Per 243

Schenkung
OTTO JAAG

Jahrgang 90 HEFT 3 30. September 1945

VIERTELJAHRSSCHRIFT DER NATURFORSCHENDEN GESELLSCHAFT IN ZÜRICH

unter Mitwirkung von

W. BRUNNER, A. U. DÄNIKER, H. FISCHER, A. FREY-WYSSLING, H. GUTERSOHN
P. KARRER, B. MILT, P. NIGGLI, P. SCHERRER, H. R. SCHINZ
A. SPEISER und FR. STÜSSI

herausgegeben von

HANS STEINER

Leg. Dr. J. Hug
Eidg. Anstalt für Wasserversorgung
Abwasserreinigung u. Gewässerschutz

INHALT

ABHANDLUNGEN: Seite

W. FEITKNECHT. Die Erforschung der Struktur kolloider Stoffe mit Röntgenstrahlen und mit dem Elektronenmikroskop. (Mit 18 Abb. im Text) 161

G. INDUNI. Das Schweizerische Elektronenmikroskop. (Mit 13 Abb. im Text) 181

E. ROTHLIN. Das Blut und seine Funktion für den Transport und die Verteilung von Wirkstoffen. (Mit 4 Abb. im Text) 195

MITTEILUNGEN:

F. RUCH. Zur Schraubenstruktur des Metaphasechromosoms der 1. meiotischen Teilung bei *Tradescantia virginica*. (Mit 2 Abb. im Text) . . 214

Berichtigung zu der Arbeit von H. WANNER 215

ÜBERSICHTSREFERATE: Seite

H. R. SCHINZ. Neues zur Ätiologie und Pathogenese der Krebse. (Mit 22 Abb. im Text) I. Folge 216

NEKROLOGE:

Walter Wyssling (1861—1945) 235

BUCHBESPRECHUNGEN:

BIRKET-SMITH, KAJ: Wir Menschen einst und jetzt. 237

H. v. FICKER und B. DE RUDDER: Föhn und Föhnwirkungen. 238

E. FRAUCHIGER: Seelische Erkrankungen bei Mensch und Tier. . . 239

JEAN GABUS: L'Afrique Aux Trois Visages. 239

M. WALDMEIER: Sonne und Erde . 239

Gleichzeitig mit Heft 3 ist erschienen:

Beiheft Nr. 4: PAUL HUBER: Histophysiologische Untersuchungen am Dickdarmepithel der weissen Maus mit Delphinin. (Alkaloid aus *Delphinium staphisagria*.) 88 Seiten mit 10 Abbildungen im Text und 10 Seiten Anhang mit 20 Mikroaufnahmen.

DRUCK UND VERLAG GEBR. FRETZ AG. ZÜRICH

Vierteljahrsschrift der Naturforschenden Gesellschaft in Zürich

unter Mitwirkung von
W. BRUNNER, A.U. DÄNIKER, H. FISCHER, A. FREY-WYSSLING, H. GUTERSOHN, P. KARRER, B. MILT, P. NIGGLI, P. SCHERRER, H. R. SCHINZ, A. SPEISER und FR. STÜSSI
herausgegeben von
HANS STEINER, ZÜRICH 7
Druck und Verlag: Gebr. Fretz AG., Zürich
Nachdruck auch auszugsweise nur mit Quellenangabe gestattet

Jahrgang 90 HEFT 3 30. September 1945

Abhandlungen

Die Erforschung der Struktur kolloider Stoffe mit Röntgenstrahlen und mit dem Elektronenmikroskop[1]

Von

W. FEITKNECHT (Bern)

(Aus dem Institut für anorganische, analytische und physikalische Chemie der Universität Bern)

(Mit 18 Abbildungen im Text)

I. Einführung

Man bezeichnet einen Stoff als kolloiddispers, wenn er aus Teilchen besteht, die grösser sind als normale Moleküle, deren Form aber mit dem Lichtmikroskop nicht mehr erkannt werden kann. Nach STAUDINGER unterscheidet man Molekülkolloide, bei denen die kleinsten Teilchen aus Makromolekülen bestehen, und Dispersoidkolloide, deren kleinste Teilchen Kriställchen oder amorphe Partikel sein können. Unsere Ausführungen beschränken sich auf Dispersoidkolloide.

Die wichtigsten kolloiden Systeme sind die kolloiden Lösungen oder Sole, die kolloiden Ausscheidungen oder Gele und Koagele und schliesslich die kolloidporösen festen Stoffe, auch kompaktdisperse Stoffe oder Gerüstsubstanzen bezeichnet, die als Katalysatoren oder Adsorptionsmittel eine wichtige Rolle spielen. Obschon gerade bei diesen röntgenographische Untersuchungen viel zur Aufklärung ihrer Natur beigetragen haben, sollen sie im folgenden nicht besprochen werden.

Kolloide Lösungen und kolloide Ausscheidungen können sehr verschiedene Eigenschaften zeigen, die zwischen zwei Extremen liegen. Der eine Extremfall ist charakterisiert durch hohe Viskosität und

[1]) Nach einem Vortrag in der Naturf. Ges. Zürich vom 22. 1. 1945.

deren steiles Ansteigen mit zunehmender Konzentration und das schliessliche Erstarren zu einer zusammenhängenden Gallerte. Ferner zeigen die Lösungen dieser Kolloide im Ultramikroskop meistens kein Aufblitzen der Teilchen. Falls sie sich durch Elektrolyte fällen lassen, bilden sie sehr voluminöse Haufwerke von Gelflocken oder Gelklumpen. Die Ausscheidungen sind also Gele. Solche Kolloide werden auch etwa als hydrophil oder lyophil bezeichnet.

Im andern Extremfall zeigen die Lösungen eine Viskosität, die nur wenig grösser ist als diejenige des Lösungsmittels und mit steigender Konzentration nur langsam und linear zunimmt. Im Ultramikroskop sind im allgemeinen die Teilchen am Aufblitzen zu erkennen. Durch Elektrolyte geflockt entstehen dichte Niederschläge, die als Koagele bezeichnet werden. Solche Kolloide werden auch etwa als hydrophob oder lyophob bezeichnet[2]).

Die Eigenschaften der Kolloide sind in hohem Masse durch die Grösse, Form und Struktur der Teilchen bedingt. Die Form der Teilchen kann zu deren Einteilung benutzt werden. Sind die Teilchen mehr oder weniger gleichaxig, so spricht man von Sphäro- oder Korpuskularkolloiden, sind sie plättchenförmig von Plättchen- oder Lamellarkolloiden und bei fadenförmigen Teilchen von Faden- oder Linearkolloiden.

Bei Solen können die Teilchen aus Einzelkriställchen oder glasigamorphen Partikeln bestehen, oder sie sind Aggregate kleinster Kriställchen, bzw. Zusammenlagerungen kleinster amorpher Teilchen. Es lassen sich dann Sekundär- und Primärteilchen unterscheiden. Hydrophobe Kolloide haben fast ausnahmsweise weitgehend gleichaxige Teilchen, während Kolloide mit faden- und stark plättchenförmigen Teilchen hydrophiles Verhalten zeigen.

Bei kristallinen Kolloiden weisen die Kriställchen häufig Fehlordnungserscheinungen und Gitterstörungen auf, sie besitzen «Störstrukturen». Diese sind von grossem Einfluss auf das chemische Verhalten, auf die Aktivität dieser Stoffe.

Ferner ist die Art der Anordnung der Primär- zu den Sekundärteilchen, die Dichtigkeit der Zusammenlagerung und die Festigkeit der Verknüpfung, die sog. «Sekundärstruktur», von Bedeutung für die Eigenschaften. Falls auch im Solzustand die Aufteilung nur bis zu Sekundärteilchen geht, können, wenn diese sehr locker gebaut sind und viel Flüssigkeit einschliessen, Sphärokolloide mit hydrophilem Charakter auftreten.

Kolloide Stoffe sind thermodynamisch instabil und streben nach einem beständigeren Zustand. Diese als «Alterung» bezeichneten Vorgänge

---

[2]) Die Begriffe «lyophil» und «lyophob» werden nicht von allen Autoren in ganz gleichem Sinn gebraucht, und deshalb ist die Zuordnung der verschiedenen Stoffe zu den beiden Gruppen nicht immer die gleiche. Wir möchten sie vor allem zur Charakterisierung des Bindungsvermögens für das flüssige Dispersionsmittel in der ausgeschiedenen Form verwenden, ohne damit speziellere Vorstellungen über die Art dieser Bindung zu verknüpfen.

können auf einem Übergang in eine stabilere Verbindung oder Modifikation, einer Teilchenvergrösserung, einer Verminderung der Gitterstörungen oder einer Veränderung der Sekundärstruktur beruhen. Die genaue Erforschung dieser Veränderungen in ihrer Abhängigkeit von der chemischen Natur des kolloiden Stoffes und von den äussern physikalisch-chemischen Bedingungen ist eine wichtige Aufgabe der modernen Kolloidchemie. Dabei können einfache Beispiele aus dem Gebiet der anorganischen Chemie als Modelle dienen für das Verständnis der viel komplizierteren Formung kolloider Stoffe im Mineralreich und in der belebten Natur.

