

Man kann diese Effekte aber auch mit Hilfe einer anderen Vorstellung erklären, die den Vorteil hat, auch anschaulich zu sein. Beim Eintauchen der Folie in die Lösung wird zunächst eine Schicht Wassermoleküle, die ja in großem Überschuß vorhanden sind, adsorbiert. An diesen Wasserfilm lagern sich nun die Seifenmoleküle an, wobei die auf die Seife wirkenden Adsorptionskräfte durch die Wasserhaut natürlich geschwächt werden. Bei Lagern an der Luft verdunstet die Wasserhaut, und für jedes sich entfernende Wassermolekül wird ein Seifenmolekül direkt adsorbiert. Nach Ablauf einer gewissen Zeit ist der Wasserfilm verdunstet, und der Seifenfilm sitzt direkt an der Oberfläche und haftet dadurch fester (Zeiteffekt). Bei höherer Temperatur wird natürlich ebenso zuerst der Wasserfilm adsorbiert, aber infolge der stärkeren Temperaturbewegung ist die Wahrscheinlichkeit eines Austausches zwischen Wasser- und Seifenmolekülen viel größer, so daß nach kurzer Zeit auch in der Lösung eine direkte Adsorption der Seife stattfindet (Temperatureffekt).

Unsere Versuche zeigen somit, daß der Primärakt des Waschvorganges tatsächlich ein Adsorptionsvorgang ist und daß an diesem Vorgang die molekular-dispers verteilte Seife beteiligt ist. Sie zeigen weiter, daß bei den üblichen Spülprozessen die beim Kochen der Wäsche mit Seifenlösung adsorbierte Schicht kaum entfernt werden dürfte. Die An-

wesenheit von Ca-Ionen im gebräuchlichen Wasch- und Spülwasser spielt bei den von uns beobachteten Effekten keine Rolle, da durch diese Ionen lediglich ein äquivalenter Teil von Fettsäure ausgefällt wird, der sich an der Adsorption gar nicht beteiligt.

### Zusammenfassung.

Es werden Elektronenbeugungsversuche über die Adsorption von Natriumstearat an dünnen Folien von Nitrocellulose beschrieben.

Dabei werden Seifenschichten nachgewiesen, die durch Adsorption entstanden sind.

Die Adsorption erfolgt molekular.

Die adsorbierten Moleküle stehen senkrecht auf der Oberfläche und bilden zweidimensionale hexagonale Kristalle. Die aus Lösungen mit der Konzentration 1:1000 gebildeten Schichten bestehen wahrscheinlich aus mehreren Molekülschichten, während die aus verdünnten Lösungen gebildeten möglicherweise monomolekular sind. Über ihre Struktur können genaue Angaben noch nicht gemacht werden.

Die adsorbierten Schichten sind leicht wieder abwaschbar. Nach einer Alterung von Tagen ist die Abwaschbarkeit beträchtlich erschwert. Dasselbe tritt ein, wenn die Adsorption bei höherer Temperatur (bis 85°) erfolgt ist.

Eingeg. 1. Februar 1940. [A. 11.]

## Untersuchungen von Katalysatoren mit dem Universal-Elektronenmikroskop

Von M. v. ARDENNE und D. BEISCHER

Mitteilung aus dem Laboratorium v. Ardenne, Lichterfelde-Ost,

und dem Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem

Bei der heterogenen Katalyse ist bekanntlich die Reaktionsgeschwindigkeit nicht allein von der Masse des Katalysators abhängig, sondern einer Größe proportional, in die vor allem die Oberflächenentwicklung und die chemischen sowie physikalischen Eigenschaften der Oberflächen eingehen. Zur Ermittlung der Oberflächengestalt war man bisher im wesentlichen auf indirekte Methoden angewiesen, da die Feinstruktur der Katalysatoren unterhalb des Auflösungsvermögens des Lichtmikroskopes liegt. Als indirekte Methoden seien in diesem Zusammenhang die Hahnische Emaniermethode, die Oberflächenbestimmung durch Farbstoffadsorption und die Ausmessung der Kristallitgrößen aus der Verbreiterung der Röntgen- und Elektroneninterferenzen erwähnt. Alle diese indirekten Methoden geben nur Mittelwerte und vermitteln nicht die Feinheiten des morphologischen Bildes. Außerdem ist ihre Anwendung in der Regel sehr zeitraubend. Direkten Einblick in die Oberflächengestaltung der Katalysatoren gewährt die elektronenmikroskopische Abbildung. Nachdem M. v. Ardenne die Entwicklung eines Universal-Elektronenmikroskopes, dessen Auflösungsvermögen bei Objektdurchstrahlung und Hellfeldbildern (etwa 30 Å (3m $\mu$ ) beträgt<sup>1)</sup>, durchgeführt hatte, erschien es aussichtsreich, das neue Instrument auf dem Gebiete der Katalysatorforschung einzusetzen.

