

sa vysráža živica. Naproti tomu v alkalickom prostredí tieto bá-
zické sírany dávajú so živicom komplexy, ktoré sa potom fixujú
na vlákno. Deje, ktoré pri glejení v alkalickom prostredí prebie-
hajú, nie sú však ešte celkom objasnené.

Glejenie v alkalickom prostredí má viacej predností:

1. Môžu sa vyrábať papiere neutrálne alebo slabo alkalické,
čo má osobitnú dôležitosť pri niektorých druhoch balenia.

2. Starnutie papiera sa značne urýchli glejením v kyslom
prostredí, zatiaľ čo papiere glejené v prostredí alkalickom tak
skoro nestarnú.

3. Pri doterajšom spôsobe glejenia je spotreba síranu hlini-
tého veľmi veľká, najmä ak sa pracuje s veľmi tvrdou vodou.
V alkalickom prostredí možno pracovať v prítomnosti CaCl_2 čím
sa eliminuje účinok tvrdosti vody.

4. Ako sme už spomenuli, ušetrí sa pri tomto novom spô-
sobe glejenia značné množstvo chemikálií.

5. Mletie sa deje rýchlejšie a ľahšie v alkalickom prostredí.

6. Pevnosti aj plnoglejených papierov sú značne vyššie ako
pevnosti papierov glejených v kyslom prostredí.

7. Ďalšia značná výhoda je možnosť používať ako plnidlo
uhličitan vápenatý.

Glejenie v alkalickom prostredí, ako sme ho stručne opísali,
sa vo Francúzsku vyskúšalo zo značným úspechom v celom rade
závodov.

Iste aj náš papiernický výskum, usilujúci sa nielen zlepšiť
hospodárenie chemikáliami pri glejení, ale aj zdokonaľiť výrobu
glejených papierov stále lepších vlastností, sa bude naznačenou
problematikou podrobnejšie zaoberať.

L i t e r a t ú r a :

M. Chêne: Chimie et Industrie, 50, 16—20. 1943.

M. Chêne: Annales de L'Université de Grenoble, XXII, 1948.

M. Chêne: Grenoble, súkromné oznámenie, 1949.

Elektrónový mikroskop a jeho aplikácie*)

VOJTECH BYSTRICKÝ

L'Ecole Française de Papeterie — Francúzska papiernická
škola v Grenoble — má dnes už takmer päťdesiatročnú tradíciu.
Vznikla z potreby priemyslu vyškoliť pre papiernický priemysel
kvalifikované sily, inžinierov špecialistov. Za štvorročného štúdia
vychováva táto vysoká škola odborníkov — chemikov, osobitne

*) Rozšírená časť referátu o študijnom pobyte na polytechnike v Grenoble.
Prednesené 15. dec. 1949 na členskej schôdzke Spolku chemikov Slovákov
v Bratislave.

teoreticky aj prakticky školených, ktorí majú aj potrebné vedomosti z odboru mechaniky, strojnictva a elektrotechniky.

Laboratórne vybavenie troch ústavov tohto oddelenia polytechniky zodpovedá všetkým požiadavkám.

Mechanický papiernický ústav má pekne zariadenú technologickú halu, papiernický stroj na výrobu papiera v poloprevádzkovom merítku, dva holendre, guľový varák, jeden mlecí a jeden bieliaci holender a moderný elektrický parný kotol. Mechanické skúšobne tohto oddelenia sú vybavené všetkým, čo je potrebné pri úspešnom vyučovaní, ako aj pri výskumnej činnosti. Jadrom činnosti ústavu sú technologické práce a spolupráca s priemyslom pod vedením známeho papiernického odborníka M. A r r i b e r t a. Ústav pre chémiu celulózy a papiera, prednostom ktorého je riaditeľ školy, známy odborník M. C h ê n e, je taktiež veľmi dobre vybavený. Má vzorné laboratória pre poslucháčov, v ktorých sa títo oboznamujú so všeobecnou analytickou chémiou, ako aj so špeciálnymi metódami na skúšanie celulózy a papiera. Tretí ústav sa zaoberá mikroskopiou a mikrofotografiou papiernických surovín, dreva a rozmanitých vlákien európskeho a afrického pôvodu. Je tu umiestnený elektrónový mikroskop francúzskej výroby. Možnosť pracovať za svojho pobytu na tomto mikroskope dala mi podnet vypracovať tento referát o elektrónovom mikroskope.

