

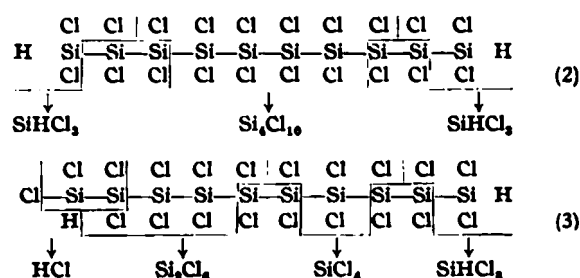
Die vierte Fraktion (+22°) ergab ein Verhältnis von Si:Cl:H = 1,00:3,02:1,40. (Bei Kontrollversuchen wurde dieses Verhältnis fast ohne Abweichung wiedergefunden.) Wir haben errechnet, daß in dieser Fraktion ein Gemisch von 50% Si₂Cl₆, 25% Si₂Cl₄ und 25% Si₂Cl₂H₂ vorliegen könnte. Dieses Gemisch entspricht einem Verhältnis 1,00:2,70:1,40, ergibt also Übereinstimmung betreffs des Wertes Si:H. Der zu hohe Chlorwert dürfte auf beigemengtem Chlorwasserstoff zurückzuführen sein. Es bleibt schließlich im Fraktionierkolben eine kleine Menge einer hochsiedenden Flüssigkeit zurück, die aus Si₄Cl₁₀ besteht.

In den Fällen, wo die Verackung unter Entstehung von freiem Wasserstoff verlief, vereinfachte sich das Bild insofern ein wenig, als die vierte Fraktion dann einheitlich aus Si₂Cl₄ bestand. Gefundenes Verhältnis Si:Cl:H = 1,00:2,62:1,30 (1,00:2,69:1,36), theoretisch 1,00:2,66:1,33.

Auf Grund aller Beobachtungen und Analysendaten nehmen wir für den Reaktionsmechanismus folgende Gleichungen an:

1. Si₄Cl₁₀H₂ = 4SiCl + Si₂Cl₆ + Si₂Cl₂H₂ + HCl
- 1a. Si₄Cl₁₀H₂ = 4SiCl + 2Si₂Cl₄ + H₂
2. Si₄Cl₁₀H₂ = 4SiCl + 2SiHCl₃ + Si₂Cl₆
3. Si₄Cl₁₀H₂ = 6SiCl + SiHCl₃ + SiCl₄ + Si₂Cl₆ + HCl.

Gleichung 1a gibt den eben genannten Sonderfall mit Entstehung von freiem Wasserstoff wieder. Normalerweise werden die Gleichungen 1, 2 und 3 gelten. Will man die hier aufgezeigten Reaktionsverläufe in Strukturformeln bildlich darstellen, so ergeben sich z. B. für die Gleichungen 2 und 3 die nachstehenden Formelbilder:



Ob der verschiedene Verlauf der Reaktion an ein und derselben Molekularart erfolgt oder dadurch bedingt ist, daß im Ausgangsmaterial ein Gemisch von Isomeren vorliegt, die bei der Zerlegung verschiedene Spaltstücke geben, läßt sich zurzeit noch nicht entscheiden.

Berücksichtigt man Entstehungsbedingungen und Zusammensetzung des Ausgangsstoffes, so dürfte der letztere Fall wohl der wahrscheinlichere sein.

Überblickt man das im vorstehenden geschilderte Gebiet der neuen Siliciumverbindungen, so ist zu erkennen, daß diese Stoffe zwar dank ihrer hohen Empfindlichkeit eine Arbeitsweise bedingen, die ihrem experimentellen Wesen nach anorganischer Art ist, daß aber viele Fragen, die mit ihrem Bau, ihren Eigenschaften und Reaktionen zusammenhängen, an die Probleme der Kohlenstoffchemie erinnern. Insofern ist durch diese Verbindungen ein neuartiges Grenzgebiet entstanden. Seine Bearbeitung ist reizvoll und läßt erwarten, daß es sowohl die anorganische als auch die organische Chemie interessierende Ergebnisse zeitigen wird. [A. 30.]

Das Elektronenmikroskop in der Kolloidchemie*)

Von Dr. D. BEISCHER, Berlin-Dahlem, und F. KRAUSE, Babelsberg

Aus dem Hochspannungsinstitut Neubabelsberg der T. H. Berlin und dem K.-W.-I. für physikal. Chemie u. Elektrochemie, Berlin-Dahlem

Eingeg. 22. April 1938

Vorwort.

Das magnetische Elektronenmikroskop¹⁾ verwendet statt Licht als abbildende Strahlung durch Hochspannung (70—80 kV) beschleunigte Elektronen. Zur Konzentrierung werden stromdurchflossene Spulen genommen, die derart in Eisen gekapselt sind, daß das starke magnetische Feld nur zwischen zwei Polschuhen an einem unmagnetischen Spalt austritt. Durch diese Feldverkürzung ist es möglich, Brennweiten von 3—4 mm zu erreichen.

