

Elektronenacceptoren waren wirksam: Lewis-Säuren (z. B.  $\text{BF}_3$ ,  $\text{AlCl}_3$ ); Nitroverbindungen (1.3.5-Trinitrobenzol, 2-Nitroindan-1.3-dion; Cyanverbindungen (Tetracyanäthylen; 1.5-Dicyannaphthalin); Carbonsäureanhydride (Tetrachlorphthalsäureanhydrid u. a.); Ester (Äthylentetracarbonsäuretetraäthylester); Halogenverbindungen (Triphenylchlormethan u. a.); Chinone (p-Chloranil u. a.); Ketoverbindungen (Benzil, Pyren-3-aldehyd); Azoverbindungen (Acridin u. a.). Interessanterweise konnten bei Verwendung von Elektronenacceptoren als Grundsubstanz nach Dotierung mit Elektronendonatoren ebenfalls starke Erhöhungen der photoelektrischen Empfindlichkeit gemessen werden.

Zwischen der Konzentration an Elektronenacceptoren und der photoelektrischen Empfindlichkeit des dotierten Polyvinylcarbazols besteht ein klarer Zusammenhang. Zur Erklärung der Ladungsträgerbildung in den dotierten Schichten wird angenommen, daß eine lichtinduzierte Elektronen-

überführung zwischen den Vinylcarbazolresten und den Acceptor-Störstellen stattfindet.

In einer Diskussionsbemerkung zum Problem der Halbleitereigenschaften von Phthalocyaninen wies C. Haman (Dresden) darauf hin, daß sich abweichende Meßergebnisse verschiedener Autoren sehr wahrscheinlich auf eine Nichtbeachtung der unterschiedlichen elektrischen Eigenschaften der Phthalocyanin-Modifikationen zurückführen lassen. Beispielsweise ergaben Messungen der Thermospannungen folgende Werte:  $\beta$ -Form:  $+ 50 \mu\text{V}/^\circ\text{C}$ ;  $\alpha$ -Form:  $+ 1100 \mu\text{V}/^\circ\text{C}$ ;  $\alpha'$ -Form:  $+ 1350 \mu\text{V}/^\circ\text{C}$ ;  $\gamma$ -Form:  $+ 900 \mu\text{V}/^\circ\text{C}$ . Eine Mischung der  $\beta$ - und der  $\alpha$ -Form zeigte eine negative Thermospannung von  $-70 \mu\text{V}/^\circ\text{C}$ . Während sich die  $\alpha'$ -Modifikation beim Fällen aus  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bildet, entsteht die  $\beta$ -Modifikation aus der  $\alpha$ -Form durch Erwärmen auf  $280^\circ\text{C}$ . Die  $\gamma$ -Modifikation erhält man durch mechanische Behandlung der  $\beta$ -Form, z. B. durch Vermahlen mit Phthalsäureanhydrid. [VB 871]

## Fortschritte der Elektronenmikroskopie

Vom 26. August bis 3. September 1964 fand in Prag die dritte europäische Regionalkonferenz für Elektronenmikroskopie statt. Es war die erste übernationale Tagung dieses Fachgebietes, die in einem Ostblockstaat abgehalten wurde. Entsprechend war die Zahl der Vortragenden aus Ostblockländern bedeutend größer als bei entsprechenden Tagungen in Westeuropa. Die Vorträge vermittelten einen ausgezeichneten Überblick über die Forschungsrichtungen und das Niveau der Arbeiten in Osteuropa und fanden auch aus diesem Grunde großes Interesse bei den Besuchern aus westlichen Ländern.

Fortschritte in der angewandten Elektronenmikroskopie können vor allem erzielt werden durch eine Steigerung der Leistungsfähigkeit (Auflösungsvermögen) der Geräte, durch die Anpassung der Geräte an spezielle Aufgaben bei unveränderter elektronenoptischer Auflösung und durch neue Präparations- und Untersuchungsmethoden.

Alle theoretischen und experimentellen Arbeiten über die Auflösungsgrenze der Elektronenmikroskope zeigten, daß bei den handelsüblichen Hochleistungsgeräten (maximale Strahlspannung 100000 Volt) die nach der Theorie mögliche Leistungsgrenze nahezu erreicht worden ist. Unterschiede in den Angaben über die Auflösungsgrenze dürften mindestens teilweise auf verschiedene Meßverfahren zurückzuführen sein. Als Beispiel sei erwähnt, daß T. Komoda Gitternetzebenen in Goldeinkristallen mit einem Netzebenenabstand von  $2,35 \text{ \AA}$  direkt abbilden konnte. Das  $40 \text{ \AA}$  dicke Goldpräparat wurde durch epitaktisches Aufdampfen hergestellt und mit schrägeinfallendem Elektronenstrahl so beleuchtet, daß Zentralstrahl und gebeugter Strahl (111-Reflex) symmetrisch zur optischen Mikroskopachse lagen.

