

CaF_2 -Kinkristallen in oxydierender Atmosphäre. Aus den der CaF_2 -Schmelze zugesetzten U-Oxyden entsteht CaUO_4 , welches in das CaF_2 -Gitter eingebaut wird. Wegen der strukturellen und chemischen Unterschiede von CaF_2 und CaUO_4 kommt nur partiell-isomorphe Mischkristallbildung in Frage. Die Gegenüberstellung der Strukturen von CaF_2 und CaUO_4 (rhomboedr.) ergibt eine vorzügliche pseudo-dreidimensionale Gitteranalogie beider Partner. Die gleichen Mischkristalle bilden sich auch beim Erhitzen (800 °C) der CaF_2 - UO_2 -Mischkristalle durch Oxydation des U(IV) zum U(VI). Die CaF_2 - CaUO_4 -Mischkristalle lumineszieren bei UV-Bestrahlung stark gelbgrün.

ILSE SACHER, Aachen: Zusammensetzung und Reaktionen von aluminothermischen Schläcken.

Es wurde der Phasenaufbau einer „Titanschlacke“ mit über 50 % Korund, über 25 % TiO usw. beschrieben, sowie Reaktionen

von Probekörpern dieser Schlacke gegenüber Portlandzementklinker und Magnesit. Mit Portlandzement-Klinker kommt es bei 1500 °C zu einer deutlichen Reaktion. Es tritt aber keine Verschmelzung Klinker-Titanstein ein, sondern der Klinkerrest liegt in Dicalciumsilicat-Staub eingebettet auf dem Titanstein. In den Titanstein infiltriert lediglich Kalk, der zur Bildung von Perowskit (CaTiO_3) und zur Erhöhung des $\text{CaO}\cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ -Anteils führt. Die grundsätzlich gleichen Reaktionen zeigen bei ebenfalls 1500 °C eine aus 70–80 % β -Tonerde und eine aus 60–70 % Spinell bestehende Schlacke. Gegenüber Magnesit zeigte sich bei der „Titanschlacke“ bei 1700 °C ein deutlicher Wulst an der Grenze zwischen Magnesit und Schlacke, der zu 50–60 % aus Spinell besteht und der daneben noch Geikieit (MgTiO_3) und Perowskit (CaTiO_3) enthält. Dieser hochspinell-haltige Wulst bildet sich bei 1780 °C ebenfalls zwischen dem Magnesit und der β -Tonerde-Schlacke.

[VB 385]

European Regional Conference on Electron Microscopy

Delft, 28. August bis 3. September 1960

Der Tagung waren einige die Schwerpunkte in der elektronenmikroskopischen Forschung kennzeichnende Einleitungsvorträge vorangestellt. In dem Beitrag von *G. Möllenstedt*, Tübingen, über aktuelle Probleme der Elektronenmikroskopie wurde dargelegt, an welchen apparativen und elektronenoptischen Problemen die internationale Forschung z. Zt. arbeitet. Im Mittelpunkt des Interesses stehen die Entwicklungen auf dem Gebiet der Emissions-elektronenmikroskopie und der Phasenkontrast-Elektronenmikroskopie. Die Emissionselektronenmikroskope erreichen z. Zt. ein Auflösungsvermögen von etwa 200 Å. Der große Vorteil der Emissionselektronenmikroskopie ist darin zu sehen, daß Phasenumwandlungen, Ausscheidungsvorgänge, Korngrenzwanderungen und ähnliche Effekte an kompakten Metallstücken kontinuierlich beobachtet werden können. Ein weiterer Vorteil ist der, daß die Emissionsstärke der in den Proben vorkommenden Komponenten Hinweise auf das Atomgewicht bzw. die Ordnungszahl gibt. Die letzten Entwicklungen auf dem Gebiet der Phasenkontrastmikroskopie mit Elektronenstrahlen lassen erhoffen, daß dieses neueste Gebiet der elektronenoptischen Forschung allmählich aus dem Versuchsstadium herauswächst und einer praktischen Anwendung zugänglich wird.

P. B. Hirsch, Cambridge, referierte über Elektronenmikroskopie in der Festkörperphysik und Metallurgie. Im Mittelpunkt stand die Direktdurchstrahlung von Metallen, die sich besonders in Verbindung mit der Elektronenbeugung als sehr fruchtbar für die gesamte Metallphysik erwiesen hat. Die das mechanische Verhalten der Festkörper weitgehend bestimmenden Gitterfehler können im elektronenmikroskopischen Bild sichtbar gemacht und analysiert werden.