Der Wert des elektronenmikroskopischen Bildes liegt einerseits darin, daß Form und Größe aller Gebilde bis zu kleinsten Dimensionen aus dem Elektronenbild ersichtlich sind, andererseits aber die Beugung der Elektronenstrahlen im Objekt ganz anderen Voraussetzungen unterworfen ist, als die Beugung von Licht in dem gleichen Medium. Dies ist für eine umfassende Betrachtung von großem Wert.

Das von Knoll und Ruska²⁾ entwickelte und vom Verfasser³⁾ verbesserte Elektronenmikroskop besitzt zwei magnetische Spulen, die dem Objektiv und dem Okular des Lichtmikroskopes entsprechend in zweistufiger Anordnung Vergrößerungen bis zu 4000fach bei 75000 V verwirklichen (Abb. 1). Die Abstände Objekt—Objektiv—Okular—Endbildschirm sind feststehend. Allein durch Änderung des Spulenstromes der Linsen werden die Scharf-

einstellung und die verschiedenen Vergrößerungen vorgenommen. Die Brennweite der Spule ist gegeben durch die Beziehung

$$f = 48400 \cdot \frac{U}{i^2} \cdot \frac{d}{w^2} \cdot f_s^2 \text{ cm}$$

wobei U die Spannung, i den Spulenstrom, w die Windungszahl und f_s einen Spulenfaktor darstellt, der die Kapselung der Spule berücksichtigt, deren lichter Spulendurchmesser d ist. Nach Abbe müßte man bei der vorhandenen Apertur von 0,02 noch Gebilde wahrnehmen, die 2,2 Å voneinander entfernt sind. Das würde die Sichtbarmachung von Atomabständen bedeuten.

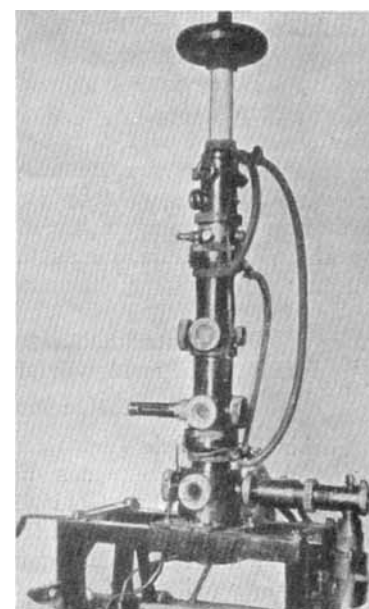


Abb. 1. Das magnetische Elektronenmikroskop nach Ruska.

Die Verbesserungsarbeiten führten dazu, nunmehr an kolloiden Eisenfäden, die vordem röntgenographisch⁴⁾ untersucht waren, ein Auflösungsvermögen von 50—100 Å unter Beweis zu stellen⁵⁾. Damit ist das Leistungsvermögen

*) Inhaltlich identisch mit einem Vortrag von D. Beischer auf dem X. Internationalen Chemiekongreß, Rom.

¹⁾ Vgl. hierzu auch F. Krause, diese Ztschr. 50, 392 [1937].

²⁾ M. Knoll u. E. Ruska, Z. Physik 78, 319 [1932]; E. Ruska, ebenda 87, 580 [1934].

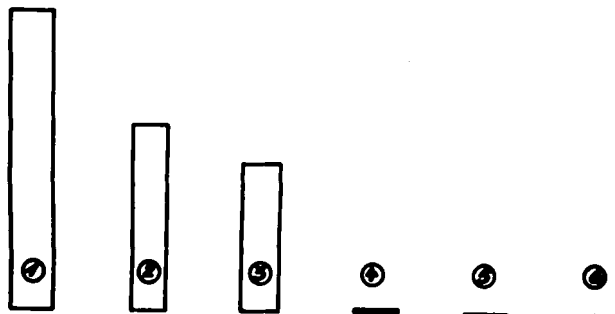
³⁾ F. Krause, in H. Busch u. E. Brüche: Beiträge zur Elektronenoptik, Leipzig 1937, S. 55.

⁴⁾ D. Beischer u. A. Winkel, Naturwiss. 25, 420 [1937].

⁵⁾ F. Krause sowie Beischer u. Krause, ebenda 25, 817, 825 [1937].

des Lichtmikroskopes für sichtbares Licht um das 40 fache überschritten worden. Das Schaubild (Abb. 2) gibt einen anschaulichen Überblick über diese Leistung.

Ähnliche magnetische Elektronenmikroskope wurden in Belgien von L. Marton⁶⁾ und in England von L. C. Martin⁷⁾ gebaut. Ein viertes Instrument wurde in letzter Zeit durch B. v. Borries u. E. Ruska⁸⁾ im Zentrallaboratorium des Wernerwerkes der Siemens & Halske A.-G. entwickelt. (Alle Angaben, die sich auf dieses Instrument und die damit erhaltenen Aufnahmen beziehen, wurden bei der Korrektur in den Text der vorliegenden Mitteilung eingefügt.)