Der durch das Universal-Elektronenmikroskop erzielte **Fortschritt im Auflösungsvermögen** gründet sich auf eingehendere Vorarbeiten<sup>2)</sup> und ist zum Teil auf die Schaffung sehr kurzbreitwertiger Elektronenobjektive mit herabgesetztem Öffnungsfehler, auf die einer neuen Konstruktionsweise zu verdankende Erschütterungsunempfindlichkeit des Instrumentes, auf die Stabilisierung der Scharfstellungsbedingungen, sowie auf die Verwendung von Schumann-Platten zurückzuführen. Durch sehr einfache Bedienungsmaßnahmen lassen sich mit dem neuen Elektronenmikroskop, das wahlweise mit magnetischen und elektrostatischen Objektiven arbeitet, Hellfeldbilder, Dunkelfeldbilder und Stereobilder aufnehmen. Da die Katalysatoren räumliche Gebilde darstellen, und da viele ihrer Feinstrukturen in dem durch das Universal-Elektronenmikroskop erschlossenen Größenbereich zwischen 50–100 Å

(bestes bisher gegebenes Auflösungsvermögen) und 30 Å liegen, und da ferner der Katalysatorforschung größte Bedeutung zukommt, erfolgte der erste umfangreichere Einsatz des neuen Gerätes auf diesem Gebiet. Zur ersten Orientierung ist aus der sehr großen Anzahl von Katalysatorsystemen eine Reihe von charakteristischen Beispielen ausgewählt worden. Da die Raumbilder mit feinen Einzelheiten schwer im Rahmen einer Zeitschrift reproduzierbar sind, beschränkt sich die vorliegende Arbeit auf die Mitteilung einfacher Aufnahmen. Systematische Untersuchungen an einzelnen besonders interessierenden Systemen können durch Herstellung von Aufnahmereihen, die naturgemäß wesentlich mehr geben als Einzelbilder, leicht durchgeführt werden. Da die Aufnahme selbst nur wenige Minuten Zeit benötigt, und da die Treffsicherheit der Aufnahmen außerordentlich groß ist, können solche Reihenuntersuchungen auch in verhältnismäßig kurzer Zeit zum Abschluß gebracht werden.

### Kolloide Metalle als Katalysatoren.

In der Laboratoriumspraxis leisten kolloide Metalle der Platingruppe, die nach den Verfahren von Paal<sup>3)</sup> und von Skita<sup>4)</sup> hergestellt werden, bei Hydrierungen wertvolle Dienste. Da diese Metalle in ihrer kolloiden Aufteilung eine sehr große Oberfläche haben, ist die Hydrierungsgeschwindigkeit meist wesentlich größer als bei der Aufteilung des Metalls in Form von moor- oder schwammförmigen Katalysatoren. Die Bestimmung der Teilchengröße dieser kolloiden Katalysatoren stieß bisher auf große Schwierigkeiten, da die Teilchen mit Hilfe des Ultramikroskopes wegen ihrer Kleinheit nur schwer oder überhaupt nicht ausgezählt werden konnten.

Ein mit 75 000facher Vergrößerung gewonnenes Elektronenbild eines nach Paal hergestellten Platinkatalysators zeigt Abb. 1. Die Aufnahme läßt nicht nur die Teilchengröße mit etwa 30–100 Å (im Mittel 50 Å) erkennen, sondern zeigt sehr schön eine bisher unbekannte fadenförmige Aneinanderreihung der Einzelteilchen. Diese Kettenbildung ist offenbar durch die Wirkung des Schutzkolloides bedingt. Die Teilchen liegen hier auf einer etwa 10<sup>-5</sup> mm starken, mit höchstem Reinheitsgrad hergestellten Kollodiumhaut. Sie wurden durch Auftrocknen eines Tropfens des Sols auf die Trägerfolie gebracht. Das Sol wurde nach folgender Herstellungsmethode gewonnen:

1 g lysalbinsaures Natrium wird in 30 cm<sup>3</sup> Wasser gelöst und mit etwas mehr Natronlauge versetzt, als zur Neutralisation von

<sup>1)</sup> M. v. Ardenne, Ergebnisse einer neuen Elektronen-Übermikroskopanlage, Nat. wiss. 28, 113 [1940].

<sup>2)</sup> M. v. Ardenne, Die Grenzen für das Auflösungsvermögen des Elektronenmikroskopes Z. Physik 108, 338 [1938]; Intensitätsfragen und Auflösungsvermögen des Elektronenmikroskopes, ebenda 112, 744 [1939]; Das Auflösungsvermögen photographischer Schichten für Elektronenstrahlung, ebenda 114, 379 [1939]. In vorstehenden Literaturstellen sind diejenigen Arbeiten fremder Autoren aufgeführt, die für die eigenen Arbeiten wesentlich gewesen sind.

<sup>3)</sup> C. Paal, Ber. dtsch. chem. Ges. 37, 126 [1904].

<sup>4)</sup> A. Skita, z. B. Liebigs Ann. Chem. 427, 268 [1922]; 431, 1 [1923].

2 g Platinchlorwasserstoffsäure erforderlich ist. Zu der alkalischen Lösung werden 2 g Platinchlorwasserstoffsäure, in wenig Wasser gelöst, und etwas mehr als die berechnete Menge Hydrazinhydrat hinzugegeben. Nach beendetem Aufschäumen wird die Flüssigkeit 5 h stehengelassen und dann durch Dialyse gereinigt. Dieses Präparat wird im Verhältnis 1:10 mit Wasser verdünnt zur Untersuchung gebracht.