Wenngleich dieses Auflösungsvermögen die Leistungsfähigkeit moderner Elektronenmikroskope erkennen läßt, so darf der Wert von  $2,35 \text{ \AA}$  jedoch nicht auf andere Präparate und Untersuchungsbedingungen übertragen werden. J. Heydenreich, H. Bethge und U. Ruess (Halle/Saale) haben erstmalig ein Verfahren zur objektiven Auswertung von Auflösungstestaufnahmen mit Hilfe der Äquidensitometrie nach Lau und Krug vorgeschlagen. Sollte sich diese Methode einbürgern, so wäre es endlich möglich, Auflösungsangaben für Elektronenmikroskope, die an verschiedenen Stellen mit verschiedenen Geräten ermittelt wurden, zu vergleichen.

Für die Anpassung der Elektronenmikroskope an spezielle Aufgaben ist es erforderlich, die Präparate physikalisch oder chemisch definiert zu beeinflussen. Mehrere Vorträge befaßten sich mit entsprechenden Vorrichtungen. K.-H. Herrmann und W. Loebe (Berlin) berichteten über eine Objektraumkühlung am Elmiskop I, mit der sich die durch Zersetzung

von Kohlenwasserstoffen im Elektronenmikroskop verursachte Objektverschmutzung vermeiden läßt. Als Punktauflösung ermittelte C. Weichen (Berlin) für das Elmiskop I den Wert von  $6 \text{ \AA}$ .

U. Valdré (Bologna, Italien) und R. M. J. Cotterill (Illinois, USA) berichteten über unabhängige Entwicklungen zur Objektkühlung im Elektronenmikroskop auf die Temperatur des flüssigen Heliums. Derartige Einrichtungen sind für die Beobachtung von Strahlschäden und supraleitenden Metallen von Bedeutung. M. J. Goringe und U. Valdré trugen über die Anwendung der Objektkühlungseinrichtung bei der Untersuchung von supraleitendem Blei mit der Elektronenschattenmikroskopie vor: senkrecht zum Elektronenstrahl wurde ein Magnetfeld angelegt, dessen Änderungen bei Erreichen der kritischen Temperatur im Elektronenschattenbild beobachtet werden konnte.

Bekanntlich bereitet die Herstellung hinreichend dünner Präparatfolien (z. B. für die Direktdurchstrahlung von Metall) teilweise noch immer beträchtliche Schwierigkeiten.

G. Dupouy, F. Perrier und L. Durrieu (Toulouse, Frankreich) zeigten, daß man bei Metallen oder Metallegierungen mit einer Strahlspannung von 1 Million Volt noch gute Bilder erhalten kann, wenn die Dicke der Objekte Werte von  $6 \mu$  oder sogar  $9 \mu$  erreicht.

Zahlreiche Vorträge behandelten Ausscheidungsvorgänge, Phasenveränderungen, Keimbildungsvorgänge, Versetzungen und Stapelfehler in Metallen und Metallegierungen. Fast ausnahmslos wurde für diese Untersuchungen die Methode der Direktdurchstrahlung dünngeätzter Metallfolien angewendet. Es zeigte sich erneut, daß diese metallphysikalische Forschungsrichtung vor allem in den angelsächsischen Ländern gepflegt wird. Aus der Vielzahl der Vorträge können hier nur einige erwähnt werden, die in chemischer Hinsicht Interesse verdienen. S. A. Jansson berichtete über die kontinuierliche Beobachtung der Oxydation eines rostfreien Chromnickelstahls, die dadurch ermöglicht wurde, daß eine spezielle Objektkammer während der Beobachtung mit Gasen durchspült wurde. Der Sauerstoffpartialdruck betrug während der Beobachtung angenähert  $10^{-2}$  Torr. Die Oxydationsgeschwindigkeit variierte stark von einem Metallkorn zum anderen. Beugungsaufnahmen zeigten zwei Typen von Oxydkeimen, die sich in ihrer Größe und Orientierung unterscheiden. Ferner konnten oft Oxydkeime an den Enden von Versetzungslinien beobachtet werden. M. H. Lewis und J. W. Martin (Oxford, England) behandelten das Wachstum von Oxydpartikeln bei innerer Oxydation in Kupferlegierungen. Die dispergierten Oxyde ( $\text{MgO}$ ,  $\text{BeO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{ZrO}_2$ )

zeigten abnehmende Teilchengröße mit wachsendem Abstand von der Oberfläche.