Bei der Erforschung der Morphologie kolloider Stoffe leisten schon die älteren kolloidchemischen Methoden, wie Viskosimetrie, optische und strömungsoptische Messungen, u. U. auch die Ultramikroskopie, gute Dienste. In neuerer Zeit ist dieser Teil der Kolloidchemie durch röntgenographische und elektronenmikroskopische Untersuchungen in hohem Masse gefördert worden.

II. Allgemeines über röntgenographische und elektronenmikroskopische Untersuchung kolloider Stoffe

1. Die röntgenographische Methode

Auf die Grundlagen der röntgenographischen Untersuchung von kristallinen Stoffen kann hier nicht eingegangen werden[3]). Es sei nur erwähnt, dass für kolloide Stoffe fast ausschliesslich die Methode von DEBYE-SCHERRER in Anwendung kommt. Bei dieser wird das getrocknete Kolloid in dünnwandige Kapillaren von Glas oder Acetylcellulose eingefüllt oder auf einen Glasfaden geklebt, konzentrisch in einer runden Kammer befestigt und mit einem parallelen Strahl von monochromatischem Röntgenlicht bestrahlt.

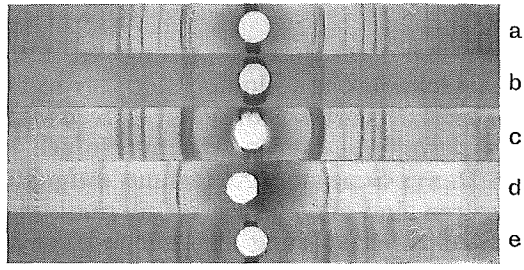

Abb. 1
Röntgendiagramme von
a) Zinkoxyd «Merck, schwer, kristallisiert»,
b) Zinkoxyd, elektrolytisch erzeugter Film,
c) Zinkoxyd, auf nassem Wege hergestellt,
d) kolloides Gold,
e) kolloides Nickelhydroxyd.

Bei kristallisierten Stoffen entsteht auf dem an der Kammerwand anliegenden photographischen Film ein charakteristisches Diagramm von Linien. Je nach der Grösse der Kriställchen zeigen die Linien verschiedenes Aussehen (Abb. 1). Bei überkolloiden Dimensionen erscheinen sie z. T. in Punkte aufgelöst, bei sehr kleinen sind sie verbreitert. Die folgende, einer Arbeit

[3]) Vgl. das demnächst im Verlag Birkhäuser erscheinende Buch von E. BRANDENBERGER «Röntgenographisch-analytische Chemie».

von BEISCHER[4]) entnommene Tabelle gibt den Zusammenhang zwischen Teilchengrösse und Aussehen der DEBYE-SCHERRER-Linien.

Tabelle 1

Kristallgrösse in cm	Grössenordnung	Ausbildung der Interferenzen
$> 10^{-4}$	gross	punktförmig, gekörnt
$10^{-4} - 10^{-5}$	mittel	scharfe Linien
$10^{-5} - 10^{-6}$	klein	verbreiterte Linien
$10^{-6} - 10^{-7}$	sehr klein	stark verbreiterte Linien

Aus der Zusammenstellung folgt, dass kristalline kolloide Stoffe Röntgendiagramme mit mehr oder weniger stark verbreiterten Linien geben. Aus Abb. 1e ist ersichtlich, dass u. U. die Linien bei ein und demselben Präparat sehr verschieden stark verbreitert sein können; es ist dies der Fall, wenn die Kriställchen plättchen- oder stäbchenförmig sind.

Bei Abb. 1b und in geringerem Masse bei Abb. 1c schliesslich nimmt die Intensität der Linien nach aussen rasch ab. Solche Abschwächungen der normalen Intensität von Linien sind immer auf Gitterstörungen zurückzuführen.

Amorphe Stoffe unterscheiden sich von kristallisierten dadurch, dass sie eine von innen nach aussen an Intensität abnehmende Grundschwärzung oder mehrere diffuse Schwärzungszonen aufweisen. Zahl und Lage dieser Zonen sind häufig für einen amorphen Stoff charakteristisch. Abb. 2 gibt drei Beispiele von solchen Diagrammen amorpher Stoffe. Diese amorphen Zonen werden etwas schärfer und intensiver bei Verwendung streng monochromatischer Strahlung.

2. Die allgemeine Bedeutung röntgenographischer Untersuchungen für die Aufklärung der Natur kolloider Stoffe

Nach dem oben Gesagten gelingt es, mit Hilfe einer Röntgenaufnahme zu entscheiden, ob ein kolloider Stoff kristallisiert oder amorph ist.

Bei kristallisierten Stoffen ist es ferner möglich, die Kristallstruktur zu ermitteln. Ist die Struktur einfach, so kann sie u. U. allein auf Grund einer DEBYE-SCHERRER-Aufnahme aufgeklärt werden. Bei komplizierteren Strukturen sind eingehendere Untersuchungen mit grössern Kristallen nötig, eine Strukturaufklärung also nur möglich, wenn der betreffende Stoff auch in gut ausgebildeten, grössern Kristallen erhalten werden kann.

Häufig dienen Röntgenaufnahmen auch einfach der Identifizierung kolloider Stoffe. Es ist dies vor allem von Bedeutung bei der Verfolgung von Alterungserscheinungen. Bei rascher Ausscheidung aus Lösung bilden sich häufig instabile Modifikationen oder Verbindungen, die sich beim Altern in stabilere Kristallarten umwandeln, was vielfach am sichersten röntgenographisch festgestellt werden kann.

[4]) Z. Elektrochem. *44*, 375 (1938).

Neuerdings ist es unter Verwendung der FOURIER-Analyse gelungen, auch den Bau von amorphen Stoffen aufzuklären. Voraussetzung ist, dass die für die Konstitutionsermittlung herangezogenen Röntgendiagramme mit streng monochromatischer Strahlung aufgenommen werden, und ferner müssen die Koordinations- und Abstandsverhältnisse der kristallisierten Formen der entsprechenden Verbindung bekannt sein.

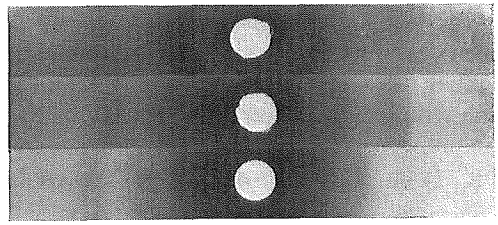

Abb. 2
Röntgendiagramme amorpher Stoffe
a) Zinkhydroxyd,
b) Arsentrisulfid,
c) Aluminiumhydroxyd.

Es ist schon erwähnt worden, dass kristallisierte kolloide Stoffe infolge ihrer überstürzten Bildung häufig Fehlordnungserscheinungen und Gitterstörungen aufweisen, die beim Altern ausheilen können. Diese Gitterstörungen können recht verschiedenartig sein, und da sie sich auf die Röntgeninterferenzen in verschiedener Weise auswirken, lassen sie sich röntgenographisch vielfach auseinanderhalten. Nach FRICKE[5]) lassen sich folgende Gitterstörungen unterscheiden:

1. Dehnungen oder Kontraktionen der Netzebenenabstände; sie äussern sich im Röntgendiagramm in einer geringen Veränderung der Lage der Linien.
2. Unregelmässige Gitterstörungen, Aufrauhungen der Netzebenen; sie äussern sich in einer Abnahme der Intensität der Reflexe höherer Ordnung, d. h. der äusseren Linien (vgl. Abb. 1b u. c).
3. Vorliegen röntgenamorpher Bezirke. Dieses kann bedingt sein durch amorphe Einschlüsse in den Kristallen oder dadurch, dass das Gitter in der Umgebung von Leerstellen oder Fremdatomen sehr stark gestört ist und schliesslich durch das Vorliegen so kleiner kristalliner Teilchen, dass nicht mehr diskrete Interferenzen entstehen. Sie äussern sich so, dass die Röntgendiagramme Linien geringer Intensität neben einer allgemeinen, relat. intensiven Untergrundschwärzung aufweisen.
4. Besondere Gitterstörungen treten bei Stoffen mit Schichtengittern auf.[6]) Es können Strukturen auftreten, bei denen einzelne Schichten parallel, aber gegeneinander verschoben und verdreht und ohne konstanten Abstand zusammengelagert sind. Die Röntgendiagramme zeigen dann nur Prismenreflexe, sog. Kreuzgitterinterferenzen. Beim nächsthöheren Ordnungsgrad sind die Schichten auch noch verschoben und verdreht, haben aber einen konstanten Abstand, neben Prismen treten auf den Röntgendiagrammen auch Basisreflexe auf.