Das Elektronenbild Abb. 1 ist nur ein kleiner Ausschnitt aus dem Originalbild. Die Fläche des Originalbildes ist viermal so groß, so daß durch Auszählung der Teilchen bestimmter Größe sich außerordentlich genaue **Teilchenverteilungskurven** gewinnen lassen. Ein Vergleich der Aufnahme Abb. 1 mit den ersten Elektronenbildern kolloider Metalle<sup>5)</sup>

— 1  $\mu$  —

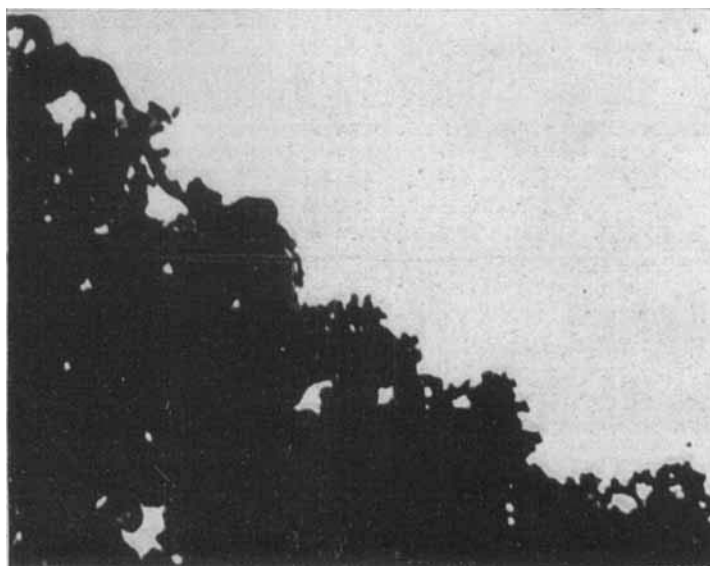


Abb. 4. Platinschwarz mit stark aufgelockertem Gefüge. (Vergrößerung 50000 fach.)

zeigt den Fortschritt, der in einer verhältnismäßig kurzen Zeitspanne bei der elektronenmikroskopischen Methode erreicht werden konnte<sup>6)</sup>.

Als weiterer kolloider Katalysator wurde ein nach Skila hergestelltes Platinpräparat untersucht. Das Präparat wurde nach folgender Vorschrift hergestellt:

1 g Platin als Platinchlorwasserstoffsäure in 50 cm<sup>3</sup> Wasser und eine Lösung von 8 g Gummi arabicum in 50 cm<sup>3</sup> Wasser werden bei Zimmertemperatur zusammengegeben und mit 25 cm<sup>3</sup> einer 0,5%igen Hydrazinhydratlösung versetzt. Die Mischung wird eben bis zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen auf 0° wird 10%ige Sodalösung bis zur alkalischen Reaktion zugegeben und darauf unter ständigem Rühren langsam erwärmt. Wenn nach einer Stunde Schwarzfärbung eingetreten ist, (gewöhnlich zwischen 50 und 60°) wird bis zum Sieden erhitzt und kurz gekocht. Diese Lösung wurde in der Verdünnung 1:15 für das Präparat verwendet.

<sup>5)</sup> D. Beischer u. F. Krause, Das Elektronenmikroskop als Hilfsmittel der Kolloidforschung, Naturwiss. 25, 825 [1937], und: Das Elektronenmikroskop in der Kolloidchemie, diese Ztschr. 51, 331 [1938].

<sup>6)</sup> Vgl. auch R. v. Borries u. E. Ruska, Ein Ultramikroskop für Forschungsinstitute, Naturwiss. 27, 577 [1939], hier auch weitere Literatur.

— 1  $\mu$  —

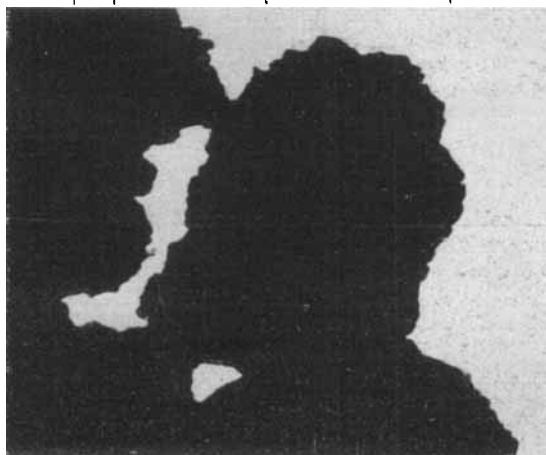


Abb. 6. Aggregate eines Nickelkatalysators. (Vergrößerung 50000 fach.)

Abb. 7. Eisenoxyd durch photochemische Zersetzung von Eisenpentacarbonyl hergestellt. (Vergrößerung 33000 fach.)

Bei dem in Abb. 2 wiedergegebenen Bild ist ebenso wie in allen übrigen Aufnahmen der Arbeit die Strecke von 1  $\mu$  angegeben, um die jeweilige Vergrößerung zu charakterisieren. Ein 0,1  $\mu$  entsprechender Teilstrich ist ebenfalls auf allen Bildern eingezeichnet, um die Abschätzung der Teilchengrößen sowie der Bildschärfe zu erleichtern. Die Teilchengröße ist bei der Aufnahme Abb. 2 im Mittel 250 Å. Hervorzuheben ist bei dieser mit guter Schärfe durchgeführten Aufnahme, daß die unscharfe Begrenzung der einzelnen Teilchen durch das Schutzkolloid bedingt ist. Das letztere umhüllt die Teilchen und bewirkt, da es selbst bereits eine merkliche Elektronenstreuung verursacht, einen stetigen Übergang an den Teilchengrenzen. Die hochdispersen Einzelteilchen des Schutzkolloids (Größe etwa 100 Å) sind als körniger, auf der Trägerfolie liegender Untergrund sichtbar.

#### Katalysatoren ohne Trägersubstanz.

Die nächsten drei Bilder zeigen Platinkatalysatoren in verschieden feiner Aufteilungsform. Es ist bekannt, daß die katalytische Leistung von Platin stark von der Aufteilungsform abhängt. So ist die katalytische Leistung von Platinschwarz wesentlich größer als die von Platinschwamm.