- 1 Äußerste Leistung des Auflösungsvermögens des Lichtmikroskops 1600 Å bei blauem Licht und Schräglit-Beleuchtung.
- 2 Größte Teilchen kolloider Dimensionen 1000 Å.
- 3 Äußerste Leistung des Ultraviolett-Mikroskops 800 Å.
- 4 Bisher praktisch erreichte Grenze des Auflösungsvermögens des magnetischen Elektronen-Mikroskops: $45 \div 100$ Å (Stärkemolekül ~ 40 Å, kleinster Bakteriophag oder Virus $50 \div 120$ Å).
- 5 Mittlere Molekülgröße 10 Å.
- 6 Theoretische Auflösungsgrenze des magnetischen Elektronen-Mikroskops: $\sim 2,2$ Å (Atomabstände: $\sim 3,5$ Å).

Abb. 2. Schaubild über mikroskopische Größen.

In einer früheren Mitteilung⁹⁾ wurden von uns zum ersten Male einige Beispiele für die Anwendung des magnetischen Elektronenmikroskops als Hilfsmittel der Kolloidforschung beschrieben. In der Zwischenzeit haben wir weitere kolloide Systeme elektronenoptisch zur Abbildung gebracht. Wir gingen hierbei so vor, daß wir zunächst an bekannten kolloiden Systemen die Leistungsfähigkeit des Instruments erprobten. Wenn so der Anschluß an die üblichen Meßverfahren zur Bestimmung der Größe und Gestalt kolloider Zerteilungen¹⁰⁾ gegeben ist, können mit dem neuen Instrument auch Systeme untersucht werden, bei denen die bisher bekannten Meßverfahren schwer anzuwenden sind oder ganz versagen. Im folgenden sollen an einer Auswahl von Bildern zusammenfassend die Möglichkeiten gezeigt werden, die sich damit nach unseren bisherigen Erfahrungen für die Untersuchung der Feinstruktur der Materie, insbes. in ihrer kolloiden Zerteilung, ergeben.

I. Untersuchung von Systemen mit annähernd würfelförmigen Teilchen.

Kolloides Gold.

Abb. 3 zeigt ein Elektronenbild von kolloidem Gold. Bei der Herstellung des Präparats wurde ein blauviolett alkoholisches Goldsol, das durch Brennen eines elektrischen Lichtbogens unter Alkohol erhalten wurde, 10 Tage nach der Herstellung auf eine sehr dünne Gelatine-membran als Objektträger aufgetropft. Nach dem Verdunsten des Alkohols sieht man im Lichtmikroskop die Goldteilchen nicht. In einem Kardiodultramikroskop

⁶⁾ L. Marton, Bull. Acad. roy. Belgique, Cl. Sci. 20, 439 [1934]; 21, 553 [1935]; 21, 606 [1935]; 22, 1336 [1936]; 23, 672 [1937].

⁷⁾ L. C. Martin, R. V. Whelpton u. D. H. Parnum, J. sci. Instruments 14, 14 [1937].

⁸⁾ B. v. Borries u. E. Ruska, Wiss. Veröff. Siemens-Konz. 17, 99, 107 [1938].

⁹⁾ D. Beischer u. F. Krause, Naturwiss. 25, 825 [1937].

¹⁰⁾ R. Zeigmondy: Kolloidchemie, 5. Aufl. 1927. F. V. v. Hahn: Dispersoidanalyse 1928.

erkennt man die Teilchen als mehr oder weniger stark leuchtende Beugungsscheibchen. Aus der Größe dieser Beugungsbilder können jedoch keine genauen Angaben über die Teilchengrößen gemacht werden. Dagegen können im Elektronenbild die kleinen Schwärzungen¹¹⁾, die stark vergrößerte Schattenbilder der Goldteilchen darstellen, einzeln ausgemessen werden. Man erhält dabei Werte, die zwischen 50 und 100 m μ liegen. Aus der Goldkonzentration und der ultramikroskopisch bestimmten Teilchenzahl in demselben Sol läßt sich nach der von Zeigmondy eingeführten Methode eine mittlere Teilchengröße von 65 m μ berechnen. Dieser Wert stimmt in der Größenordnung mit den im Elektronenbild ausgemessenen Größen überein. Da die Größe jedes einzelnen Goldteilchens bestimmt werden kann, sind auch Aussagen über die Häufigkeit einzelner Größenklassen, d. h. den Dispersitätsgrad des Sols, möglich. Man kann somit aus einem Elektronenbild eine Reihe von wesentlichen Bestimmungsstücken eines Sols entnehmen.