   Bei den sog. «Arnfeltstrukturen» sind ganze Schichtenpakete im Kriställchen verschoben oder verdreht; auf den Röntgendiagrammen treten dann auch Pyramidenreflexe, aber stark verbreitert, auf.

Von besonderer Bedeutung für die Kolloidchemie ist die Ermittlung der Teilchendimensionen aus der Verbreiterung der DEBYE-SCHERRER-Ringe. P. SCHERRER hat als erster nachgewiesen, dass diese Verbreiterung in

[5]) FRICKE, Naturw. *31*, 471 (1943).
[6]) Vgl. FEITKNECHT, Koll. Z. *92*, 257; *93*, 68 (1940).

einem quantitativen Zusammenhang steht mit der Zahl der Netzebenen, an denen die Interferenz der Röntgenstrahlen stattfindet. Er hat als erster eine Formel zur Berechnung der Teilchengrösse bei kubischen Kristallen angegeben. Später haben von LAUE, BRILL und andere auch auf die übrigen Systeme anwendbare Formeln abgeleitet, die es zudem gestatten, bei ungleichachsigen Teilchen die Dimensionen für verschiedene Richtungen zu berechnen, also festzustellen, ob ein Teilchen plättchen- oder nadelförmig ist.

Es ist zu bemerken, dass diese Methode Grössen zwischen 20—1000 Å zu ermitteln gestattet, dass sie aber in der Nähe der oberen Grenze sehr ungenau wird, da eine beträchtliche Veränderung der Grösse die Verbreiterung nur wenig beeinflusst.

3. Die elektronenmikroskopische Methode

Es kann nicht näher auf die Grundlagen des Elektronenmikroskopes eingegangen werden[7]). Es sei nur erwähnt, dass seine Konstruktion auf der Ablenkung von Elektronenstrahlen durch elektromagnetische oder elektrostatische Linsen beruht. Die den Elektronenstrahlen zuzuordnende Wellenlänge ist sehr klein, bei den gebräuchlichen Anregungsspannungen von ungefähr 50 000 Volt etwa 100 000 mal kleiner als diejenige des sichtbaren Lichtes. Es gelingt, nur Linsen mit sehr kleiner Apertur zu konstruieren. Dies bedingt, dass die Tiefenschärfe sehr gross ist, nämlich relativ ungefähr 1000 mal grösser als beim Lichtmikroskop.

Der Kontrast auf den elektronenmikroskopischen Bildern wird durch die unterschiedliche Streuung der Elektronen im durchstrahlten Objekt bedingt. Die Zahl der das Objekt ungestreut verlassenden Elektronen, welche die Helligkeit auf dem Leuchtschirm oder die Schwärzung der photographischen Platte hervorrufen, sinkt mit der Massendicke, d. h. mit dem Produkt aus Dichte und Dicke des durchstrahlten Stoffes. Die Objekte sind so dünn zu halten, dass die Absorption der Elektronen nicht wesentlich ins Gewicht fällt, weil sonst Erwärmung und Aufladung stattfindet.

Zur Untersuchung kolloider Stoffe werden diese im allgemeinen auf eine dünne Trägerfolie aus Zaponlack, seltener auf Aluminiumoxydfilme gebracht. Die Dicke der dünnsten erhaltenen Zaponlackfilme beträgt 100 bis 200 Å. Damit ein Teilchen noch einen Kontrast gibt, muss es eine Massendicke haben, die ungefähr gleich gross derjenigen der Trägerfolie ist.

Die neueren Elektronenmikroskope besitzen ein Auflösungsvermögen von etwa 20 Å. Im allgemeinen werden die Aufnahmen mit einer Vergrösserung von 10—20 000fach hergestellt und häufig noch optisch nachvergrössert. Abb. 3 ist die Aufnahme eines Goldsols mit dem Versuchsinstrument der Firma Trüb, Täuber & Co., Zürich. Abb. 1d gibt das Röntgendiagramm für das gleiche kolloide Gold. Die Goldkriställchen erscheinen als rundliche Teilchen; es ist diese Erscheinung nicht reell, die Abrundung der Ecken ist viel-

[7]) Vgl. hierzu den in der Vierteljahrsschrift ebenfalls veröffentlichten Vortrag von Ing. G. INDUNI, ferner M. VON ARDENNE, Elektronen-Übermikroskopie, Verlag Springer 1940.

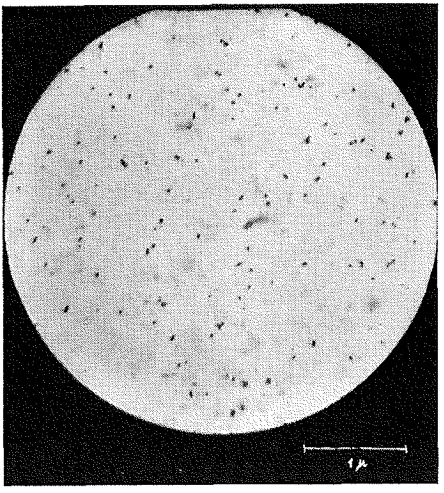

Abb. 3
Elektronenmikroskopische Aufnahme von kolloidem Gold.

mehr auf eine Mangelhaftigkeit des Elektronenmikroskopes zurückzuführen. KAUSCHE und BORRIES[8]) haben gezeigt, dass diese Erscheinung bedingt ist durch das Auflösungsvermögen des Mikroskopes und dass die wahre Form gleichachsiger Teilchen erst festgestellt werden kann, wenn sie mehrere Male grösser sind als das Auflösungsvermögen.

4. Elektronenbeugung

Infolge der Wellennatur der Elektronenstrahlen entstehen, wenn ein paralleler Strahl durch eine sehr dünne Schicht eines feinkristallinen Stoffes hindurchtritt, ähnliche Beugungs- und Interferenzerscheinungen wie bei Röntgenstrahlen. Zur Herstellung von solchen Elektronenbeugungsdiagrammen kann bei geeigneter Konstruktion ebenfalls das Elektronenmikroskop dienen; es sind zu diesem Zweck die Linsen auszuschalten.

Abb. 4 gibt ein Elektronenbeugungsdiagramm von kolloidem Nickelhydroxyd. Das durchstrahlte Präparat hatte ungefähr die gleiche Teilchengrösse wie dasjenige, welches zur Herstellung der Röntgenaufnahme von Abb. 1e benutzt wurde. Ein Vergleich der beiden Diagramme lässt erkennen, dass sie im Prinzip ähnlich sind, aber doch charakteristische Unterschiede aufweisen, indem bei Abb. 4 der Basisreflex fehlt und die Pyramidenreflexe weniger intensiv sind. Es hat dies wohl einen mehr äusserlichen Grund und rührt sehr wahrscheinlich daher, dass die Nickelhydroxydplättchen flach auf der Unterlage aufliegen. Charakteristisch ist aber, dass die Pyramidenreflexe weniger verbreitert sind.

Elektronenbeugungsaufnahmen können von Bedeutung sein zur Identifizierung kleinster Mengen von Stoffen, von denen elektronenmikroskopische Bilder hergestellt wurden. Nach dem gleichen Prinzip wie bei Röntgenstrahlen kann auch eine Teilchengrössenbestimmung vorgenommen werden. Wie schon erwähnt, besteht ein Unterschied darin, dass bei gleicher Teilchengrösse infolge des kleineren Ablenkungswinkels die Linienverbreiterung bei

[8]) Koll. Z. *90*, 132 (1940).

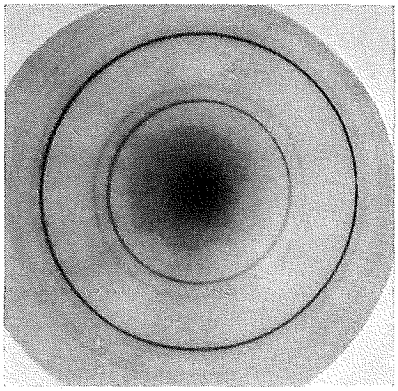

Abb. 4
Elektronenbeugungsbild von kolloidem Nickelhydroxyd.

Elektronenbeugung kleiner ist. Es kann deshalb auch noch bei kleineren Teilchen die Grösse ermittelt werden.

5. Vergleich der Leistungen der verschiedenen Methoden

Die drei erwähnten Methoden leisten für die Ermittlung der Grösse und Form der Teilchen nicht das gleiche. Aus Röntgen- und Elektronenbeugungsaufnahmen lassen sich nur mittlere Dimensionen der Einzelkriställchen berechnen. Das elektronenmikroskopische Bild ergibt die Grösse und Form einer grossen Zahl von Teilchen, woraus sich auch die Verteilungsfunktion der Grösse der Teilchen und hieraus eine mittlere Teilchengrösse bestimmen lässt.

Aus dem elektronenmikroskopischen Bild lässt sich häufig nicht entscheiden, ob die Teilchen Einzelkriställchen oder dichte Aggregationen sind. Diese Entscheidung lässt sich aber durch Kombination der verschiedenen Methoden treffen.