Abb. 3 bringt die Aufnahme eines Platinschwammkatalysators, der durch Erhitzen von Ammoniumplatinchlorid hergestellt wurde. Ebenso wie bei allen folgenden Aufnahmen ist hier das Präparat freitragend am Rande des Objektträgers (ohne Anwendung einer Trägerfolie) gehalten. Neben den gröberen Aggregaten, deren Durchmesser in der Größenordnung von 0,4  $\mu$  liegt, sehen wir auch sehr fein verteilte Substanz, deren Partikelgröße sich zwischen 30 und 100 Å bewegt.

Ein Elektronenbild von Platinschwarz vermittelt Abb. 4. Das Präparat wurde durch Reduktion von Platinchlorwasserstoffsäure in alkalischer Lösung durch Formalin nach folgender Vorschrift hergestellt:

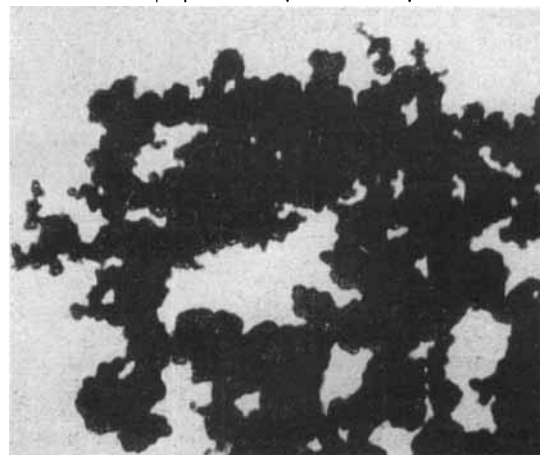
Zu 10 cm<sup>3</sup> 5%iger Platinchloridlösung läßt man nach Zusatz von 7 cm<sup>3</sup> Formalin unter guter Kühlung allmählich 10 cm<sup>3</sup> 50%iger Natronlauge tropfen. Nach kurzem Stehen und einstündigem Erwärmen auf 55° wird das Gemisch geschüttelt, dekantiert, gewaschen und abfiltriert.

Die mittlere Dicke der Strukturen liegt in der Größenordnung 100 bis 200 Å. An einigen Stellen finden sich Feinheiten bis herab zu 50 Å. Bemerkenswert ist der stark aufgelockerte Bau, der aus den zahlreichen Durchstrahlungsstellen im Bilde hervorgeht und der einen Zutritt der am Katalysator reagierenden Substanzen in das Innere des Katalysators zuläßt.

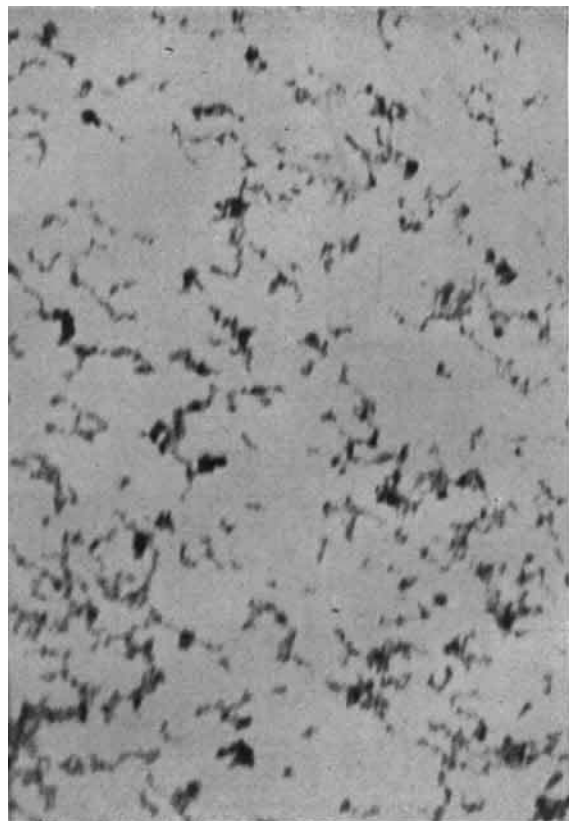
Ein weiteres Platinschwarz von noch wesentlich feinerem Aufbau zeigt Abb. 5. Der Katalysator dient in einem Rauchverzehrer zur Oxydation von Methylalkohol. Die Feinstrukturen dieses Objektes mit teilweise faserigem Charakter liegen zwischen etwa 30 und 100 Å.

Die Umrisse der Aggregate eines Nickelkatalysators vermittelt die Aufnahme Abb. 6. Das Präparat wurde durch Zersetzen von Nickeloxalat und Reduktion zu Nickel im Wasserstoffstrom bei 350° gewonnen. Die größeren Aggregate haben einen mittleren Durchmesser von 1  $\mu$ . An diesem Beispiel ist sehr schön zu sehen, daß auch schon aus den Umrisen der