Anorganische Chemie

E. A. Gulbransen und *T. P. Copan*, Pittsburgh, Pa., berichteten über die Korrosion von Eisen. Eisen wurde bei 450 °C mit trockenem Sauerstoff, Wasserdampf-Sauerstoff-Gemischen und Wasserdampf behandelt. Durch Sauerstoff werden kleine Oxydwhisker von 200 Å Durchmesser und 8000 Å Länge gebildet. Dagegen entstehen im Wasserdampf Kristallblättchen von 100–200 Å Dicke, 14000 Å Länge und 100000 Å Breite. Die Elektronenbeugungsanalyse zeigte, daß Whisker und Blättchen aus $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ bestehen. Oxydblättchen werden auch in Sauerstoff-Wasserdampf-Gemischen gebildet, ausgenommen bei niedrigen Wasserdampfkonzentrationen.

J. H. L. Watson, *W. Heller* und *T. Schuster*, Detroit, untersuchten Kristalle von $\beta\text{-FeOOH}$. Das Eisenhydroxyd wurde als Sediment bei der Hydrolyse von Eisenchloridlösungen erhalten. Die elektronenmikroskopische Studie der Korngrößenverteilung ergab weitgehend monodisperse spindelförmige Kristalle. Die Untersuchungen können bei der Erzeugung von „schiller layers“ ausgenutzt werden, bei denen eine gut orientierte Anordnung dieser Kristalle zur Herstellung von Schichten mit sehr reinen Interferenzfarben dient.

Über die Anordnung von Versetzungen in Graphit berichteten *G. K. Williamson* und *C. Baker*, Berkely und Cambridge. Sie entspricht exakt der Theorie für eine Schichtstruktur mit kleineren Stapelfehlerenergie. Zwillingsskorngrenzen bestehen aus dreieckigen Gebieten von Stapelfehlern, welche mit ähnlichen Gebieten normaler Gitterstruktur abwechseln. Diese Gebiete sind durch Versetzungen voneinander getrennt. Zwischengitteratome und Leerstellen können im Graphit durch Bestrahlung, Leerstellen auch durch Abschrecken erzeugt werden. Bei geeigneter Wärmebehandlung agglomerieren diese Gitterdefekte zu Schleifen („loops“). Die

Gitterstörungen bewirken zusammen mit den Versetzungen beträchtliche Unterschiede in den mechanischen Eigenschaften.

Gitterschädigungen in Graphit durch Neutronenbestrahlung und das Ausheilen durch Erwärmung studierte *W. Böllmann*, Genf. Gitterfehler in bestrahltem Graphit mit einer Ausdehnung von 10 Å sind oft nur im Dunkelfeldbild sichtbar, während sie im Hellfeldbild unentdeckt bleiben. Bestrahlter und bei Raumtemperatur untersuchter Graphit zeigt viele dunkle und helle Flecken mit einer Ausdehnung von 10–60 Å und verschiedentlich ebenso schmale, dunkle und helle Schleifen. Beim Aufheizen verschwinden viele dieser Defekte, während neue erscheinen und sich an bestimmten Stellen häufen. Nach Aufheizen auf 2200 °C verschwinden alle Bestrahlungsdefekte.

I. M. Dawson, *E. A. Follett* und *D. M. Donaldson*, Glasgow, berichteten über die Struktur von oxydiertem und bestrahltem Graphit, wobei sie Dünn schnitte von synthetischem Graphit herstellten. Durch eine besondere Aufnahmetechnik gelang es, dieselbe Objektstelle in verschiedenen Zuständen während des Oxydationsvorganges aufzunehmen. Die Oxydation beginnt zunächst an den Poren- und Korngrenzen; verschiedene Netzebenen werden verschieden stark angegriffen.

J. Demny, *H. Poppe*, *O. Rang* und *K. J. Schulze*, Mosbach, zeigten einen Film über Stapelfehler und Versetzungen in einkristallinen Gold-Lamellen. Sie untersuchten übereinanderliegende, chemisch gewachsene Goldkristalle mit der (111)-Ebene als Blättchenebene. Die durch Übereinanderlagerung entstehenden Moiréstreifen erlauben die Beobachtung der Wanderung von Versetzungen. Auch kann die Bildung von Stapelfehlern durch Aufspaltung von Versetzungen beobachtet werden. An mechanisch düngeschlagenen Goldfolien von einigen hundert Å Dicke mit einer Textur in (100)-Ebene als Folienebene wurden Bewegungen einzelner Versetzungslinien, sprunghafte Ausbreitung sich kreuzender Stapelfehler, Entstehung und Verschwinden von Versetzungen und Auslöschung von Stapelfehlern, die gegeneinander laufen, gezeigt. In derartigen elektronenmikroskopischen Untersuchungen ist es tatsächlich möglich, einen Einblick in das Geschehen im Kristallgitter zu gewinnen.