Durch v. Borries u. Ruska⁸⁾ wurden in letzter Zeit auch Elektronenbilder von wäßrigen Metallsolen aufgenommen. Die Präparate wurden durch Eintrocknen des Sols auf einer Kollodiumfolie von etwa 20 m μ Dicke erhalten. Es konnte für „kolloides Gold Heyden“ bei 19000facher elektronenoptischer Vergrößerung eine Teilchengröße von 10–50 m μ bestimmt werden. Von der Firma Heyden wurde für dasselbe Präparat aus ultramikroskopischen Untersuchungen eine Teilchengröße von 12 m μ und nach der röntgenographischen Methode aus der Verbreiterung der Interferenzen im Debye-Scherrer-Diagramm eine Teilchengröße von etwa 8 m μ angegeben. Nach der

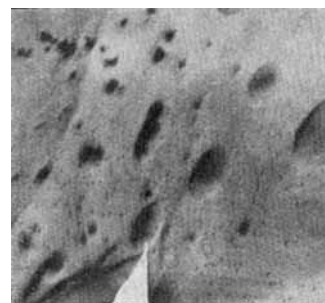


Abb. 3. Elektronenbild von kolloidem Gold auf Gelatinefilm. Teilchengröße 50–100 m μ . U = 76 kV; Elektronen-V 2400:1.

röntgenographischen Methode wird die Größe der Primärkristallite bestimmt, d. h. der Goldkristalle, die sich unmittelbar bei der Reduktion des Goldsalzes gebildet haben¹²⁾. Diese Primärkristallite lagern sich bei der Aggregation zu den kolloiden Aggregaten zusammen, die ultramikroskopisch beobachtet und im Elektronenmikroskop ausgemessen werden können. Nur wenn die Primärkristallite in den Aggregaten lose gepackt sind, können sie, wie in einem Beispiel später gezeigt wird, als Bestandteile des Aggregats im Elektronenbild noch erkannt werden. Bei den Goldteilchen ist dies in den vorliegenden Bildern nicht möglich. Für exakte Angaben über die Übereinstimmung der ultramikroskopischen Messungen mit den aus den Elektronenbildern erhaltenen Werten für die Teilchengröße sind noch weitere Messungen abzuwarten. Man kann zunächst nur sagen, daß sowohl die von v. Borries u. Ruska als auch die von uns angegebenen Werte für die ultramikroskopisch bestimmte Teilchengröße jeweils in der Größenordnung der kleinsten elektronenoptisch bestimmten Teilchengrößen liegen.

v. Borries u. Ruska zeigen noch weitere Elektronenbilder von Kollargol (elektronenoptisch 7400fach, Gesamtvergrößerung 11000fach) u. von Argosubtil (elektronenoptisch 16500fach, Gesamtvergrößerung 60000fach), in denen jeweils die einzelnen Kolloidteilchen in der gleichen Weise wie bei kolloidem Gold ausgemessen werden können.

¹¹⁾ Die größeren Schwärzungen von 1 mm und mehr Durchmesser sind Störungen in der Durchlässigkeit der Gelatine.

¹²⁾ P. Scherrer u. H. Staud, Z. physik. Chem. Abt. A 154, 309 [1931]; J. B. Haley, K. Söllner u. H. Torrey, Trans. Faraday Soc. 32, 1304 [1936].

II. Untersuchung von fadenförmigen Systemen.

1. Eisen- und Nickelfäden.

Abbildung 4 zeigt Eisenfäden, die durch thermische Zersetzung von Eisenpentacarbonyl erhalten wurden⁴⁾. Die unter gleichen Bedingungen aus Nickel-tetracarbonyl entstehenden Nickelfäden geben ähnliche Bilder. Die Eisenfäden sind $1-2 \cdot 10^{-6}$ cm breit und ungefähr 0,1 mm lang. Aus der Verbreiterung der Interferenzen im Debye-Scherrer-Diagramm wurde die Größe der Primärkristallite in diesen kolloiden Aggregaten zu

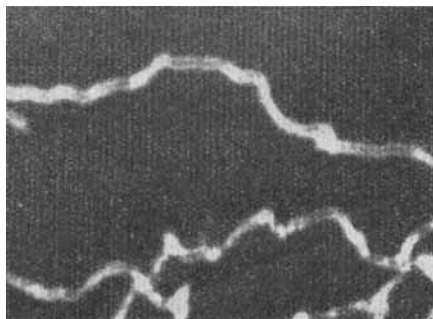


Abb. 4. Elektronenbild von kolloiden Eisenfäden. Fadenbreite 100—150 m μ . U = 79 kV; Elektronen-V 3000:1, Licht-V 5:1; Gesamt-V 15000:1.

5.5-20 m μ bestimmt. An sehr dünnen Stellen der Fäden können im Elektronenbild parallel gelagerte Striche von den Dimensionen dieser Primärkristallite ausgemessen werden. Wir beobachteten z. B. in einem Bild mit einer Gesamtvergrößerung von 24000:1 auf 1 mm 4 parallel liegende längliche Schwärzungen (Primärteilchen), die durch hellere Zwischenräume getrennt waren. Die Größe der Schwärzungen liegt außerhalb der durch Kornstatistik bedingten Deckungsschwankungen der Platte. Leider sind die Möglichkeiten für die Reproduktion solcher feinen Strukturen bei der üblichen Rasterweite sehr beschränkt. Dieses Beispiel soll vor allem zeigen, daß man unter günstigen Umständen die Art der Zusammenlagerung der Primärteilchen zu kolloiden Aggregaten im Elektronenmikroskop unmittelbar beobachten kann.