Die Sichtbarmachung von Gitterfehlern durch Transmissionsmikroskopie beschränkt sich vorläufig noch auf metallische Objekte. Bei Ionenkristallen wurde das Metalldekoriationsverfahren von *H. Bethge* (Halle) zu großer Leistungsfähigkeit vervollkommen. So konnten am NaCl-Kristall nach entsprechender Verformung Gleitstufen mit einer Stufenhöhe von 2,8 Å abgebildet werden. Ferner gelang es, durch Dekoration mit Palladium bei der Abbildung von Kleinwinkelkorngrenzen großer Versetzungsdichte auf der Oberfläche von NaCl-Kristallen Versetzungslinien mit einem Abstand bis herab zu 50 Å im Abdruckpräparat aufzulösen. Schließlich lieferten *M. Krohn* und *H. Bethge* eine Erklärung über das Entstehen von Wachstumsspiralen mit großer Stufenhöhe: diese Spiralen werden aus einzelnen annähernd kreisförmigen Wachstumslamellen aufgebaut, deren Mittelpunkte jedoch nicht übereinander liegen. Als Einhüllende einer Schar von Kreislamellen entsteht dann eine Spirale großer Stufenhöhe, deren Feinbau im Lichtmikroskop nicht mehr aufgelöst werden kann.

Mehrere Vorträge befaßten sich mit den Eigenschaften dünner Halbleiterschichten. *V. E. Yurasova* und Mitarbeiter (Moskau, UdSSR) berichteten über deren Herstellung durch Kathodenzerstäubung von monokristallinen Proben. Diese Proben (InSb, GaAs) wurden im Plasma bei einem Druck von  $10^{-3}$  Torr mit positiven Ionen beschossen. Zur Beobachtung der dynamischen Vorgänge bei p-n-Übergängen versahen *V. G. Dykov* und Mitarbeiter (Moskau, UdSSR) ein Emissionsmikroskop mit einer stroboskopischen Einrichtung. Dabei wird ein Grundimpuls auf den zu untersuchenden p-n-Übergang und ein zweiter Impuls von viel kleinerer Dauer auf eine Ionenkanone gegeben, welche die Elektronenemission aus dem Objekt hervorruft. Da dieser zweite Impuls zeitlich gegen den Grundimpuls verschoben werden kann, können auf dem Bildschirm des Mikroskops unbewegliche Bilder des p-n-Überganges in verschiedenen zeitlichen Abständen gegenüber dem ersten Impuls beobachtet werden. *A. D. G. Steward* und Mitarbeiter (Cambridge, England) beobachteten die Bilder des p-n-Überganges mit einem Rastermikroskop.

*M. Schulz* (Berlin-Teltow) fand an Germaniumeinkristallen, daß Störungen in der Kristallperfektion bevorzugte Wachstumszentren für Oxide sind. Größere Oxydaufwachstungen entstehen an den Durchstoßpunkten einzelner Versetzungen, während die kleineren Belegungen die Verteilung des Dotierungsmaterials charakterisieren. Das Verfahren zeichnet sich dadurch aus, daß keine unerwünschte chemische oder thermische Materialbeanspruchung eintritt. *G. I. Distler* und Mitarbeiter (Moskau, UdSSR) konnten zeigen, daß chemische Reaktionen zu einer Dekoration aktiver Oberflächenbereiche durch Kristallisation führen können. Als Beispiel wurde die Kristallisation von PbS als Ergebnis einer langsamen Zersetzung von Bleiacetat und Thioharnstoff angeführt. Diese Methode der Dekoration wurde auf Siliciumeinkristalle angewendet, bei denen die Dekoration in Streifenform korrespondierend zu der Einlagerung von Verunreinigung in den Kristall erfolgt.

Den Einfluß verschiedener Verunreinigungen auf das Wachstum von Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Whiskern untersuchten *R. A. Ploc* und *J. P. Chilton* (Cambridge, England). Sie fanden, daß jeder Verunreinigung ein charakteristischer Effekt hinsichtlich Kristallgröße und -form zuzuschreiben ist. Silber produziert prismatische Oxydnadeln, Indium eine gras-ähnliche Struktur, Zink eine Mischung feiner Nadeln und Platten.

*J. A. Gard* (Aberdeen, Schottland) gab ein typisches Beispiel für das elektronenmikroskopische Studium einer chemischen Reaktion. Calcit und Natriumfluorid reagieren, indem der Calcit in Calciumfluorid umgewandelt wird, die Calciumfluoridkristalle erscheinen als Pseudomorphose des Calcit. Mit Kohlehüllenabdrucken ließ sich diese Reaktion in allen Einzelheiten verfolgen, und es zeigt sich, daß die (10 $\bar{1}$ 2)-Fläche des Calcits in die (110)-Fläche der Fluorits übergeht.