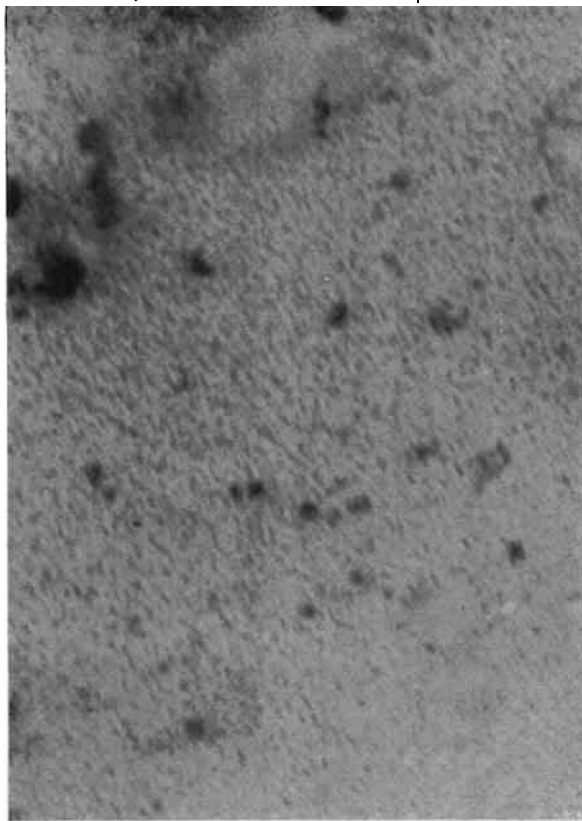
— 1  $\mu$  —



1  $\mu$



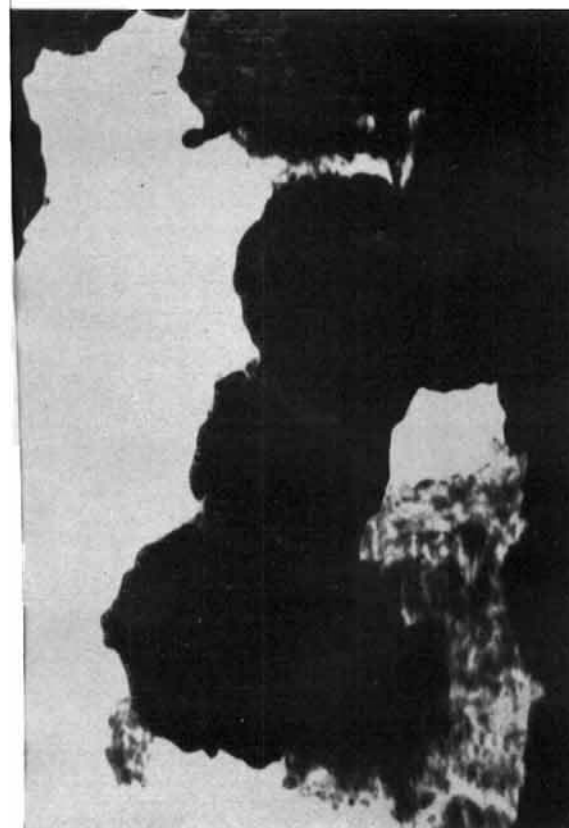
1



2

Abb. 1. Kolloider Platin-katalysator nach *Paal* mit durch die Wirkung des Schutzkolloides bedingter, fadenförmiger Aneinanderreihung der 30—100 Å großen Einzelteilchen. (Aufgebracht auf Kollodiumhaut, Vergrößerung 75 000 fach.)

Abb. 2. Kolloider Platin-katalysator nach *Skita* mit durch das Schutzkolloid bewirkter unscharfer Abbildung der Teilchengrenzen. (Vergrößerung 75 000 fach.)



3



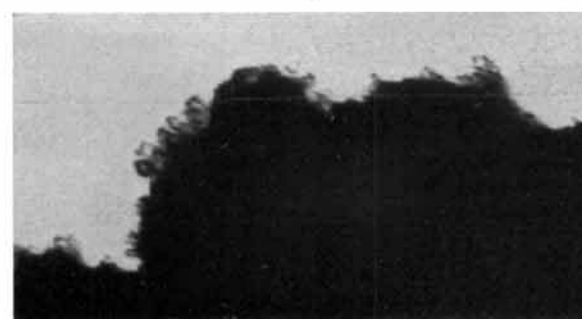
5

Abb. 3. Platinschwamm aus Ammoniumplatinchlorid. (Vergrößerung 75 000 fach.)

Abb. 5. Platinschwarz aus einem Rauchverzehrer. (Vergrößerung 75 000 fach.)



8



9

Abb. 8. Aluminiumoxydgel mit fadenförmigen Strukturen an den Randpartien. (Vergrößerung 75 000 fach.)

Abb. 9. Silicagel mit äußerst feiner Substanzaufteilung. (Vergrößerung 75 000 fach.)

1  $\mu$

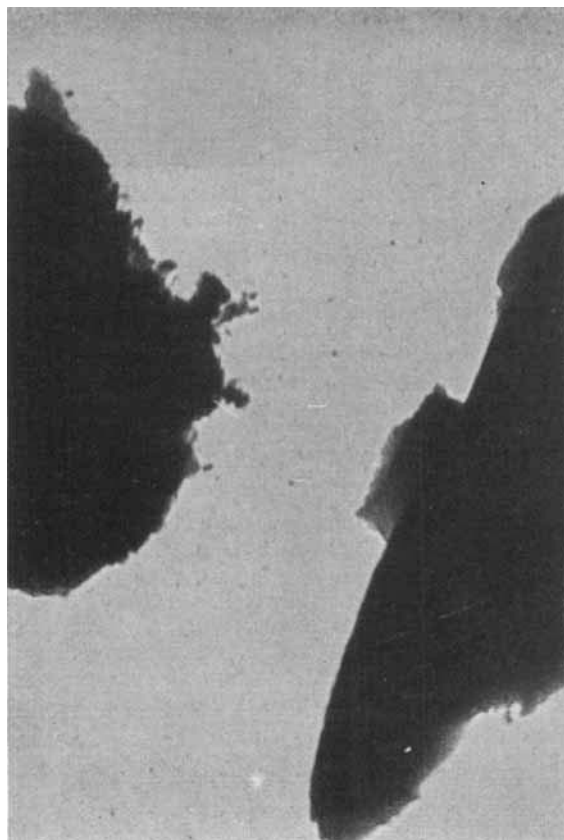


Abb. 10. Aktivkohle. (Vergrößerung 50000fach.)