2. Fäden aus Zinkoxyd und Cadmiumoxyd.

Abbildung 5 zeigt das Sediment aus einem Cadmiumoxydrauch, der durch Brennen eines elektrischen Lichtbogens zwischen Cadmiumelektroden in Luft erhalten

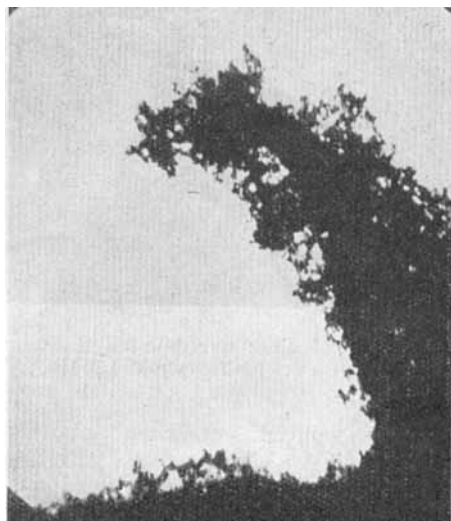


Abb. 5. Elektronenbild von Cadmiumoxydstaub aus dem elektrischen Lichtbogen zwischen Cadmiumelektroden. Fadenbreite etwa 50—100 m μ . U = 79 kV; Elektronen-V 1800:1.

wurde. Der Rauch besteht aus Fäden, die sich in späteren Stadien der Aggregation zu kleinen Flocken zusammenlagern. In der Abbildung sieht man, wie solche Fäden freischwebend an einem Platindorn hängen. Die Größe der Einzelglieder der Fäden (Primärkristallite) ist ungefähr $5 \cdot 10^{-6}$ cm. Ein Vergleich dieser Größe mit Werten, die aus Elektronenbeugungsversuchen gewonnen wurden, folgt an anderer Stelle¹⁸⁾.

3. Ruß.

Das Elektronenbild eines Rußes (VN 500, I. G.-Farbenindustrie, Höchst) (Abb. 6) zeigt, daß die Kohle in dem vorliegenden Präparat in Form eines Schwammes aufgeteilt ist, der aus Fäden von ungefähr $0,5-1 \cdot 10^{-6}$ cm Breite besteht. Diese Fäden zeigen teilweise noch eine Unterteilung quer zur Fadenachse. Es ist zu erwarten, daß man aus solchen Elektronenbildern in vielen Fällen Aussagen über die Oberflächenentwicklung von aktiven Kohlen und Rußen machen kann und so 'Anhaltspunkte für die Beurteilung von aktiven Kohlen für die Gasabsorption oder zu Entfärbungszwecken und von Rußen als Füllmittel für Kautschuk gewinnen kann.

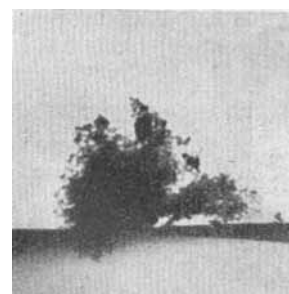


Abb. 6. Elektronenbild von Ruß (VN 500, I. G.-Farbenindustrie, Höchst). Fadenbreite etwa 50—100 m μ . U = 79 kV; Elektronen-V 1800:1.

III. Untersuchung von blättchenförmigen Systemen.

Im folgenden soll an einigen Beispielen der verschiedenartige Aufbau von blättchenförmigen Systemen gezeigt werden. Es wurde schon in Abb. 3 ein Gelatinefilm als Objektträger verwandt. Wenn der Film genügend dünn ist, wird er von Elektronen ohne wesentliche Intensitätsverminderung durchdrungen. Die Platte wird homogen geschwärzt, da der Feinbau des Films unterhalb der gegenwärtigen Auflösungsgrenze des Elektronenmikroskops liegt. Dasselbe gilt für Cellonfilme und für dünne Häutchen aus Natrium- oder Lithiumborat. In vielen Fällen ist jedoch in den laminaren Systemen ein Feinbau zu beobachten. Für eine gute Auflösung dieser Strukturen ist es dann wünschenswert, daß die Dicke der Lamellen nicht viel größer ist als die kleinsten Abstände zwischen getrennt sichtbaren Teilen ihrer Fläche.

1. Metallmembran.

Die Löcher in einer angeätzten Silberfolie (Abb. 7) sind so groß, daß sie mit dem Lichtmikroskop zu sehen sind.

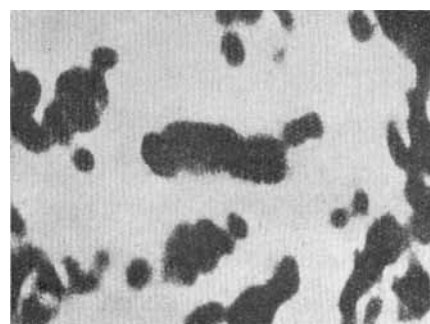


Abb. 7. Elektronenbild einer geätzten Silberfolie. Abstand der Spitzen in der Mitte des Bildes: 45 m μ . U = 76 kV; Elektronen-V 2500:1, Licht-V 6:1, Gesamt-V 15000:1.

¹⁸⁾ D. Beischer, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 44, 375 [1938].