Da das Elektronenmikroskop eine direkte Bestimmung der Teilchengrösse erlaubt, ist es interessant, die Ergebnisse im Falle, dass Einzelkriställchen vorliegen, mit röntgenographisch erhaltenen Werten zu vergleichen. Solche Vergleiche haben bei kolloidem Gold, bei dem die Teilchengrösse nur wenig streut, ein also annähernd monodisperses Kolloid vorliegt, gute Übereinstimmung gezeigt. Liegen aber sehr verschieden grosse Kriställchen vor, ist das Kolloid also stark polydispers, so werden röntgenographisch hauptsächlich die grössern Teilchen erfasst[9]), wie weiter unten an einem Beispiel von kolloidem Nickelhydroxyd gezeigt werden soll.

Im folgenden sollen einige typische Beispiele kolloider Stoffe, die den drei Gruppen, den Sphäro-, den Lamellar- und den Linearkolloiden entnommen sind, besprochen werden. Da sich die eigenen Versuche hauptsächlich auf Lamellarkolloide beziehen, kommen diese am ausführlichsten zur Behandlung.

[9]) Vgl. Ardenne und Beischer, Z. Elektrochem. *46*, 270 (1940).

III. Beispiele von Sphärokolloiden

1. Kolloides Gold

Das kolloide Gold ist das Schulbeispiel für ein hydrophobes Sphärokolloid mit kristallisierten Einzelteilchen. Schon mit Hilfe der ältern Methoden ist es gelungen, für die verschiedenen Goldsole Grösse und Form der Teilchen zu ermitteln. An kolloidem Gold wurde auch zum ersten Male die Teilchengrösse röntgenographisch ermittelt. Bei der Einführung des Elektronenmikroskopes haben die Untersuchungen der Goldsole wiederum eine wichtige Rolle gespielt. Durch diese Untersuchungen wurde einerseits die Leistungsfähigkeit des Elektronenmikroskopes geprüft, andererseits weitere Einzelkenntnisse über die Grössenverteilung und die Kristallform gewonnen. Wir möchten nicht näher auf dieses Beispiel eingehen.

2. Kolloides Arsensulfid

Die Sole von Arsensulfid sind Beispiele für hydrophobe Sphärokolloide mit amorphen Teilchen. Sie zeigen eine sehr kleine Viskosität und im Ultramikroskop sind die Einzelteilchen sichtbar. Diese sind also dicht. Das Röntgendiagramm zeigt drei breite Schwärzungszonen (vgl. Abb. 2b). Ein ähnliches Diagramm gibt auch glasiger Arsenik. Es gibt noch einige weitere Oxyde der allgemeinen Formel A_2O_3, die leicht glasig erstarren, wie B_2O_3. Für diese Gläser wird angenommen, dass sie ein unperiodisches und unsymmetrisches Raumgitter besitzen, bei dem jedes A- durch drei O- an drei weitere A-Atome geknüpft ist, also die Koordinationszahl 3 hat.[10]) Es ist naheliegend anzunehmen, dass beim amorphen Arsensulfid Teilchen von gleichem Bau vorliegen, d. h. bei denen jedes As-Atom durch drei S-Atome mit seinen Nachbarn verbunden ist.

3. Sphärokolloide mit hydrophilem Charakter

Beispiele von Sphärokolloiden mit hydrophilem Charakter bieten die amorphen Hydroxyde drei- und höherwertiger Metalle. In Abb. 2c ist das Röntgendiagramm für amorphes Aluminiumhydroxyd wiedergegeben. Es zeigt mehrere charakteristische diffuse Zonen. Eine FOURIER-Analyse des mit streng monochromatischer Strahlung aufgenommenen Diagramms haben GEILING und GLOCKER[11]) durchgeführt und kommen zu folgendem Bild über den Bau dieser Form des Aluminiumhydroxyds: Dünnste, unregelmässige Schichten, in denen Aluminiumionen von sechs Hydroxylionen koordiniert sind, sind locker zu grössern Aggregaten zusammengelagert. So entstehen Sekundärteilchen mit sehr grosser innerer, stark hydrophiler Oberfläche. Auf weitere Einzelheiten der sehr komplizierten Chemie und Kolloidchemie des Aluminiumhydroxyds kann hier nicht eingegangen werden. In einem späteren Abschnitt wird in der weissen Wolframsäure ein weiteres, hierher gehörendes Beispiel kurz besprochen.

IV. Beispiele von Lamellarkolloiden

1. Allgemeines über das Auftreten lamellardisperser Stoffe

Plättchenförmige Teilchen findet man im allgemeinen bei Stoffen mit Schichtengittern, bzw. Netzstrukturen. Beispiele finden sich häufig im Mineralreich unter den sog. Tonmineralien, die auch als Bodenkolloide eine wichtige Rolle spielen. Als weitere Fälle lamellardisperser Stoffe sind in letzter Zeit die verschiedenen Formen von schwarzem Kohlenstoff und die Derivate von Graphit untersucht worden. Unsere eigenen Versuche beziehen sich hauptsächlich auf die Hydroxyde und Hydroxysalze zweiwertiger Metalle. In der lamellaren Wolframsäure haben wir kürzlich ein Beispiel untersucht, bei dem die plättchenförmige Ausbildung nicht strukturell, sondern durch den Bildungsvorgang bedingt ist.

---

[10]) Vgl. W. NOWACKI, Schweiz. Archiv *4*, Heft 7 (1938).

[11]) Z. Elektrochem. *49*, 269 (1943).

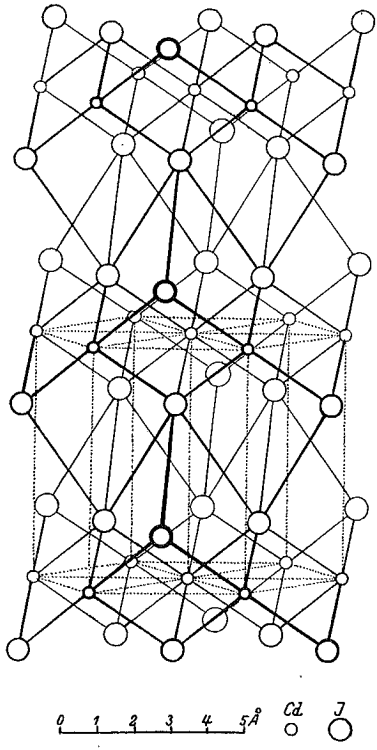

Fig. 70. Cadmiumjodid.

Abb. 5
Struktur der Hydroxyde
$Me(OH)_2$.

2. Kristallgitter von Hydroxyden und Hydroxysalzen zweiwertiger Metalle

Die Hydroxyde einer Reihe zweiwertiger Metalle besitzen ein Schichtengitter, wie es in Abb. 5 schematisch dargestellt ist (C 6-Typ). Die Metallionen sind in Schichten mit dichtester Kugelpackung angeordnet und zu beiden Seiten sind die gleichgebauten Schichten der Hydroxylionen angeordnet. Von diesem Gittertypus leiten sich eine grosse Zahl weiterer Schichtenstrukturen ab, die man bei Doppelhydroxyden und Hydroxysalzen findet.

Bei den Doppelhydroxyden, vor allem solchen zwischen zwei- und dreiwertigen Metallen, sind zwischen die Schichten des zweiwertigen Metalles vom oben erwähnten Bau Schichten eines zweiten, meistens dreiwertigen Metalles eingelagert. Es entstehen so u. U. recht komplizierte Strukturen, wie bei den für die Zementchemie wichtigen Calciumaluminaten[12]), häufig aber einfache, weil die Zwischenschichten ungeordnet sind[13]).

Hydroxysalze mit Schichtengitter können sich auf zwei verschiedene Arten vom C 6-Typ ableiten. Bei der einen ist ein Teil der Hydroxylionen durch andere Anionen ersetzt. Erfolgt dieser Ersatz regelmässig, so können wiederum kompliziertere Strukturen auftreten. In mehreren Fällen wurde festgestellt, dass die Hydroxylionen statistisch ersetzt werden, es resultiert dann die einfache C 6-Struktur. Bei der zweiten Art ist das Bauprinzip das gleiche wie bei den Doppelhydroxyden, d. h. zwischen die Schichten von Hydroxyd sind Schichten von Salz oder Hydroxysalz eingelagert. Auch hier ist das Hydroxysalz der Zwischenschicht häufig ungeordnet, und es tritt des öftern der gleiche Gittertypus auf wie bei Doppelhydroxyden zwei- und dreiwertiger Metalle. Die

[12]) Brandenberger, Schweiz. Min. Petr. Mit. 13, 1933; Schweiz. Arch. 2, 45 (1936).
[13]) Feitknecht, Helv. 25, 555 (1942).

beiden Gitterarten können als «Einfachschichtengitter» bzw. «Doppelschichtengitter» bezeichnet werden.