Rozlišovanie dvoch bodov je v zásade dané zorným uhlom, pod ktorým svetelné lúče dopadnú do oka. Úlohou mikroskopu je tento zorný uhol zväčšovať. Rozlišovacia schopnosť svetelného a tiež elektrónového mikroskopu je ohraničená dvoma faktormi. Numericou apertúrou objektívu A a vlnovou dĺžkou použitého svetla. Tieto faktory súvisia spolu vzťahom:

$$d = \frac{\lambda}{A} = \frac{\lambda}{N \cdot \sin u}$$

kde d je rozlišovacia schopnosť, daná najmenšou vzdialenosťou dvoch ešte rozoznatelných bodov, λ vlnová dĺžka, N absolútny index lomu skla objektívu a u uhol, pod ktorým sa ešte lúče, vychádzajúce z pozorovaného bodu, dostanú do objektívu. Numericá apertúra A je konštantným faktorom tohto objektívu. Vzhľadom na dĺžku svetelných vln λ , ktorá sa pohybuje medzi 4.000 Å a 7.500 Å, možno pri numerickej apertúre $A = 1,6$ svetelným mikroskopom rozlišovať ešte body navzájom vzdialené 1.750 Å. Užitočné zväčšenie je teda 830. A alebo 1.300 násobné. Rozlišovaciu schopnosť môžeme o niečo zväčšiť, ak použijeme na osvetlenie predmetu žiarenie s kratšou vlnovou dĺžkou, napr. ultrafialové lúče. Nevzniká tu síce priamo viditeľný obraz, ale na fluorescenčnom tienidle alebo na fotografickej platni ho môžeme zviditeľniť. Žiarenie s podstatne kratšou vlnovou dĺžkou, napr. žiarenie X, nemožno však už použiť, lebo nevieme zostrojiť optické systémy, ktoré by takéto žiarenie usmerňovali a zobrazovali.

Dôkladnejší výskum submikroskopických častíc priamym zobrazením by sa teda s použitím svetelných lúčov nedal uskutočniť. Dnes, vďaka zostrojeniu elektrónového mikroskopu, sa hranica viditeľnosti posunula ďaleko vpred.

Za necelých pätnásť rokov, ktoré uplynuli od zostrojenia prvého prístroja tohto druhu, vývoj pokročil tak ďaleko, že užitočné zväčšenia 10.000 až 50.000 násobné sú celkom bežné. Dá sa očakávať, že sa v najbližšej budúcnosti dosiahnu už aj zväčšenia 100.000 až 500.000 násobné.

Na akom princípe bolo možné zostrojiť elektrónový mikroskop? Elektrón podľa našich bežných predstáv je častica s hmotou $9,12 \cdot 10^{-28}$ g (v klude). Louis de Broglie už roku 1924 navrhol, aby každej hmotnej častici m bola pridelená určitá frekvencia ν , takže

$$m \cdot c^2 = \nu \cdot h$$

kde c je rýchlosť svetla vo vákuu, h Planckova konštanta. Každéj hmotnej častici prináleží teda určitá frekvencia ν a tým aj určitá vlnová dĺžka, ktorá súvisí s hmotou častice m a jej rýchlosťou v Broglieho rovnicou.

$$\lambda = \frac{m \cdot v}{h}$$

Podľa tejto teórie môžeme teda — podobne, ako je tomu u svetla — elektrónom pripisovať vlnový charakter, určitú vlnovú dĺžku, ktorá závisí na energii U elektrónov vzťahom $\frac{1}{2} m \cdot v^2 = e \cdot U$ (pri vyšších rýchlostiach treba však túto hodnotu podľa teórie relativity korigovať, lebo hmota m elektrónu pohybujúceho sa rýchlosťou blízkou rýchlosti svetla, je väčšia, ako hmota elektrónu v klude m_0).