Aber die gezackten Ränder dieser Löcher (Löcher in der Folie sind schwarz auf hellem Grund), wie sie besonders die Mitte der Abbildung zeigt, können nur mit Hilfe des Elektronenmikroskops aufgelöst werden. Die Spitzen der Zacken haben eine gegenseitige Entfernung von ungefähr $4 \cdot 10^{-6}$ cm. Es handelt sich wahrscheinlich um teilweise abgeätzte Silberkristallite.

2. Ultrafilter.

Abb. 8 zeigt eine Kolloidmembran, die aus einer 0,1%igen Lösung von „Kollodium zur Herstellung von Membranen zur Dialyse“ in gleichen Teilen Alkohol und Äther hergestellt wurde. Die Aufnahme der Membran wurde gemacht, nachdem das Lösungsmittel im Hochvakuum voll-



Abb. 8. Elektronenbild einer Kollodiummembran (Ultrafilter). Durchmesser der Poren: 50—250 mμ. U = 76 kV; Elektronen-V 1200:1. Licht-V 2,65:1, Gesamt-V 3200:1.

kommen verdunstet war. Man sieht, daß die Fläche der Membran in regelloser Anordnung von Poren mit 0,5 bis $2,5 \cdot 10^{-5}$ cm Dmr. durchbrochen ist. Es ist anzunehmen, daß Kollodiumfilter, wenn sie in Lösung getaucht werden, ebenfalls diesen siebartigen Aufbau zeigen, wenn auch in diesem Fall die Dimensionen der Poren andere sein werden als in der ausgetrockneten Membran.

3. Membranen aus Vanadinpentoxyd-Gel.

Die Abb. 9 und 10 zeigen die Struktur von Lamellen, die erhalten wurden durch Eintauchen von engmaschigen Platindrahtnetzen in 0,1%ige Sole von Vanadinpentoxyd

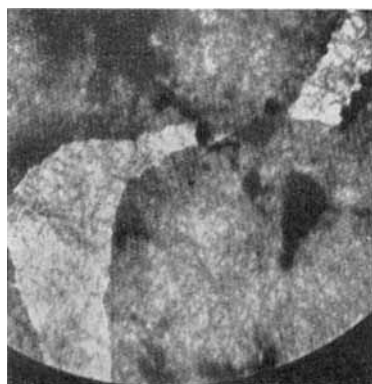


Abb. 9. Elektronenbild einer dünnen Schicht aus eingetrocknetem Vanadinpentoxyd-Sol. Fadenbreite etwa 100—200 mμ. U = 75 kV; Elektronen-V 2500:1.

nach vollkommener Verdunstung des Lösungsmittels aus den Membranen, die sich zwischen den Maschen der Netze spannen. Die Sole wurden hergestellt nach der Vorschrift

von W. Biltz¹⁴⁾. Das Sol für Abb. 9 war eineinhalb Jahre, das Sol für Abb. 10 eineinhalb Monate alt. In Abb. 9 sieht man besonders in den hellen, dünnen Stellen ein regelloses Netzwerk von Fäden. Diese Fäden sind $1-2 \cdot 10^{-5}$ cm dick. Ihre Länge kann aus dieser Aufnahme nicht bestimmt

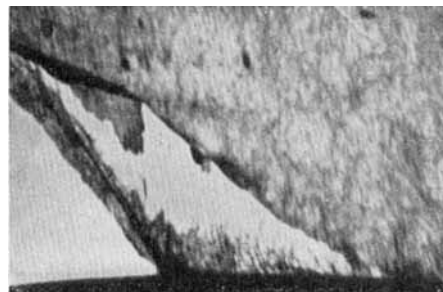


Abb. 10. Elektronenbild einer gespannten und gerissenen dünnen Schicht aus eingetrocknetem Vanadinpentoxyd-Sol. Fadenbreite etwa 100—200 mμ. U = 81 kV; Elektronen-V 2200:1.

werden. In Abb. 10 ist in einigen Fäden quer zur Fadenachse noch eine Unterteilung sichtbar. Die Fäden sind in dieser Abbildung zum größten Teil gleichgerichtet. Diese Gleichrichtung war durch eine Spannung bedingt, die zu dem in der Abbildung sichtbaren Riß geführt hat. Die Fäden an der unteren Seite des Risses haben eine Länge von 2—3 μ. Von Geßner¹⁵⁾ wurde die Fadenlänge in sechs bis zwölf Monate alten Solen ultramikroskopisch zu etwa 3 μ bestimmt. Man kann annehmen, daß die Struktur des Vanadinpentoxyd-Gels auch nach dem Verdunsten des Wassers, das vorher in das Maschenwerk eingelagert war, im wesentlichen erhalten bleibt. Man erhält dann aus den Elektronenbildern einen recht guten Überblick über den Aufbau eines solchen Gels mit fadenförmigen Einzelteilchen. Es wird damit in Zukunft vielleicht auch möglich sein, Aussagen über das mechanische Verhalten (Viscositätserscheinungen) von solchen Gelen zu machen.