H. Düker, Stuttgart, beobachtete Umwandlungs- und Ausscheidungsvorgänge unter dem Emissionselektronenmikroskop. Mit einer speziell für diesen Zweck gebauten Vakuumfilmkamera konnte das Elektronenbild unmittelbar auf einen 16-mm-Schmalofilm aufgenommen werden. Da beim Emissionselektronenmikroskop das Objekt mit Ionen beschossen wird, die einem Gasentladungsrohr entstammen, das mit beliebigen Gasen betrieben werden kann, ist es durch Verwendung chemisch aktiver Gase möglich, Reaktionen an der Oberfläche des Objektes absichtlich herbeizuführen und bei einstellbaren Temperaturen im Elektronenmikroskop zu beobachten. Als Beispiel für das Aufnahme-Verfahren wurde die α - γ -Umwandlung von Stahl mit 0,45 % Kohlenstoff bei Beschuß mit Ar-Ionen bei einer Temperatur von 800 °C gezeigt. Die Sauerstoffaufnahme von reinem Eisen diente als Beispiel für die Einwirkung des Entladungsrohrs auf die Objektoberfläche. Dabei wurde reines Eisen mit Luft-Ionen beschossen. Die Annahme von Hansen, nach der α -Eisen mehr Sauerstoff löst als γ -Eisen, konnte im Experiment bestätigt werden. Infolge der geringeren Aufnahmefähigkeit für Sauerstoff treten in der γ -Phase pyramiden- oder schuppenförmig Oxydausscheidungen auf, die sich im Bild sehr deutlich vom metallischen Untergrund abheben. Dabei wachsen die Oxyde auf energetisch günstigen Gitterebenen auf. Bei Rückwandlung der Probe von der γ -Phase in die α -Phase durch Temperaturerniedrigung verschwinden die Oxyde, da der

Sauerstoff infolge der größeren Löslichkeit im α -Eisen wieder gelöst wird.

Abdampfstrukturen und Verunreinigungen an NaCl untersuchte H. Bethge, Halle/S. Durch das von Bassett 1958 eingeführte Golddekorationsverfahren gelang es, die (zumeist nur einen Netzebenenabstand hohen) Stufen von wohldefinierten Lamellensystemen abzubilden, die im Hochvakuum durch Abdampfen auf NaCl-Kristallen erzeugt werden. Neben diesen Strukturen treten den Erwartungen der Theorie entsprechend auch Abdampfrücken auf, die stärker verunreinigte Versetzungen zugeschrieben werden. Entlang von aus Versetzungen aufgebauten Feinkorngrenzen sind oft Knicke aufzufinden, deren Entstehen durch eine „Hängenbleiben“ der Abdampffronten an Verunreinigungen erklärt wird. Um diese Vermutung zu bestätigen, wurden Abdampfstrukturen an Kristallen untersucht, die verschieden stark mit Calciumkristallen verunreinigt waren. Ein Verunreinigungsgrad von $5 \cdot 10^{-6}$ Mol Ca bewirkt einen sägezahnartigen Verlauf der Lamellenstufen. Bei höheren Konzentrationen wird dagegen die Ausbildung gut erkennbarer Lamellenfronten völlig unterdrückt. Hiermit ist ein Weg gezeigt, die Verteilung von solchen Fremdatomen in Kristallen zu untersuchen, die eine genügend unterschiedliche Gitterbildung bewirkten.

H. Grothe und G. Schimmel, Frankfurt/Main, berichteten über Untersuchungen zur Kalksandstein-Reaktion. Durch ein besonderes Präparationsverfahren gelang es, die bei der Reaktion gebildeten Kristalle zu isolieren und im Elektronenmikroskop zu untersuchen. Die Beugungsanalyse zeigte, daß es sich um leistenförmig gewachsenen Tobermorit handelte, der hinsichtlich der Gitterstörungen weitgehende Analogie mit natürlichem Tobermorit zeigte. In einem Diskussionsbeitrag wies Radczewski, Aachen, darauf hin, daß bei der Hydratation von Calciumsilicaten durch Kupezyk (Aachen) das gleiche Mineral gefunden und elektronenmikroskopisch untersucht worden sei.