Rýchlosť elektrónu v je určená vzťahom

$$v = \sqrt{2 \frac{e}{m} V}$$

kde V je potenciálový rozdiel. Po dosadení do rovnice de Broglieho:

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2 e \cdot m \cdot V}}$$

dostaneme vzťah pre vlnovú dĺžku.

Ak V je vyjadrené vo voltoch

$$\lambda = h \sqrt{\frac{150}{e \cdot m \cdot V}}$$

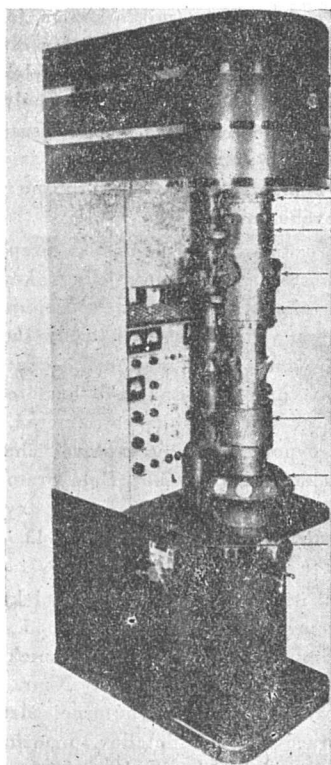
Výraz $h \sqrt{\frac{1}{e \cdot m}}$ rovná sa veľmi približne 10^{-8} , takže dostaneme

$$\lambda = \sqrt{\frac{150}{V}} \cdot 10^{-8} \text{ cm} \quad \text{alebo} \quad \lambda = \frac{12,25}{\sqrt{V}} \text{ \AA}$$

Elektrón urýchlený poľom 100 V má podľa tejto rovnice vlnovú dĺžku 1,225 Å. čo je približne stredná vlnová dĺžka žiarenia X. Elektróny urýchlené poľom 75 kV majú podľa tejto rovnice vlnovú dĺžku 0,0447 Å, ktorá je kratšia ako u najtvrdšieho žiarenia X, a asi 10^5 krát kratšia ako u viditeľného svetla. Teoreticky by teda bolo možné elektrónovým mikroskopom dosiahnuť 100.000 ráz väčšiu rozlišovaciu schopnosť ako mikroskopom svetelným pri rovnakej numerickej apertúre. Numerickej apertúra elektrónového mikroskopu je oveľa menšia ($A=0,02$) takže by bolo možné zväčšovať viac ako miliónnásobne (1).

Prakticky docielené zväčšenie je asi 100.000-násobné, pričom rozlišovacia schopnosť $d \approx 10 \text{ \AA}$ (u svetelného mikroskopu $d \text{ max.} = 1750 \text{ \AA}$). Použitím protónov miesto elektrónov v takzvanom protónovom mikroskope, ktorý sa toho času konštruje na Collége de France v Paríži, má sa dosiahnuť zväčšenie asi 500.000 násobné (2).

Prúd elektrónov, ktorý teda môžeme považovať za elektrónové žiarenie s určitou vlnovou dĺžkou, sa chová pri prechode elektrostatickým alebo elektromagnetickým poľom podobne ako svetelný lúč pri prechode z jedného prostredia do druhého. Možno teda na tomto základe zostrojiť elektrostatické alebo elektromagnetické šošovky, ktoré nám — podobne ako optické systémy — vytvoria zväčšený obraz zdroja elektrónových lúčov, resp. po prechode preparátom obraz preparátu. Elektrónové lúče nie sú viditeľné, obraz preto vyvoláme dopadom lúčov na fluorescenčné tienidlo alebo na fotografickú platňu. Podľa toho, aké šošovky používame, poznáme dva druhy elektrónových mikroskopov: elektrónový mikroskop elektrostatický a elektrónový mikroskop elektromagnetický. Elektrostatický mikroskop možno použiť len pre niekoľko nastavených zväčšení, zatiaľ čo v elektromagnetickom mikroskope možno jed-