4. Kautschukmembranen.

In den Elektronenabbildungen 11 und 12 sind dünne Membranen von ungedehntem und gedehntem Kautschuk

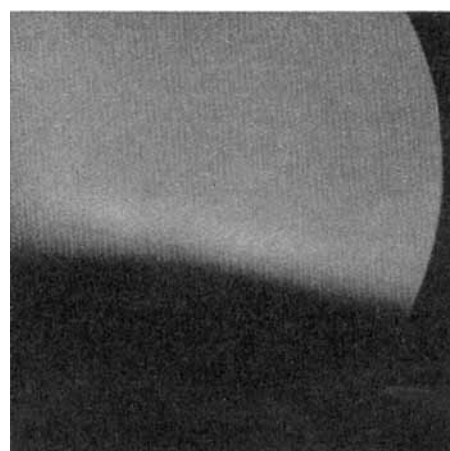


Abb. 11. Elektronenbild einer ungedehnten Kautschukmembran. U = 81 kV; Elektronen-V 1800:1.

abgebildet. Wir wollten versuchen, ob man in den Elektronenbildern die Ausbildung einer „Micellarstruktur“¹⁶⁾

¹⁴⁾ W. Biltz, Ber. dtsh. chem. Ges. 37, 1095 [1904]; Nachr. Kgl. Ges. Wiss. Göttingen 1904, 1—15.

¹⁵⁾ H. Geßner, Kolloidchem. Beihefte 10, 213 [1924].

¹⁶⁾ K. H. Meyer u. H. Mark: Der Aufbau der hochpolymeren organischen Naturstoffe, Leipzig 1930. Siehe auch A. v. Buzagh: Kolloidik 1936.

bei gedehntem Kautschuk beobachten kann. Wie zu erwarten, zeigt der ungedehnte Film eine vollkommen homogene Durchlässigkeit für Elektronen wie ein Gelatine- oder Cellonfilm. Der um 800—1000% gedehnte Kautschukfilm zeigt dagegen eine auffällige Streifenbildung. Diese

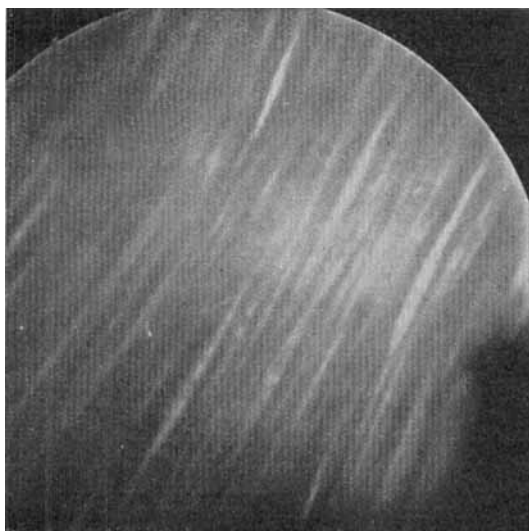


Abb. 12. Elektronenbild einer 800—1000% gedehnten Kautschukmembran. Helle Streifen $0,5\text{--}0,75\ \mu$ breit und etwa $20\ \mu$ lang. $U = 79\ \text{kV}$; Elektronen-V $1900:1$.

Kautschukhäutchen wurden hergestellt durch Ausstreichen einer sehr dünnen Schicht von Latex auf einem Objektträger. Der Objektträger wurde dann auseinandergeschnitten und der Kautschukfilm durch Auseinanderziehen der Glasbruchstücke gedehnt und in diesem Zustand, durch kleine Zangen gehalten, zur Untersuchung gebracht. Der gedehnte

Film war ungefähr so dick wie der Durchmesser eines Latextröpfchens ($1\text{--}2\ \mu$). Da die spindelförmigen Streifen in Abb. 12 ungefähr $20\ \mu$ lang und $0,5\text{--}0,75\ \mu$ breit sind, vermuten wir, daß es sich um gedehnte Latextröpfchen handelt, die sich bei etwa 1000%iger Dehnung in Richtung des Zuges auf den 10fachen Betrag verlängert und in Richtung quer zur Zugrichtung etwas zusammengezogen haben. Es kann noch nicht entschieden werden, ob der Kautschukfilm an diesen hellen Stellen dünner ist als an den dunkleren, oder ob ein besonderer, geordneter Bau dieser Bereiche („Kautschukkrystallite“) eine bessere Durchlässigkeit für Elektronen bedingt. Von E. Sauter¹⁷⁾ wurden ähnliche Bilder, wie sie Abb. 10 zeigt, durch Aufnahme von gedehntem Kautschuk in polarisiertem Licht bei gekreuzten Nicols erhalten. Die etwa $1,5\ \mu$ breiten Streifen werden von ihm als Kristallamellen in dem Kautschuk-„Einkristall“ angesprochen.