Abb. 11. Benutzter Palladiumasbestkatalysator und links unten unbelegte Asbestfasern in gleicher Vergrößerung. (Vergrößerung 50000fach.)

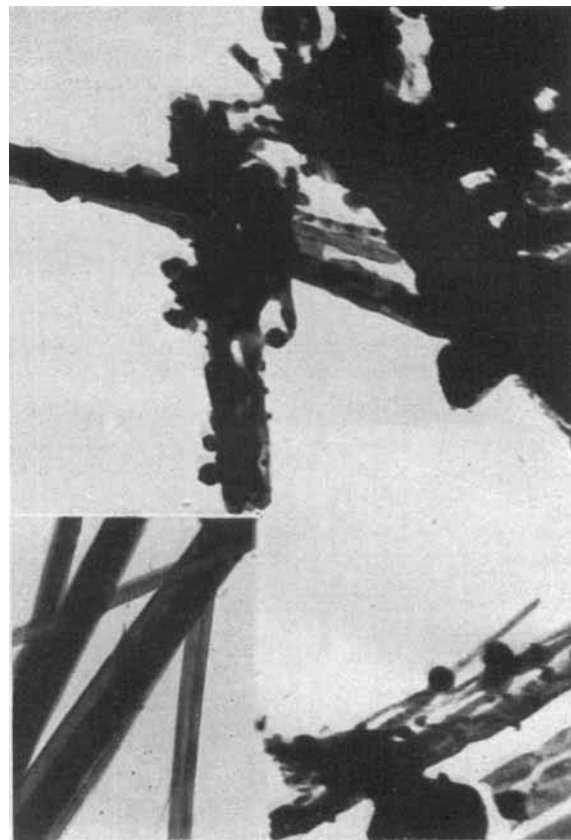
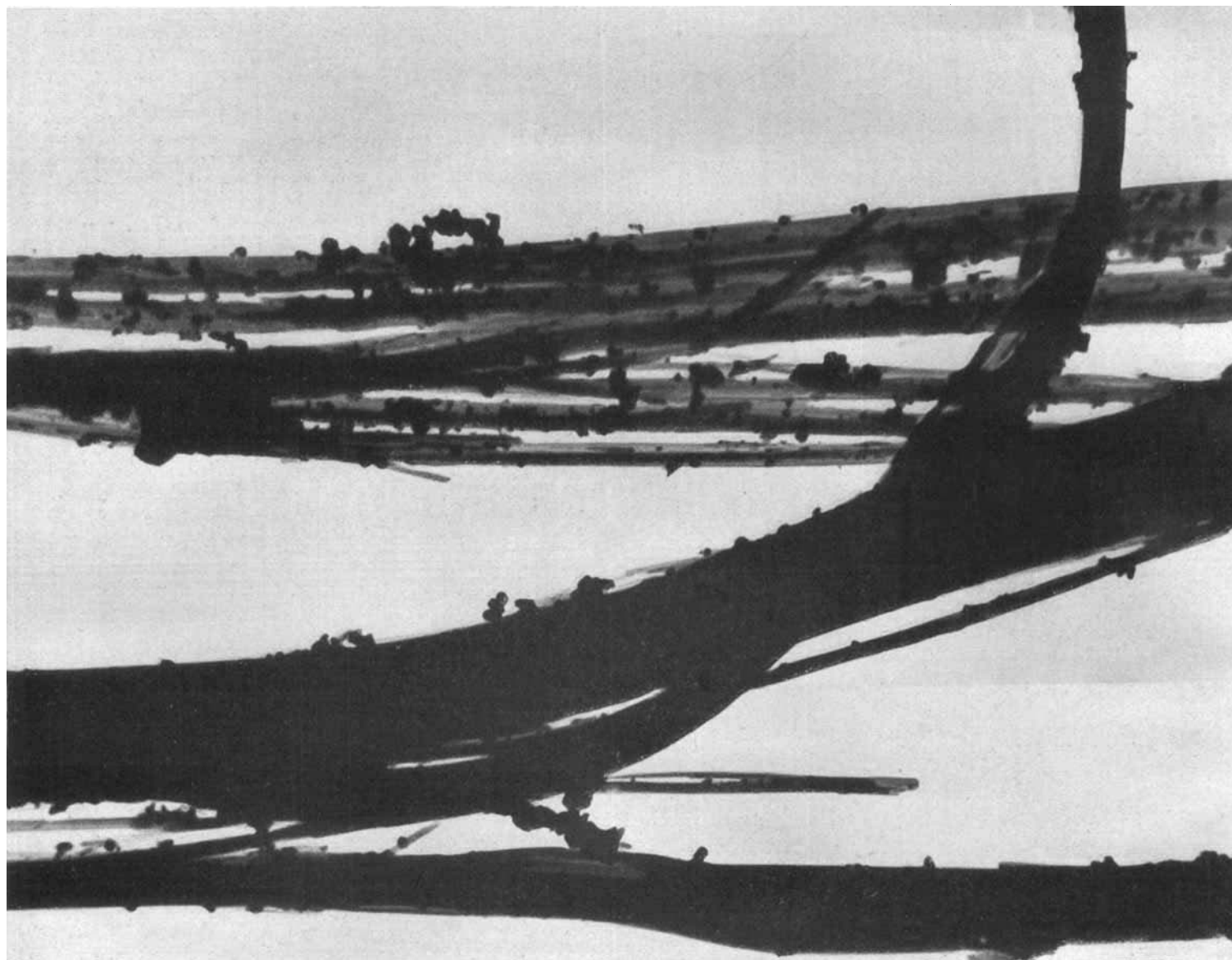


Abb. 12. Unbenutzter Palladiumasbestkatalysator. Das Stereobild dieses Objektes enthüllt die überraschende Tatsache, daß Asbest aus feinsten, 30 Å dicken Bändern besteht, die sich vielfach aufspalten.