Die erwähnten Verbindungen werden erhalten, wenn Lösungen der entsprechenden Metallsalze mit Lauge gefällt werden. Bei unvollständiger Fällung treten häufig die Hydroxysalze auf, die bei weiterem Zufügen von Lauge in Hydroxyd übergehen. Die frischen Fällungen sind stets hochdispers und häufig stark fehlgeordnet. Frisch hergestellt, sind diese Niederschläge sehr voluminös, ein Haufwerk lockerer Flocken oder Gelklumpen, die beim Zentrifugieren zu einer Gallerte zusammengepresst werden, sich beim Aufschütteln aber wieder zerteilen lassen. Beim Auswaschen findet häufig Peptisation statt. Sie altern mehr oder weniger rasch, was sich darin äussert, dass sie dichter werden und nicht mehr peptisierbar sind.

Es soll im folgenden Abschnitt an einigen charakteristischen Beispielen die Art der Strukturänderungen beim Übergang von Hydroxysalz in Hydroxyd und beim Altern von Hydroxysalz und Hydroxyd besprochen werden.

3. Struktur gelförmiger Hydroxyde und Hydroxysalze und ihre Veränderung beim Altern

a) Die Fällung von Zinkhydroxyd aus Zinkchloridlösung

Die Strukturänderungen, wie sie im Laufe der Fällung schwerlöslicher Niederschläge auftreten können, sind beim Zinkchlorid besonders ausgeprägt und seien hier deshalb kurz erörtert. Versetzt man verdünnte Zinkchloridlösung mit Lauge, so fällt zuerst Hydroxychlorid aus. Dieses besitzt aber nicht die Struktur der unter den gegebenen Bedingungen stabilen Verbindung und ist auch etwas hydroxydreicher. Wie aus Abb. 6a und b zu ersehen, ist das Röntgendiagramm wesentlich linienärmer, indem sehr viele Pyramiden-

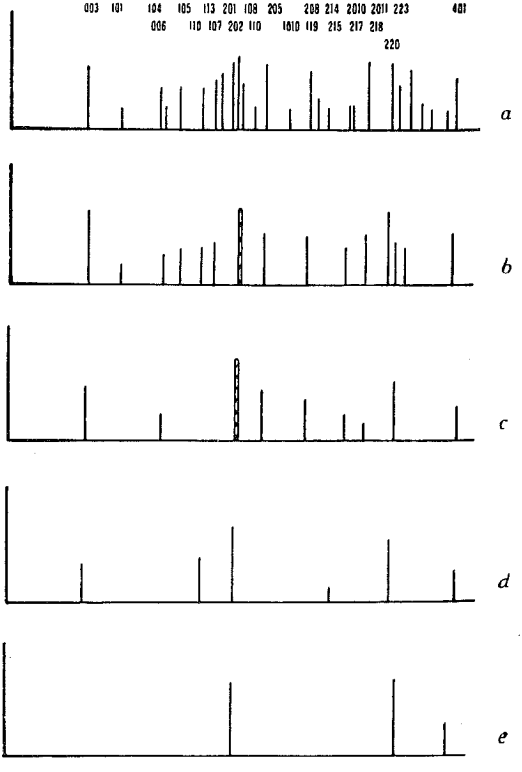

Abb. 6
Röntgendiagramme von
a) Zinkhydroxychlorid II, $ZnCl_2\ 4Zn(OH)_2$,
b) dieselbe Verbindung, frischgefällt,
c) dieselbe Verbindung, mit Lauge teilweise umgesetzt,
d) dieselbe Verbindung, weitgehend mit Lauge umgesetzt,
e) α-$Zn(OH)_2$.

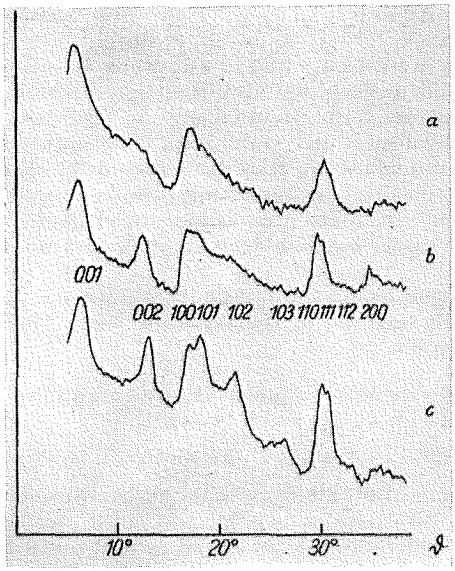

Abb. 7
Photometerkurven der Röntgendiagramme von
a) frischgefälltem Nickelhydroxynitrat,
b) Nickelhydroxynitrat, kurz gealtert,
c) dieselbe Verbindung, gealtert mit «Arnfeltstruktur».

reflexe fehlen. Es kann dies so gedeutet werden, dass wohl die Hydroxydschichten des Doppelschichtengitters streng geordnet sind, nicht aber die Zwischenschichten, die das Chlorid enthalten. Beim weiteren Fällen, d. h. in dem Masse, wie die Zinkchloridkonzentration der Lösung abnimmt, nimmt auch die Zahl der Pyramidenreflexe ab. Es entsteht als instabile Zwischenverbindung eine Struktur, bei der die Hauptschichten konstanten Abstand und feste gegenseitige Lage besitzen, die Zwischenschichten aber ganz ungeordnet sind (Abb. 6c). Bei noch weiterem Laugenzusatz werden die Chlorionen im Gitter allmählich durch Hydroxylionen ausgetauscht, die Pyramidenreflexe verschwinden vollständig, d. h. die Hydroxydschichten haben nur noch konstanten Abstand, sind aber parallel gegeneinander verschoben (Abb. 6d). Bei noch weiterer Verarmung des Gitters an Chlorionen wird auch der Schichtenabstand inkonstant; es treten auf dem Röntgendiagramm nur noch die Prismenreflexe auf, d. h. nur noch Kreuzgitterinterferenzen (Abb. 6e). Bei vollständiger Entfernung der Chlorionen schliesslich verschwindet auch die Ordnung in den Hydroxydschichten und es resultiert das amorphe Zinkhydroxyd, dessen Röntgendiagramm in Abb. 2a wiedergegeben ist.

Ähnliche Erscheinungen, wenn auch nicht immer so ausgeprägt, werden ebenfalls beim Fällen von Lösungen anderer Salze zweiwertiger Metalle beobachtet. Besonders interessant ist, dass die ersten Fällungsprodukte stets fehlgeordnet sind, und für den Fall, dass Doppelschichtengitter auftreten, die Fehlordnung hauptsächlich die Zwischenschichten betrifft. In diesen Fällen erfolgt der Übergang vom Hydroxysalz zu Hydroxyd streng topochemisch durch Ersatz der Fremdanionen durch Hydroxylionen, und dieser Vorgang ist von einer Erhöhung der Fehlordnung begleitet. Es lassen sich so verschiedene Grade von Fehlordnungen leicht herstellen, wie sie auch bei den Tonmineralien auftreten. Besonders charakteristisch ist die Struktur, bei der nur die Hauptschichten geordnet und parallel, aber mit wechselndem Abstand zusammengelagert sind. Sie tritt z. B. bei der sog. α-Form der Hydroxyde[14]), wie beim blauen Kobalthydroxyd, ferner bei den sog. Manganiten[15]), dann aber auch häufig bei den Graphitderivaten auf.

[14]) Feitknecht, Helv. *21*, 766 (1938).

[15]) Feitknecht und Marti, Helv. *28*, 149 (1945).

b) Alterung unter konstanten äusseren Bedingungen

Die Alterung eines gelförmigen Niederschlages unter der Mutterlauge unter konstanten äusseren Bedingungen kann in verschiedener Weise erfolgen. So können zuerst Teilchen entstehen mit einem stark fehlgeordneten Gittergerüst, und die Alterung beruht dann auf einer Ausheilung des Gitters, ohne dass eine weitere starke Teilchenvergrösserung erfolgt. In anderen Fällen wiederum entstehen zuerst sehr kleine Kriställchen, und das Altern ist auf ein Kristallwachstum zurückzuführen.

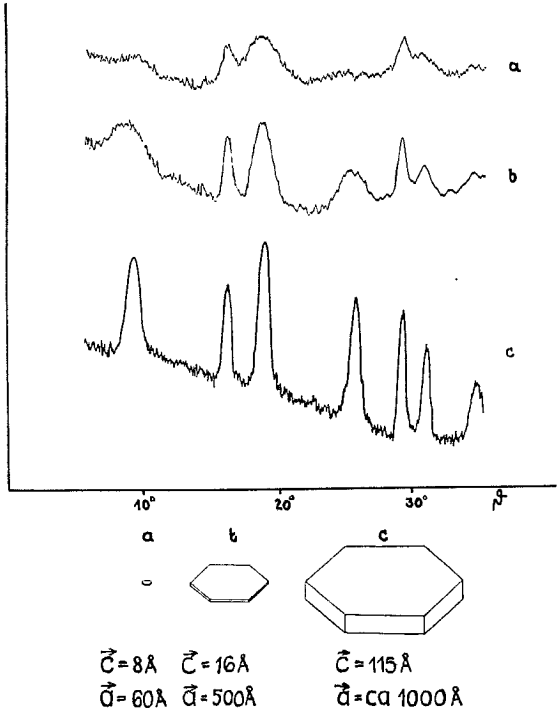

Abb. 8
Photometerkurven der Röntgendiagramme von Nickelhydroxyd und daraus berechnete mittlere Kristallgrösse;
a) ca. 5 Stunden gealtert,
b) 2 Tage gealtert,
c) 15 Stunden auf 100° erhitzt.