- zdroj elektrónov
- šošovka kondenzátora
- preparát
- šošovka objektivu
- projekčná šošovka
- pozorovacie okienka
- zariadenie na fotografovanie

Obr. č. 1. Elektrónový mikroskop zn. R. C. A.

nudochou zmenou napätia elektromagnetického poľa plynule meniť zväčšenie v rozsahu napr. od 2.000 do 50.000 krát.

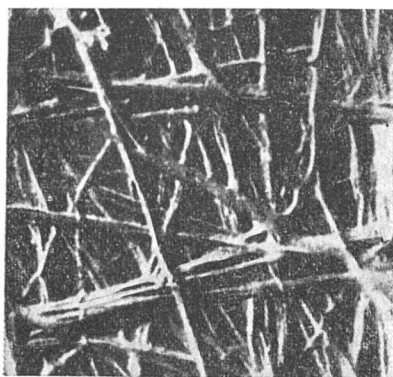
Zdrojom elektrónov je vo vákuu rozžeravené volfrámové vlákno. Vysokým napätím sa dodáva elektrónom potrebná energia. Od emitovania elektrónov až po zobrazenie na fluorescenčnom tienidle alebo na fotografickej platni sa celý dej odohráva vo vysokom vákuu. Potrebné vákuum sa dosiahne dvoma vákuovými pumpami, jednou rotačnou olejovou a jednou difúznou ortuťovou chladenou tekutým vzduchom. Elektrónové lúče sa sústreďujú na preparát elektromagnetickým kondenzorom (3). Po prechode preparátom sa primárny obraz zobrazí elektromagnetickým objektívom na pomocnom pozorovacom tienidle. Na tomto tienidle je malý otvor, ktorý prepúšťa malú vybranú časť obrazu. Táto sa potom premietne ďalej projekčnou šošovkou na pozorovacie tienidlo, resp. na film.

Pri prechode elektrónov preparátom vyvinie sa, pravdaže, dosť značné teplo, ktoré môže niektoré preparáty zničiť, čím sa pozorovanie znemožňuje. Zmerať teplotu preparátu priamo nie je možné, lebo zahrievanie sa prejaví iba na ploške niekoľko 100 \AA^2 , a nakoľko preparát je umiestnený vo vákuu, teplo neprenikne do okolitého priestoru.

Príprava preparátu pre pozorovanie elektrónovým mikroskopom je delikátna práca. Na jemnom site alebo na malej kapsličke z volfrámu s otvorom 0,1 mm sa utvorí jemná blanka, film, ktorý nerušene prepúšťa elektróny a slúži ako nosič preparátu. Tento film býva z kolódia, formvaru (polyvinylacetát-metylalová živica) alebo z podobnej vhodnej látky. Vodná suspenzia látky, ktorú chceme pozorovať, sa naniesie na tento film a voda sa nechá odpariť. Častice preparátu sú prilepené na blanku a celý preparát možno potom vložiť do preparátovej komôrky elektrónového mikroskopu.