Nur in dieser Abb. ist der überwiegende Teil des ganzen Gesichtsfeldes wiedergegeben. Man erkennt das relativ zur Bildschärfe außerordentlich große Gesichtsfeld des neuen Universal-Elektronenmikroskopes. (Vergrößerung 50000fach.)

10

11





Aggregate Rückschlüsse auf die Kristallitgröße gezogen werden können. Im Anschluß an frühere vergleichende Untersuchungen von D. Beischer<sup>7)</sup> wurde von diesem Objekt auch eine Bestimmung der Kristallitgröße aus Röntgenbeugungsdiagrammen durchgeführt. Ein mittlerer Kristallitdurchmesser von 0,1  $\mu$  ließ sich aus den Diagrammen abschätzen. Diese Abschätzung steht in leidlicher Übereinstimmung mit der durchschnittlichen Periode der Randkonturen dieser Abbildung.

Das Bild eines Eisenoxydkatalysators, der photochemisch aus Eisenpentacarbonyl hergestellt wurde, vermittelt Abb. 7. Wir sehen hier neben größeren Aggregaten mit 0,1–0,2  $\mu$  Durchmesser einzelne sehr viel feinere Bestandteile. Das gleiche Objekt, jedoch durch thermische Zersetzung bei 200° aus Eisenpentacarbonyl erhalten, hat M. v. Ardenne schon in Abb. 27 der oben zitierten Arbeit<sup>8)</sup> gezeigt. In dieser früheren Aufnahme sind fast im ganzen Gesichtsfeld sehr feine Aggregate zu sehen, deren kleinste Durchmesser (30–50 Å) kaum größer sind als der röntgenographisch bestimmte Durchmesser der Primärkristallite von derart hergestelltem  $\gamma$ -Eisenoxyd (etwa 20 Å).

In der zuvor erwähnten Veröffentlichung<sup>8)</sup> findet sich auch bereits eine Aufnahme von Vanadinpentoxyd, das ebenfalls als Katalysator Verwendung findet.

Während die Feinstruktur der bisher besprochenen Katalysatoren mit dem heute gegebenen Auflösungsvermögen des Universal-Elektronenmikroskopes noch deutlich dargestellt werden konnte, liegt bei den folgenden drei Katalysatoren die Feinstruktur schon so nahe an der Grenze des Auflösungsvermögens, daß weiter gehende Einzelheiten schwer erkennbar sind. Doch genügen die Aufnahmen schon, um den hochdispersen Bau dieser viel benutzten Präparate aufzuzeigen.

Abb. 8 gibt das Oberflächenbild eines Aluminiumoxydgels mit fadenförmigen Strukturen wieder. Die Fäden haben eine Dicke von etwa 30–100 Å.

Das Objekt wurde durch Fällung von Aluminiumhydroxyd bei 20° mit überschüssigem Ammoniak aus Aluminiumnitrat hergestellt. Der Niederschlag wurde viermal dekantiert, auf der Nutsche gewaschen und 12 h im Vakuumexsiccator über Phosphorpentoxyd getrocknet.

Im Hinblick auf den bekannten Alterungsvorgang sei erwähnt, daß die Aufnahme nur etwa 24 h nach der Präparierung durchgeführt wurde.

Die äußerst feine Substanzauftteilung an der Oberfläche eines Silicagels bringt die Aufnahme Abb. 9. Das Gel wurde aus Wasserglas und Salzsäure nach folgender Vorschrift erhalten.

7 cm<sup>3</sup> 10%iges Wasserglas werden unter Umrühren langsam in 5 cm<sup>3</sup> 10%ige Salzsäure gegeben. Das primär entstehende Sol wird bis zur Chlorfreiheit dialysiert. Dabei erstarrt es zum Gel. Dieses Gel wurde auf den Objektträger gebracht und mit diesem zusammen 2 h auf 250° erhitzt.

Hervorzuheben ist in Abb. 9 die auch auf verschiedenen anderen Bildern dieser Arbeit erstmalig sichtbar gewordene schwamm- und fadenartige Auflockerung der Substanzen, die sich zweifellos bis in das Innere der Präparate fortsetzt, jedoch im elektronenmikroskopischen Bild infolge der begrenz-

<sup>7)</sup> D. Beischer, Bestimmung der Kristallitgröße in Metall- und Metalloxyd-Rauchen aus Röntgen- und Elektronenbeugungsdiagrammen und aus Elektronenmikroskopbildern, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **44**, 375 [1938].

<sup>8)</sup> M. v. Ardenne, Naturwiss. **28**, 113 [1940].

ten Durchdringungsfähigkeit der Elektronen nur in den Randpartien sichtbar ist. Die Durchmesser der feinsten Aufteilungen, die auf dem Original dieses Bildes erkennbar sind, liegen bei etwa 30–50 Å. Anderson hat 1914 den Porendurchmesser bei einem Kieselsäuregel zu 50 Å durch Bestimmung des Druckes von absorbierten Substanzen ermittelt. Dieser Dispersitätsgrad steht in guter Übereinstimmung mit den hier unmittelbar sichtbar gewordenen Aufteilungen.

Auf weiteren, hier nicht wiedergegebenen Bildern wurden die Oberflächen von technischem Silicagel und von einem Alkagel, in dem das Wasser durch Alkohol ersetzt war, beobachtet. Während bei dem technischen Silicagel eine äußerst feine Aufteilung festzustellen war, zeigten sich bei dem Alkagel vielfach 0,1  $\mu$  lange fadenartige Gebilde.