C. Sella, Bellevue, verglich die photolytische Bildung von Silber aus Silberbromid bei Lichteinwirkung mit der analogen Umwandlung bei Einwirkung von Elektronenstrahlen. In beiden Fällen läßt sich die Bildung der Silberkeime sehr gut verfolgen, sofern diese eine Größe von 10 \AA überschritten haben. Mittels Elektronenbeugung läßt sich gleichzeitig die Orientierung der Kristalle bestimmen, und es zeigt sich, daß in den meisten Fällen folgende Ebenen parallel liegen: (111) von AgBr mit (110) von Ag. Bei Bestrahlung mit Elektronenstrahlen wurde eine Bildung von Fäden beobachtet, die zunächst aus AgBr bestehen und sich in Ag umwandeln, wobei diese Umwandlung nie vollständig ist.

E. Wiesenberger, Berlin, berichtete über Fortschritte der elektronenmikroskopischen Erfassung kleinsten Substanzmengen. Durch Umsetzen von elektrolytisch gefällten Kupferspuren mit Pikrolonsäure gelingt es, noch $5 \cdot 10^{-11} \text{ g}$ Kupfer nachzuweisen. Man kann die Pikrolonatbildung auf einen Teil der Kupferfällung beschränken und das restliche Kupfer durch Elektronenbeugung identifizieren. Allerdings verlangen derartige Arbeiten eine spezielle Präparationstechnik.

Organische Chemie

Bei der Untersuchung organischer Substanzen im Elektronenmikroskop treten Veränderungen durch Strahlenschäden auf, die sich in einem Verlust der Nichtkohlenstoffatome äußern (L. Reimer, Münster). Der Substanzverlust ist mit einem Abbau der kristallinen Struktur verbunden und läßt sich daher im Elektronenbeugungsbild verfolgen oder auch mit Hell- und Dunkelfeldabbildungen demonstrieren. Auch kann bei farbigen Substanzen die Lichtabsorption im sichtbaren Spektralbereich herangezogen werden.

Trotz dieser prinzipiellen Schwierigkeit ist es nach M. Camp, Port Sunlight, bei vorsichtiger Bestrahlung möglich, organische Substanzen zu untersuchen. Durch Einsatz des Feinstrahlkondensors am Siemens Elmiskop 1 ließ sich dieses Gerät als Beugungskamera für Seifen- und Fettkristalle benützen und ergab ausgezeichnete Einkristalldiagramme. Im allg. ist es jedoch üblich, organische Substanzen nach Replica-Methoden zu untersuchen. I. M. Dawson und E. A. C. Follett, Glasgow, zeigten auf diesem Wege gewonnene Aufnahmen von vielmolekularen Wachstumsschritten in Stearinäure. Diese „Schritt-Aufspaltung“ (step dissociation) wird auf der Basis der Bildung von Versetzungsanordnungen diskutiert. Diese Versetzungen wirken als „self reproducing“ Kerne für das Wachstum in multimolekularen Schritten.

D. C. Bassett und A. Keller, Bristol, diskutierten die Ähnlichkeit im Habitus zwischen Paraffin- und Polyäthylen-Einkristallen. Es wurden dünne Lamellen untersucht, deren Schichtung auf den Aufbau des Kristalls aus zickzackförmig senkrecht zur Lamellenoberfläche angeordneten Kettenmolekülen zurückzuführen ist. Diese Erklärung wurde durch vergleichende Beobachtungen an Paraffin gefunden, das aus heißem Petroläther auf elek-

tronenmikroskopischen Objekträgern kristallisierte. Gleitsysteme und -richtungen ließen sich durch direkte Beobachtung der Lamellen oder über das Platin-Kohle-Abdruckverfahren indizieren, Umlagerungsvorgänge durch Annahme von Unterzellen in den Kettenmolekülen erläutern. Diese Ergebnisse lassen sich weitgehend auf Polyäthylen übertragen.

Biochemie

E. Leduc und W. Bernhard, Villejuif, beobachteten unter Verwendung eines wasserlöslichen Einbettungsmittels (X-133/2097 (Staubli)) und mit Formalin-Fixation die Hydrolyse von Rattenpankreas-Ultradünn schnitten in 10-proz. Perchlorsäure bei 37°C . Schon nach 15 min ist die Elektronendichte des Chromatins des Kernes herabgesetzt, bei längerer Einwirkungszeit (4–6 h) schreitet dieser Prozeß fort; nach 16 h ist das Chromatin von zahlreichen kleinen Löchern durchsetzt, während das umgebende Schnittmaterial (vermutlich Protein) der Behandlung widersteht. Diese Resultate lassen sich mit den Beobachtungen der HCl-Hydrolyse und Nuclease-Verdauung an der Desoxyribonucleinsäure (DNS) des Kerns und der Ribonucleinsäure (RNS) des Cytoplasmas vergleichen.

