im Vakuum. Es ist dadurch unmöglich, Kristalle in ihrer Mutterlösung zu beobachten; ebenso werden Kristalle mit viel Kristallwasser ausgehöhlt.
2. Durch Absorption von Elektronen erwärmt sich das Präparat während der Beobachtung auf 100 bis 300 °C, was etliche Präparate chemisch verändern wird. Doch auch hier bedeutet die Einschränkung gleichzeitig eine Erweiterung der Möglichkeiten, indem manche Arbeiten sich gerade die Erhitzung oder die Wasserabgabe zunutze machen und so bei richtiger Vorbereitung Umwandlungen direkt am submikroskopischen

Objekt beobachten können, wie z. B. die Rückbildung von Hydroxyden zu Oxyden⁵⁴, das Auskristallisieren eines Gels⁵⁵ oder die Umkristallisierung von metastabilen in stabile Formen, wobei die vor sich gehende Strukturänderung durch Elektronenbeugung ebenfalls laufend verfolgt werden kann²¹.

Während also diese speziellen Bedingungen auch positive Aspekte besitzen, liegt die wesentliche Beschränkung des Elektronenmikroskopes in seinem Auflösungsvermögen, das mit einem günstigsten Wert von 10–20 Å gerade vor der Grenze des Bereiches der anorganischen und der meisten organischen Moleküle haltmacht. Dies muß vom Standpunkte der Chemie aus zweifellos bedauert werden, wenn auch die Gewinne aus der Sichtbarmachung der Moleküle vielleicht nicht so groß wären, wie dies öfter erwartet wird. Denn — die Möglichkeit vorausgesetzt — bei der Abbildung von Molekülen mit nicht sehr großer Atomzahl wird das Bild im wesentlichen durch die Streuung der Elektronen an den Atomkernen verursacht; der ganze Mechanismus der Elektronenbindung wird niemals durch Elektronen abgebildet werden können. Wir befinden uns darum in einem Gebiet, wo nicht in erster Linie die Wellenlänge der Elektronen, sondern deren korpuskulare Größe die beschränkende Rolle spielt. Eine noch größere Distanz trennt uns natürlich von der Abbildung der Atome^{56, 57}.

Weun auch die Hoffnung nicht aufgegeben werden darf, Moleküle und Atome wenigstens unvollständig sichtbar zu machen, so scheint dies doch in absehbarer Zeit nicht möglich zu sein, da gegenwärtig auch die theoretische Grenze des Auflösungsvermögens des Elektronenmikroskopes oberhalb der Größe normaler Moleküle liegt und nur ein ganz neues Prinzip der Elektronenoptik diese Grenzen unterschreiten helfen könnte. Im heutigen Zeitpunkt muß aber darauf hingewiesen werden, daß in dem Bereich, der bis jetzt vom Elektronenmikroskop erschlossen werden kann, die Forschung erst gerade eingesetzt hat und daß die zweifellos sehr umfangreichen Entdeckungen, die in diesem Gebiet noch zu machen sind, durch kein noch so gutes Auflösungsvermögen vorausgenommen werden können.

⁵⁰ J. J. TRILLAT und A. LALVEUF, Etude, par diffraction électronique, de la structure des fumées d'iodure d'argent et de chlorure d'ammonium, *J. Chim. Physique* **46**, 168 (1949).

⁵¹ E. A. GULBRANSEN, R. T. PHELPS und A. LANGER, A Use of the Electron Microscope in Chemical Microscopy, *Ind. Eng. Chem. (Anal. Ed.)* **17**, 646 (1945).

⁵² W. A. LADD, Electron Microscope Studies of Colloidal Carbon in Vulcanized Rubber, *Ind. Eng. Chem. (Anal. Ed.)* **16**, 642 (1944).

⁵³ M. L. FÜLLER, D. G. BRUBAKER und R. W. BERGER, Mounting of Pigments for Electron Microscopy, *J. Appl. Phys.* **15**, 201 (1944).

⁵⁴ O. E. RADCEWSKY, H. D. MÜLLER und W. EITEL, Übermikroskopische Untersuchung der Hydratation des Kalkes, *Zement* **28**, 693 (1939).

⁵⁵ O. E. RADCEWSKY, H. D. MÜLLER und W. EITEL, Übermikroskopische Untersuchung der Erstausscheidung von Calciumkarbonat aus wäßriger Lösung, *Zbl. für Mineral etc. A*, **8** (1940).

⁵⁶ H. BOERSCH, Über die Möglichkeit der Abbildung von Atomen im Elektronenmikroskop; *Mh. Chem.* **76**, 86, 163 (1947).

⁵⁷ B. v. BORRIES, Der Minimalkontrast im übermikroskopischen Bild, *Optik* **4**, 235 (1948).