In dieser Zusammenstellung wurden unsere Versuche an kolloidchemischen Systemen gezeigt. Es soll zum Schluß noch darauf hingewiesen werden, daß F. Krause¹⁸⁾ und später auch B. v. Borries, E. Ruska und H. Ruska¹⁹⁾ in Deutschland das Elektronenmikroskop auch auf die Untersuchung biologischer Objekte mit Erfolg angewandt haben, und es ist nach diesen Untersuchungen zu erwarten, daß das Instrument besonders im Kampf gegen bisher unsichtbare Krankheitserreger wertvolle Dienste leisten wird¹⁸⁾.

Für die Ermöglichung vorliegender Arbeit und für eingehende Beratung sind wir dem Leiter des Hochspannungsinstituts Neubabelsberg, Herrn Professor A. Matthias, und dem Direktor des Kaiser-Wilhelm-Instituts für Physikalische Chemie und Elektrochemie, Herrn Professor P. A. Thieffens, zu großem Dank verpflichtet. [A. 27.]

¹⁷⁾ E. Sauter, Z. physik. Chem. Abt. B. **26**, 405 [1937].

¹⁸⁾ F. Krause, Naturwiss. **26**, 122 [1938].

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Deutsche Gesellschaft für innere Medizin.

50. Tagung in Wiesbaden vom 28.—31. März 1938.

Verhandlungsthema:

Vitamin B₁.

Erster Berichterstatter: Abderhalden, Halle.

Das Vitamin B₁, dessen Entdeckung bekanntlich Ausgangspunkt für die Lehre von den Vitaminen war, ist in den letzten Jahren durch die Arbeiten von Windaus und seiner Schule und durch die des Amerikaners Williams in seiner Konstitution aufgeklärt und der Synthese zugänglich gemacht worden. Vortr. schildert in großen Zügen die historische Entwicklung unserer Kenntnisse von diesem Wirkstoff und würdigt insbes. die Verdienste der deutschen Chemiker bei seiner Reindarstellung, Konstitutionsaufklärung und Synthese¹⁾. Bei der physiologischen Wirkung des Aneurins, wie das isolierte Vitamin B₁ auch genannt wird, sind besonders seine Beziehungen zum Kohlenhydratstoffwechsel interessant. Peters hat als erster festgestellt, daß bei Abwesenheit des B₁-Stoffes der Kohlenhydratabbau im Organismus unvollständig ist, und zwar findet man als Ausdruck eines B₁-Mangels im Blut, im Herz- und Skelettmuskel eine Anhäufung von Milchsäure, im Zentralnervensystem die Brenztraubensäure. Sehr wahrscheinlich sind auch alle klinischen Manifestationen des B₁-Mangels auf diese Störung im Kohlenhydratstoffwechsel zurückzuführen. Der nähere Mechanismus des gestörten Stoffwechsels ist bekanntlich in letzter Zeit durch Lohmann²⁾ aufgeklärt worden, dem wir die Entdeckung verdanken, daß der phosphorylierte B₁-Stoff

¹⁾ S. a. Dtsch. Chemiker **8**, 40 [1937].

²⁾ Vgl. a. diese Ztschr. **50**, 221 [1937].

eine Decarboxylase ist, welche die Decarboxylierung der α -Ketonsäuren besorgt. Von großer praktischer Bedeutung ist die Tatsache, daß der tägliche Bedarf an B₁-Vitamin neben vielen anderen Faktoren abhängig ist von der Menge der zugeführten Kohlenhydrate. Es ist möglich, allein durch Zufuhr großer Kohlenhydratmengen, sowohl im Tierversuch als auch beim Menschen, eine Beriberi zu erzeugen. Hinsichtlich der Frage des Vorkommens von B₁-Hypovitaminosen bei unserer Bevölkerung ist auch Vortr. der Ansicht, daß die Gefahr einer unzureichenden Versorgung mit diesem Vitamin besteht.

Zweiter Berichterstatter: Schroeder, München.

Klinisch hat die B₁-Hypovitaminose besonders als Ernährungsproblem Beachtung gefunden. Nach den neuesten Veröffentlichungen aus allen Teilen der Welt scheint der tägliche Mindestbedarf um 500—600 γ zu liegen. Sehr wichtig ist der Umstand, daß die Spanne zwischen der eben zur Erhaltung der Gesundheit ausreichenden und der zum optimalen Gedeihen notwendigen Menge beim Vitamin B₁ besonders groß ist. Aus Berechnungen Scheunerts³⁾ geht klar hervor, daß nur durch die Verwendung eines hochausgemahlten kleiehaltigen Brotes die Vitamin-B₁-Darreichung in unserem Volk in den Bereich der optimalen Zufuhr gehoben wird. Für eine ausreichende Versorgung mit dem B₁-Vitamin spielt in unserer Kost außerdem die Kartoffel eine wichtige Rolle. Die Beriberi ist auch in Europa heimisch, denn in den vergangenen Jahren sind mehrere einheimische Beriberi-Erkrankungen beobachtet worden. Allerdings handelt es sich bei diesem Krankheitsbild nicht um eine reine B₁-Avitaminose, sondern um einen Mangel an mehreren Vitaminen. Der Folgezustand lang fortgesetzter B₁-armer Ernährung, ein sog. latenter B₁-Mangel, ist gar nicht selten.

³⁾ S. diese Ztschr. **50**, 108 [1937].