Nach den großen Erfolgen, die die Transmissionsmikroskopie in der Metallkunde speziell auf dem Gebiet der Metallphysik errungen hatte, lag der Gedanke nahe, diese Untersuchungsmethode auf anorganische, nichtmetallische Substanzen zu übertragen. Freilich sind hierbei beträchtliche präparative Schwierigkeiten zu überwinden, damit hinreichend dünne durchstrahlbare Präparate erhalten werden können. *O. E. Radczewski* und *E. Wanderer* (Aachen) benutzen die Dünnschnitt-Technik zur Untersuchung einzelner Asbestfasern, und es gelang ihnen, Querschnittsform einzelner Asbestfasern festzustellen und gleichzeitig Elektronenbeugungsbilder der quergeschnittenen Fasern aufzunehmen. *D. H. Warrington* und *M. H. Lewis* (Oxford, England) untersuchten extrem dünn aufgeblasene Glasfolien. Im elektronenmikroskopischen Bild konnten verschiedene Phasen unterschieden werden. Eine Trennung der Phasen ist, wie *T. L. Tran* und *C. Sella* (Paris, Frankreich) zeigten, auch durch spezielle Ätzverfahren mit Abdrucktechnik möglich. Die Schwierigkeit sowohl bei der Direktdurchstrahlung als auch bei der Abdrucktechnik liegt in der Interpretation der elektronenmikroskopischen Bilder.

[VB 869]

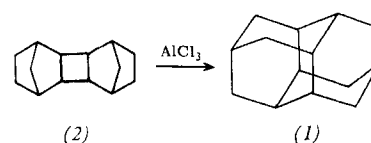
### Synthese des Pentacyclo[7.3.1.1<sup>4</sup>,1<sup>2</sup>,0<sup>2</sup>,7,0<sup>6</sup>,1<sup>1</sup>]tetradecans

*P. v. R. Schleyer*, Princeton, N.J. (USA) [1]

GDCh-Ortsverband Aachen, am 4. Dezember 1964

Die Verbindung Pentacyclo[7.3.1.1<sup>4</sup>,1<sup>2</sup>,0<sup>2</sup>,7,0<sup>6</sup>,1<sup>1</sup>]tetradecan (1) war das Emblem des XIX. IUPAC-Kongresses (London, 1963) und erhielt daher den Namen „Congressan“ [2]. Sie steht dem Adamantan nahe und hat wie dieses Diamantstruktur.

Das zu ihrer Synthese verwendete Verfahren ähnelte der Isomerisierung von Tetrahydro-dicyclopentadien zu Adamantan, die unter der katalytischen Wirkung starker Lewis-Säuren eintritt [3]. Norbornen wurde photochemisch in Gegenwart von Sensibilisatoren in stereoisomere Dimere der Struktur (2) umgewandelt. Bei der Behandlung mit AlCl<sub>3</sub> gaben einige dieser Stereoisomeren große Mengen teerartiger Produkte, während sich mit anderen eine saubere Reaktion erzielen ließ. Aus diesen Ansätzen konnten kleine Mengen einer hochschmelzenden Substanz isoliert werden [4].



Die Eigenschaften der neuen Verbindung entsprachen der Struktur (1): Die Verbindung (Fp = 236–237°C) verhält sich sehr ähnlich wie Adamantan [3]. Ihr IR-Spektrum hat nur sechs Banden zwischen 5000 und 700 cm<sup>-1</sup>. Im NMR-Spektrum tritt ein einziges, verhältnismäßig scharfes Signal (Halbwertsbreite ca. 3 Hz) bei 8,32 τ auf. Das Massenspektrum spricht für ein sehr stabiles Ringgerüst, da das Hauptsignal bei m/e = 188 dreimal intensiver als das Signal irgendeines anderen Ions ist. Die Struktur (1) konnte schließlich röntgenanalytisch bewiesen werden [5].

[VB 883]

[1] Zur Zeit Fulbright Research Fellow (1964–1965) am Institut für Organische Chemie der Universität München.

[2] *V. Prelog*, Pure appl. Chem. 6, 545 (1963).

[3] Zusammenfassung: *R. C. Fort, jr.* u. *P. v. R. Schleyer*, Chem. Reviews 64, 277 (1964).

[4] Mitarbeiter: *C. Cupas*, Princeton University; *D. J. Trecker*, Union Carbide Corporation, West Virginia (USA).

[5] *I. L. Karle* u. *J. Karle*, U. S. Naval Research Laboratory, Washington, D.C. (USA), persönliche Mitteilung.