Als typisches Beispiel für den ersten Fall sei das Altern von Nickelhydroxynitrat kurz besprochen, wie es bei erhöhter Temperatur in Nickelnitratlösung mittlerer Konzentration beobachtet wird. Frisch hergestellt besteht die Verbindung, welche ein Einfachschichtengitter besitzt, aus einem Haufwerk von Schichten molekularer Dicke und etwa 50—100 Å Ausdehnung, wie sich aus dem Röntgendiagramm (Abb. 7a) ableiten lässt. Diese Schichten lagern sich nun zunächst unter Vergrösserung auf das Zwei- bis Dreifache mit konstantem Abstand zusammen, bleiben aber noch verschoben und verdreht (Abb. 7b). Schliesslich verschieben sie sich so, dass die Nickelionen senkrecht übereinander zu liegen kommen, allerdings nicht durch das ganze Kriställchen hindurch, sondern nur in begrenzten Paketen, und diese bleiben noch verschoben, so dass die oben erwähnte «Arnfeltstruktur» resultiert (Abb. 7c).

Die auf Vergrösserung der Kriställchen beruhende Alterung lässt sich besonders schön bei Nickelhydroxyd verfolgen. Frischgefällt besteht Nickelhydroxyd aus einem Haufwerk von Schichten von molekularer Dicke und einer seitlichen Ausdehnung von nur 5—10 Atomen. Die Vergrösserung der Teilchen beim Altern ergibt sich aus der Verringerung der Linienbreite. Sie ist aus Abb. 8 ohne weiteres ersichtlich. Danach wachsen die Kriställchen viel rascher in die Breite als in die Dicke, und so resultiert ein stark lamellardisperses Produkt.

4. Bildung und Eigenschaften von kolloiden Lösungen von Nickelhydroxyd

Die Niederschläge von Hydroxysalz oder Hydroxyd peptisieren häufig beim Auswaschen. Wir haben diesen Vorgang und die dabei entstehenden Sole beim Nickelhydroxyd näher verfolgt.

Die äusseren Erscheinungen sind die folgenden: Wäscht man einen frischgefällten Niederschlag von Nickelhydroxyd mit kohlensäurefreiem destilliertem Wasser durch Zentrifugieren aus, so bleibt die überstehende Lösung nach der 4. bis 5. Wasserzugabe trübe. Aufbewahrt geben diese Trübungen nach ca. zwei Tagen ein klares grünes Sol, und auch der Bodenkörper wird nach dieser Zeit zu einer klaren, hochviskosen Flüssigkeit.

Röntgenographisch ist bei diesen Veränderungen eine gleiche Vergrösserung der Kriställchen festzustellen wie oben bei den nicht ausgewaschenen Gelen. Aus der Messung der Strömungsdoppelbrechung und Viskosität und deren Vergleich mit den röntgenographischen Daten folgt, dass diese klaren Sole annähernd monodispers sind und plättchenförmige Teilchen enthalten, die aus Einzelkriställchen bestehen. Einige Daten für Teilchengrössen von verschiedenen Solen sind in der Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2

Änderung der Teilchengrösse von $Ni(OH)_2$-Solen

Bildungsbedingungen	c (Å)	a (Å)
frischgefällt	—	15
1 Tag 20°	8	250
2 Tage 20°	14	400
6 Tage 20°	23	500
3½ Stunden 100°	57	600
6 Stunden 100°	72	∾ 1000
12 Stunden 100°	94	∾ 1000

Über den Mechanismus der Peptisation und die Bildung der klaren Lösungen ergibt sich folgendes Bild: Durch Entfernen der überschüssigen Ionen aus der Lösung laden sich die Teilchen auf, stossen sich ab und trennen sich, sofern sie nicht durch stärkere Bindungen verknüpft sind. Es entsteht so ein stark polydisperses System mit Sekundärteilchen von kolloiden Dimensionen, die beim Zentrifugieren in Lösung bleiben, bis zu grössern Gelkörnern und Flocken, welche noch sedimentieren. Der Zusammenhalt der Primärteilchen wird hauptsächlich durch röntgenamorphes Material bewirkt. Beim Altern wird dieses geordnet an die Kriställchen angelagert; dadurch verschwinden die Kittstellen und so geht Hand in Hand mit der Vergrösserung der Kriställchen ein Auflösen der Sekundärteilchen in die Primärteilchen.

Beim Altern der Sole bei gewöhnlicher Temperatur erleiden die Kriställchen nur eine geringe Vergröberung. Dagegen findet ein Wachsen beim Erhitzen statt (vgl. Tab. 2). Auf Grund der Untersuchung der Strömungsdoppelbrechung ergibt sich auch, dass hiebei die Sole polydispers werden.

Wir haben einige unserer Nickelhydroxydsole im Laboratorium für Elektronenmikroskopie der Siemens A.G. in Berlin untersuchen lassen. Bei den frisch hergestellten Solen erwiesen sich die Kriställchen zu dünn, um noch Kontraste zu geben. Dagegen wurde von einem, während sechs Stunden auf 100° erhitzten Sol das in Abb. 9 wiedergegebene Bild erhalten. Das Sol erwies sich tatsächlich als polydispers, bestand aus grössern, verhältnismässig dicken, und kleineren, wesentlich dünneren, schön sechseckigen Kriställchen. Durch Ausmessung ergibt sich eine ungefähre Breite für die grösseren Kriställchen von 850 Å, während aus der Verbreiterung der Prismenreflexe auf eine solche von ungefähr 1000 Å

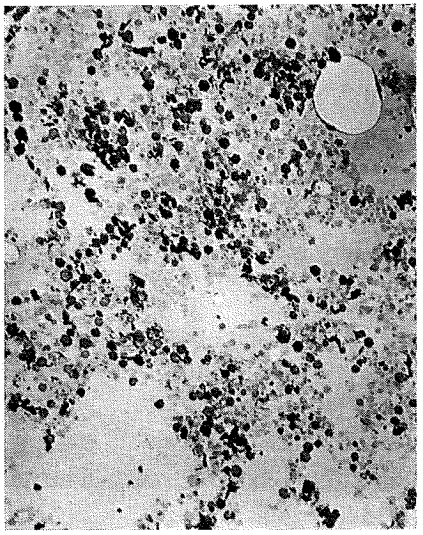

Abb. 9
Elektronenmikroskopische Aufnahme von kolloidem Nickelhydroxyd, Vergr. 36000 : 1.

geschlossen worden war. Wie im Abschnitt II/5 erwähnt, werden röntgenographisch hauptsächlich die grösseren Kriställchen erfasst.

Beim Konzentrieren eines Nickelhydroxydsols durch Eindunsten bei gewöhnlicher Temperatur nimmt die Viskosität stark zu, und bei ungefähr 12 % entsteht ein klares grünes Gel, das thixotrop ist, d. h. das beim Schütteln flüssig wird, dann aber wieder erstarrt. Wird weiter eingedunstet, so wird das Gel hart und zerspringt in glasklare grüne Stücke, die nicht mehr peptisierbar sind. Die erwähnten Sole von Nickelhydroxyd verhalten sich demnach wie z. T. irreversible hydrophile Kolloide, obschon die Teilchen kristallin sind. Ursache des hydrophilen Verhaltens ist die lamellare Ausbildung der Kriställchen wie auch die wasserbindende Wirkung der Hydroxylionen der äussersten Gitterebenen.

5. Lamellare Wolframsäure[16])

Als weiteres Beispiel einer Substanz, die in plättchenförmigen Teilchen auftreten kann, haben wir kürzlich die Untersuchung der Wolframsäure aufgenommen. Obschon diese Versuche noch nicht abgeschlossen sind, seien die vorläufigen Ergebnisse hier kurz besprochen.

Bei der Herstellung der lamellaren Wolframsäure hielten wir uns an die Vorschrift von ZOCHER.[17]) Das Vorgehen und die Erscheinungen sind die folgenden. Versetzt man eine Natriumwolframatlösung geeigneter Konzentration mit einem Überschuß von Salzsäure, so erstarrt die Mischung langsam zu einem weisslichen Gel. Dieses lässt sich mit Wasser wieder zerteilen. Wie beim Nickelhydroxyd findet nach mehrmaligem Auswaschen teilweise Peptisation statt. Verdünnt man einen genügend ausgewaschenen Niederschlag mit Wasser, so entsteht ein trübes, bläulich-weisses, stark polydisperses Sol, aus dem sich u. U. noch grössere Flocken ausscheiden. Im Lauf einiger Stunden wird die Trübung klarer, bei stärkerer Verdünnung vollständig klar. Durch Säure wird ein sehr voluminöser Niederschlag ausgeflockt. Diese weisse Wolframsäure ist demnach ausgesprochen hydrophil.