H. Theman, Münster, schilderte eine leicht zu handhabende Technik zur Beobachtung von Glykogen im Elektronenmikroskop mittels Bescher-Carminfärbung, welche bislang infolge der Inertheit von Glykogen gegenüber OsO_4 nur schwer möglich war. (1. OsO_4 -Fixation, 2. Alkohol, 3. Carminfärbung für 5 sec bis 2 min je nach Material, 4. Differenzierung in Methanol-Äthanol-Gemisch, 5. abs. Alkohol bzw. Aceton, 6. Einbettung in Methacrylat bzw. Vestopal). P. Drochmans, Brüssel, arbeitete mit Permanganatfärbung, sowohl an isoliertem Glykogen als auch an Gewebeschnitten. Nach seinen Untersuchungen besteht das Glykogen aus elektronenabsorbierenden Körnern von $60\text{--}120 \mu\text{m}$ Durchmesser, die sich aus Partikeln von $10\text{--}15 \mu\text{m}$ Durchmesser zusammensetzen.

A. Kleinschmidt und D. Lang, Frankfurt/Main, berichten über die intrazellulären Formationen von Bakterien-DNS und anderem Kernmaterial: nicht nur an Dünnschnitten, sondern auch an Oberflächenpräparaten durch Spreitung von Protein-Mischfilmen lassen sich langfädige Elemente der einzelnen Makromoleküle abbilden. Selbst von einzelnen Bakterien, deren Zellwand enzymatisch abgebaut ist (Protoplasten), läßt sich die DNS als zusammenhängendes System eines partiell auseinandergezogenen Fadens auf großen Flächen herstellen. Das Spreiten auf der Wasserfläche kann für die Darstellung der Wirkung verschiedener Agentien extrazellulärer DNS benutzt werden. Der Abbau, z.B. durch spezifische Enzyme, Röntgenstrahlen, Erhitzen u.a., wird vor dem Zusatz von Protein zur Filmbildung durchgeführt. Die morphologischen Änderungen werden mit normalen Präparaten verglichen.

D. Peters, Hamburg, untersuchte die Einwirkung von Trypsin auf Elementarkörper von Vaccine-Virus. Die Wirkung entspricht der von Pepsin bzw. Papain. Peripher Proteinschichten und zentrale Verdichtungen werden unabhängig vom pH abgebaut, der DNS-haltige Innenkörper wird nur bei bestimmten Ionenstärken sichtbar angegriffen. Ionenarmes Trypsin löst einen Teil der Bindungen des Innenkörpers ohne sichtbare Strukturänderungen, so daß restliche Bindungen z.B. durch DN-Asen gespalten werden können. Durch Einwirkung gepufferten Trypsins auf fixierte Elementarkörper wird fädiges Material sichtbar, das sich als stark DNS-haltig erweist und dessen Grundelement das DNS-Molekül zu sein scheint.

Über Lipoide referierte u.a. W. Stoeckenius, New York. Die dunklen Linien der Hell-Dunkel-Streuung OsO_4 -fixierter Myelinfiguren von Phospholipiden wurde ursprünglich dem an die ungesättigten Fettsäureketten gebundenen Osmium zugeschrieben. Es wird jedoch mehr Osmium aufgenommen, als der vorhandenen Zahl von Doppelbindungen entspricht. Sobald man aber die hydrophilen Gruppen durch Reaktionen mit Schwermetallen blockiert, bevor mit OsO_4 fixiert wird, wird die Osmiumaufnahme beträchtlich herabgesetzt, wie elektronenmikroskopische Bilder zeigen. Daraus folgt, daß das Osmium hauptsächlich an die hydrophilen Gruppen der Lipoide gebunden ist, wenn nur mit OsO_4 fixiert wird.

H. J. Trurnit und G. Schidlovsky, Baltimore, Md., untersuchten ein Membran-Modellsystem: Monomolekulare Filme aus Palmitinsäure, Behensäure sowie der ungesättigten Brassidinsäure wurden nach der Blodgett-Langmuir-Technik zu mehrlagigen Schichten präpariert, in Methacrylat eingebettet und senkrecht zur Schicht geschnitten. Diese Schnitte zeigen periodische Strukturen aus alternierenden hellen und dunklen Linien, die große Ähnlichkeit mit den Aufnahmen von Membransystemen biologischen Materials haben. Die Struktur des Modellsystems wird als Funktion des Seifengehaltes der monomolekularen Schicht, der Kettenlänge der Fettsäure und der Ordnungszahl des zweiwertigen Kations im Seifenmolekül gedeutet. OsO_4 -Einwirkung wirkt stabilisierend.

[VB 384]