Ebenso wie die Präparate Abb. 8 und Abb. 9 dient die in Abb. 10 aufgenommene aktive Kohle nicht nur als Katalysator, sondern bekanntlich auch als Träger für mannigfache Katalysatoren und zu Adsorptionszwecken. Die Substanzauftteilung der aktiven Kohle, die in den Randpartien der Abb. 10 ersichtlich ist, hat ähnlichen Charakter wie die Aufteilung bei den zuvor besprochenen Gelen.

### Katalysatoren auf Trägersubstanz.

Aus der großen Gruppe der Katalysatoren, die auf Träger-substanzen aufgebracht sind, soll hier nur als Beispiel Palladiumasbest herausgegriffen werden. Ein Palladiumasbestkatalysator, der einige Stunden zur katalytischen Verbrennung von Wasserstoff mit Sauerstoff bei 400° benutzt worden war, ist in Abb. 11 dargestellt. Links unten sind im gleichen Vergrößerungsmaßstabe Asbestfasern ohne Palladiumbelegung abgebildet. Deutlich ist die Aufrauung der Asbestfasern durch die Benutzung (Wasseraustritt) zu sehen. Das Palladium ist auf den Fasern in Form von kristallinen Teilchen niedergeschlagen, wobei die Teilchengröße zwischen etwa 70 und 1000 Å schwankt. Ein Vergleich mit dem in Abb. 12 wiedergegebenen unbenutzten Palladiumasbestkatalysator zeigt, daß an den Palladiumteilchen durch die Benutzung keine wesentlichen Strukturänderungen erkennbar sind<sup>9)</sup>. Zugleich möge die Aufnahme Abb. 12 dazu dienen, um das relativ zur Bildschärfe außerordentlich große Gesichtsfeld der mit dem Universal-Elektronenmikroskop erhaltenen Bilder aufzuzeigen.

Auch auf dem Gebiet der Mehrstoffkatalysatoren dürfte die elektronenmikroskopische Methode und speziell das hier benutzte Universal-Elektronenmikroskop für höchstes Auflösungsvermögen wertvolle Einblicke vermitteln können. Diese Systeme sollen in späteren Arbeiten von uns untersucht werden.

Die Deutsche Forschungsgemeinschaft hat die Schaffung des bei der vorliegenden Arbeit benutzten Universal-Elektronenmikroskopes durch Bereitstellung von Mitteln entscheidend gefördert. Dem Direktor des Kaiser Wilhelm-Institutes für physikalische Chemie und Elektrochemie, Herrn Prof. Thieffen, danken die Verfasser für das besondere, der Arbeit entgegengebrachte Interesse.

Einj. 6. Februar 1940. [A. 17.]

<sup>9)</sup> Vgl. u. M. v. Ardenne u. D. Beischer, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **46** [1940] im Druck, wo in Abb. 8 eine Objektreaktionskammer beschrieben ist, mit der auch Katalysatoren während ihrer Wirkung elektronenoptisch beobachtet werden können.

## Die mechanischen Eigenschaften von Acetatstreckseide

Von Dr. HEINRICH LOHMANN

Mitteilung aus dem Forschungslaboratorium

der Deutschen Acetat-Kunstseiden A.-G. „Rhodiaseta“, Freiburg i. Br.

Die mechanischen Eigenschaften der textilen Faserstoffe im Zusammenhang mit ihrem chemischen Bau sind in der letzten Zeit von den verschiedensten Seiten eingehend untersucht worden. Da wissenschaftliche Erkenntnisse sich stets als technische Verbesserungen auswirken, ist diese intensive Bearbeitung begreiflich und auch notwendig. Der allgemeine Zusammenhang zwischen chemischem Bau und Fasereigenschaften wurde in zahlreichen Arbeiten von H. Staudinger und seiner Schule klargelegt<sup>1)</sup>. Von physikalisch-chemischer Seite wurden interessante Beziehungen besonders durch röntgeno-

graphische Untersuchungen der Fasern aufgefunden<sup>2)</sup>. Auch die Untersuchung der Doppelbrechung<sup>3)</sup> sowie der Quellung<sup>4)</sup> hat die Vorstellungen vom Faserbau vertieft. Aus allen diesen Arbeiten geht hervor, daß außer dem erforderlichen, möglichst hohen Polymerisationsgrad, dem durch die technischen Schwierigkeiten bis jetzt ziemlich enge Grenzen gesetzt sind, die An-

<sup>2)</sup> Vgl. die Zusammenfassung bei H. Mark: Physik u. Chemie der Cellulose, J. Springer, Berlin 1932 (in Technologie der Textilfasern) S. 126 ff. Siehe auch W. T. Astbury: Fundamentals of Fibre Structure, London 1933; Frey-Wyssling, Kolloid-Z. **85**, 148 [1938]; Protoplasma **27**, 372, 593 [1937]; Sisson, Ind. Engng. Chem. **30**, 530 [1938]; Plöze, Naturwiss. **27**, 693 [1939] und zahlreiche andere Arbeiten.

<sup>3)</sup> Anbrom, Frey u. a.; vgl. H. Mark: Physik u. Chemie d. Cellulose, S. 113 ff. J. M. Preston, Trans. Faraday Soc. **29**, 65 [1933].

<sup>4)</sup> Kratky u. Mitarb., Kolloid-Z. **83**, 78 [1939]; Hermans, ebenda **84**, 140, 168 [1938]; **88**, 68 [1939] u. a.