Nach einigen Stunden beginnt sich die Lösung von neuem zu trüben, und es entsteht schliesslich eine gelbliche, feinteilige Suspension, die beim Schütteln sehr starke Schlierenbildung zeigt. Die Teilchen sind unter dem Mikroskop gerade noch als längliche, spindelförmige Plättchen zu erkennen und sedimentieren im Laufe einiger Tage zu einem

[16]) Nach Untersuchungen von H. STUDER.
[17]) ZOCHER und JACOBSOHN, Koll. Beihefte *28*, 188 (1929).

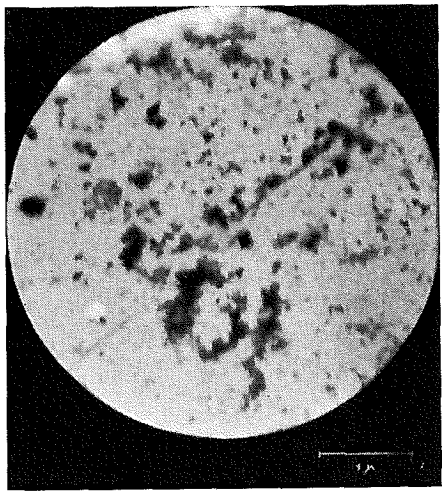

Abb. 10
Weisse Wolframsäure, sofort nach der Peptisation.

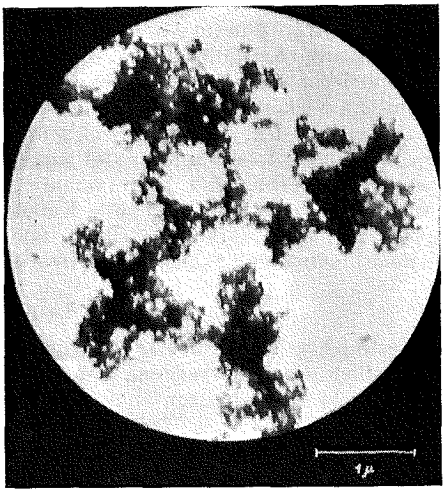

Abb. 11
Weisse Wolframsäure, einige Stunden nach der Peptisation.

dichten Niederschlag. Diese gelbe Form der Wolframsäure zeigt demnach hydrophobes Verhalten.

Die «weisse Wolframsäure» gibt ein Röntgendiagramm mit nur zwei verbreiterten Ringen, ist also weitgehend amorph. Die «gelbe Wolframsäure» gibt kurz nach der Ausscheidung ein charakteristisches Röntgendiagramm mit schwach verbreiterten Linien, besitzt also Kriställchen von kolloiden Dimensionen.

Die durch Peptisation entstandenen trüben Sole der weissen Wolframsäure ergeben unter dem Elektronenmikroskop[18]) ein Bild, wie es in Abb. 10 wiedergegeben ist. Man erkennt neben kleinen rundlichen Teilchen von kolloiden Dimensionen grössere Flocken,

[18]) Die elektronenmikroskopischen Aufnahmen sind mit dem Elektronenmikroskop der Fa. Trüb, Täuber & Co. in Zürich aufgenommen. Wir danken der erwähnten Firma für das freundliche Entgegenkommen und die Hilfe, die sie uns bei der Herstellung der Aufnahmen gewährte.

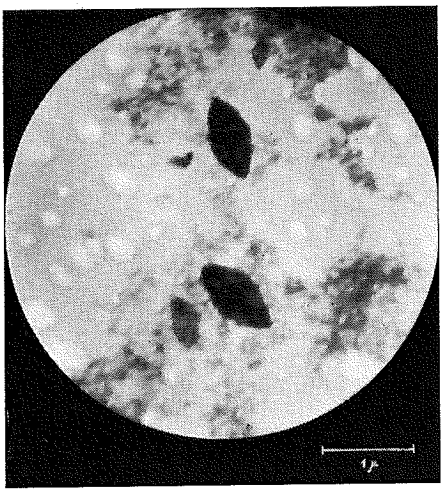

Abb. 12
Beginn der Umwandlung der weissen in die gelbe Wolframsäure.

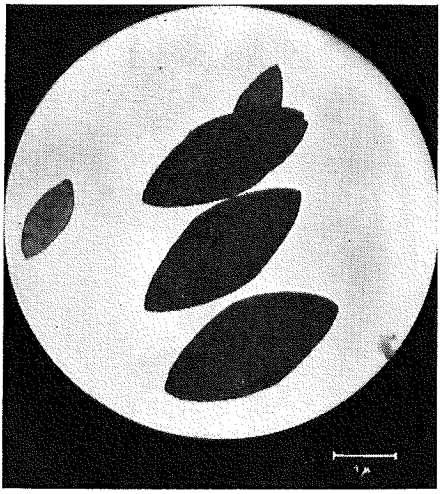

Abb. 13
Instabile gelbe Wolframsäure.

Zusammenlagerungen der ersteren. Die rundlichen «Sekundärteilchen» sind sehr lockere Zusammenlagerungen sehr kleiner amorpher «Primärteilchen». Abb. 10 ist somit das Bild für ein typisches, stark polydisperses, hydrophiles Sphärokolloid.

Von klaren Lösungen erhielten wir Bilder wie Abb. 11. Man erkennt lockere Knäuel von kurzfaserigen Teilchen. Diese Flocken sind zweifellos erst beim Eindunsten der Lösungen auf den Trägerfolien entstanden. Dieses Bild spricht dafür, dass in den klaren Lösungen fadenförmige Teilchen vorliegen.

Abb. 12 gibt ein Bild vom Stadium beginnender Trübung. Man erkennt neben den oben erwähnten Flocken spindelförmige Teilchen verschiedener Grösse; die kleinsten zeigen noch kolloide Dimensionen. Nach Beendigung der ersten Umwandlung sind häufig die Spindeln ungefähr alle gleich gross, einige μ lang und ungefähr 1 μ breit (Abb. 13). Die Dicke dürfte um 0,1 μ herum liegen. Diese Spindeln bilden sich demnach durch Wachstum der Keime unter Erhaltung der äussern Form. U. U. bleiben die Spindeln

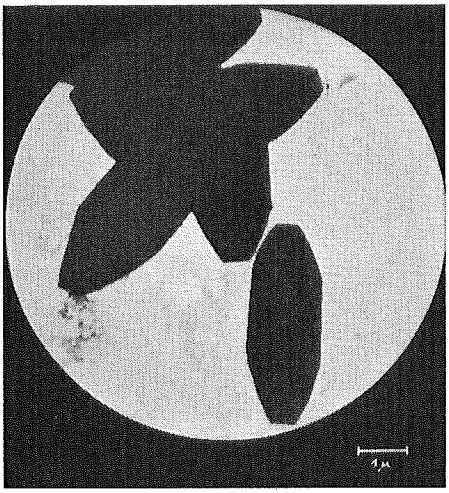

Abb. 14
Stabile gelbe Wolframsäure mit brikettförmigen Plättchen.

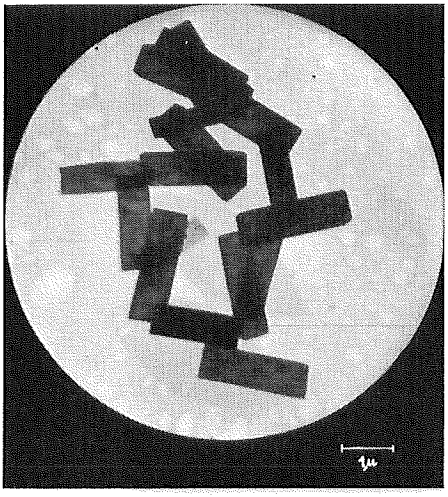

Abb. 15
Stabile gelbe Wolframsäure mit rechteckigen Plättchen.

auch kleiner und dünner, je nach den Bildungsbedingungen sind vorwiegend von der einen oder der andern Grösse vorhanden.[19])

Beim Altern erhalten die Plättchen z. T. gerade Kanten. Abb. 14 zeigt die Spindeln der Abb. 13 nach dieser Veränderung.

Die endgültige Form der Plättchen ist abhängig von den Bildungsbedingungen. Die dünnen Spindeln wachsen sich bei langer Alterung zu rechteckigen Plättchen aus (Abb. 15).

In weiteren Versuchen wurden noch andere Formen beobachtet, von denen hier z. B. die der Abb. 16 wiedergegeben werden sollen. Diese sehr dünnen Spindeln lassen einen faserigen Aufbau erkennen. Dasselbe gilt von den grossen Plättchen der Abb. 17.

Die Struktur der gelben Wolframsäure ist nicht bekannt. Es ist aber wahrscheinlich,

---

[19]) Vgl. die Bildung ähnlicher spindelförmiger Somatoide bei K. Huber, Helv. *18*, 858 (1935).

Abb. 16
Gelbe Wolframsäure, schmale Spindeln.

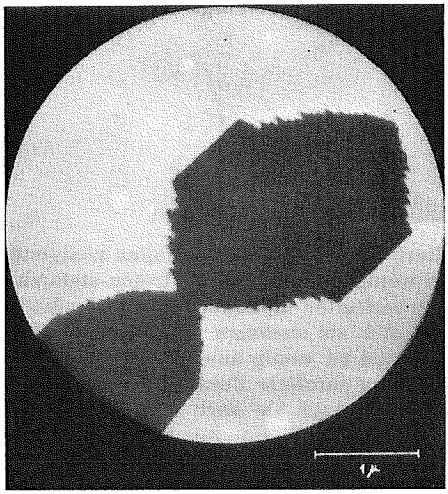

Abb. 17
Gelbe Wolframsäure, breite gefranste Plättchen.

dass kein Schichtengitter vorliegt. Die weisse Wolframsäure scheint eine Kettenstruktur zu besitzen. Die Plättchenform der gelben Wolframsäure ist demnach nicht durch die Kristallstruktur bedingt, sie verdankt ihre Entstehung vielmehr den bei der Bildung herrschenden Bedingungen. Sehr wahrscheinlich spielt dabei die faserige Ausbildung der weissen Zwischenverbindung eine wesentliche Rolle.

V. Faden- oder Linearkolloide

Das Schulbeispiel für ein Faden- oder Linearkolloid ist das Vanadinpentoxyd. Über Herstellung und Eigenschaften der kolloiden Lösung sind wir vor allem durch die ausführliche Arbeit von GESSNER[20]) orientiert. Die Bildung erfolgt in ganz ähnlicher Weise wie die der kolloiden Wolframsäure. Sie zeigen ein ausgesprochen hydrophiles Verhalten, sind schon in mässiger Verdünnung sehr viskos und geben ausgeflockt ausserordentlich

[20]) Koll. Beihefte *19*, 213 (1924).

voluminöse, gallertige Niederschläge. Gealtert sind im Ultramikroskop lange Teilchen sichtbar.

Eingetrocknete Sole von Vanadinpentoxyd sind schon verschiedentlich elektronenmikroskopisch untersucht worden und haben eine extreme Fadenform der Teilchen ergeben.[21]) Wir haben ebenfalls einige Versuche an dieser Substanz ausgeführt und uns speziell mit der Frage der Struktur und den Dimensionen der Teilchen befasst.

Nach MACHATSCHKI[22]) steht die fadenförmige Ausbildung der Teilchen in engstem Zusammenhang mit der Struktur des Vanadinpentoxyds. Der Kristall der tetragonalen Verbindung ist nämlich aus V_2O_5-Doppelteträederketten aufgebaut.

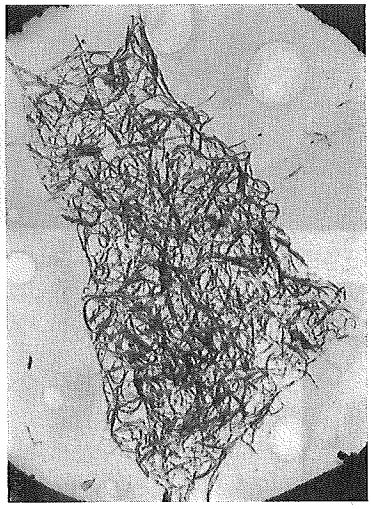

Abb. 18
Kolloides Vanadinpentoxyd,
frisch hergestellt,
Vergr. ca. 1 : 20 000.

Wir haben frisch hergestellte und gealterte Sole nach dem Ausfällen röntgenographisch untersucht. Die Diagramme erwiesen sich wenig verschieden. Es treten stets zwei scharfe und eine Reihe von schwachen, etwas verbreiterten Reflexen auf. Die scharfen Linien entsprechen den Basisreflexen 001 und 002, d. h. sie stammen von den Gitterebenen senkrecht zur Nadelachse. Die übrigen Reflexe sind zu wenig ausgeprägt, um entscheiden zu können, ob die Teilchen Einzelkriställchen oder parallele Zusammenlagerungen von noch dünneren kristallinen Fasern sind. Immerhin lassen sie auch bei den gealterten Solen auf eine gewisse Fehlordnung schliessen.

Die elektronenmikroskopische Ermittlung der Teilchendimensionen bereitet Schwierigkeiten, da sich die Fäden beim Eintrocknen zusammenlagern und verknäueln. Auf der Abb. 18[23]), dem Bild eines frischen Sols, sind immerhin einige Einzelteilchen erkennbar, die eine Dicke von rund 30 Å und eine Länge von ungefähr 5000 Å aufweisen. Beim Altern der Sole werden die Teilchen grösser und so lang, dass die Enden ausserhalb des Bildfeldes liegen (vgl. z. B. Bilder bei FREY-WYSSLING). Eine Teilchengrössenbestimmung ist hier noch nicht möglich gewesen.

Wie bei den Hydroxyden und Hydroxysalzen ist demnach auch beim Vanadinpentoxyd die Form der Teilchen strukturell bedingt.

Unsere heutigen Kenntnisse über die Form und Struktur kolloider Stoffe verdanken wir zu einem guten Teil der Methode von DEBYE und SCHERRER. Das Elektronenmikroskop verspricht eine wesentliche Erweiterung der For-

[21]) Vgl. z. B. FREY-WYSSLING, Vierteljahrsschr. der N.G.Z. *89*, 214 (1944).
[22]) Naturw. *24*, 742 (1936).
[23]) Hergestellt im Laboratorium für Elektronenmikroskopie der Siemens A.G., Berlin.

schungsmöglichkeiten. Für viele Probleme, besonders der Chemie kolloider anorganischer Stoffe, ist seine grosse Bedeutung erwiesen. Dagegen ist noch umstritten, wie weit seine Anwendungsmöglichkeit in der Biologie gehen wird, da hier die Deutung der Bilder häufig Schwierigkeiten bereitet. Die allgemeine Verwendung setzt eine vertiefte Theorie der Bildentstehung voraus sowie das Sammeln von Erfahrungen an einfachen Systemen, wozu die anorganische Chemie geeignete Modellsubstanzen liefern kann.

Das Schweizerische Elektronenmikroskop[1]

Von

G. INDUNI (Zürich)

(Mit 13 Abbildungen im Text)

E. ABBE hatte 1876 in der Wellennatur des Lichtes die Grenzen für das Auflösungsvermögen des Lichtmikroskopes erkannt. Ein Objekt, das so klein ist wie etwa die Wellenlänge des Lichtes, d. h. ca. 0,0005 mm, kann nicht mehr objektähnlich abgebildet werden. Es ist etwa so, wie wenn man verlangen würde ein Haus zu bauen, das kleiner ist als der kleinste zur Verfügung stehende Backstein, oder einen Kristall zu finden, kleiner als ein Molekül. Jedermann sieht ein, dass das nicht möglich ist.

DE BROGLIE fand im Jahre 1925 die Wellennatur der Elektronen, und zwar bewegter Elektronen. Die zugehörige Wellenlänge ist:

$$\lambda = \frac{h}{m\,v} \quad \text{oder} \quad \lambda \cong \sqrt{\frac{150}{V}} \cdot 10^{-8}\,\text{cm} \qquad V = \text{Volt.}$$

Sie ist bei einigen 10 000 Volt viel kleiner als diejenige des Lichtes und beträgt z. B. bei 60 000 V ca. 0,05 Angström (1 Angström = 10^{-8} cm, Atommassstab). Die Wellenlänge der Elektronen ist somit in diesem Falle ca. 100 000 mal kleiner als die Wellenlänge des sichtbaren Lichtes. Magnetische und elektrische Felder passender Form wirken auf Elektronenstrahlen wie Linsen auf Lichtstrahlen. Und in der Tat fanden BUSCH 1927 die magnetische Linse und DAVISSON und CALBICK 1931/32 die elektrische Linse für Elektronenstrahlen. Die Optik mit Elektronen heisst geometrische Elektronenoptik.

Interessant ist, dass HAMILTON vor mehr als 100 Jahren, ohne etwas von den Elektronen zu wissen, die Grundlagen einer solchen Optik geschaffen hat. Seine «Allgemeine Methode zur Darstellung der Bahnen von Partikeln und Licht» gibt an, dass Masseteilchen (und sogar Kometen und Planeten) sich in Kraftfeldern (Sonne) wie ein Lichtstrahl in einem brechenden Medium bewegen.

Die anschauliche Vorstellung, dass Elektronen Partikel sind, ist nach HAMILTON genügend, um darnach ein optisches Gerät zu bauen.

---

[1]) Nach dem am 19. Februar 1945 in der Naturforschenden Gesellschaft in Zürich gehaltenen Vortrag.