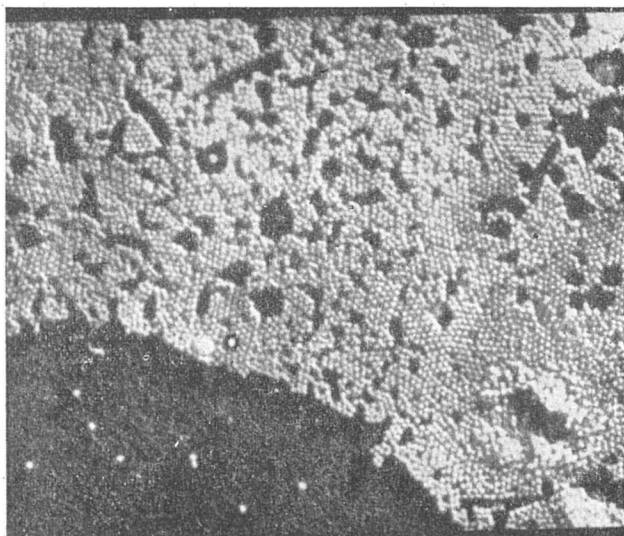
Možnosť pozorovať jemné štruktúrne rozdiely mikroskopických preparátov je ohraničená jednak rozlišovacou schopnosťou mikroskopu, jednak kontrastnosťou preparátu. U elektrónového mikroskopu sa kontrast spôsobuje rozptylom elektrónov pri prechode preparátom. Rozptýlené elektróny sa apertúrou objektívu vylúčia z tvorby obrazu, čím sa dosiahne ostrý kontrastný obraz. Rozptyl elektrónov závisí od hrúbke preparátu, na jeho hustote a na molekulovej váhe. U organických preparátov býva hrúbka rovnomerná, často menšia ako $0,02 \mu$, hustota taktiež býva rovnomerná a molekulová váha býva nízka. (Rozptyl je tým väčší, čím je väčšia molekulová váha). Bolo preto treba vypracovať také metódy na prípravu preparátov, ktorými by sa zvyšovala kontrastnosť. Osvedčila sa tu metóda „tinenia pokovovaním“, metóda „odtláčania povrchu“ kombinovaná s predošlou a „farbenie“ preparátov.

Farbenie preparátov sa dosahuje použitím látky s vysokou molekulovou váhou, ako je napr. kyselina fosfovolfrámová, octan, olovnatý a pod., ktorá má ku niektorej časti preparátu mimoriadnu afinitu a preto sa na niektorých miestach hromadí a zvyšuje tak rozptyl elektrónov — kontrast. Napr. farbením kyselinou fosfovolfrámovou sa umožnilo skúmanie vnútornej štruktúry svalových fibril. (4) Táto metóda, vypracovaná do detailov, umožňuje aj priame sledovanie submikroskopických mikrobiologických chemických reakcií priamo na tom mieste, kde sa tieto odohrávajú, napr. reakciu rastlinných vírov s rozličnými sérami. (5).



Obr. č. 2. Micelárne vlákenká laurátu sodného.
Zväčš. 10.000 X.

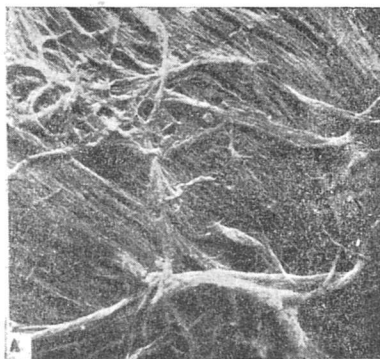
Metódou tienenia pokovovaním zvyšuje sa kontrast a vyvolá sa dojem plastičnosti. Preparát sa potiahne vo vákuu jemnou vrstvou kovu, ktorý sám v tenkej vrstvičke nemá nijakú štruktúru, pozorovateľnú elektrónovým mikroskopom. Uhol, pod ktorým sa kov naprašuje, je viac alebo menej šikmý, presne definovaný. Na vyvýšeninách na povrchu predmetu ukladá sa na jednej strane hrubšia vrstvička kovu, na druhej strane oveľa tenšia, vyvýšenina vrhá akýsi kovový tieň. Podľa dĺžky tohto tieňa možno zo známeho uhlu tienenia vypočítať absolútnu výšku vyvýšeniny. Plastický dojem sa zvýši vy-



Obr. č. 3. Makromolekuly vírusu, spôsobujúceho rastlinnú nekrózu, tienené pokovovaním zlatom na koloidnej blankke.

hotovením priesvitnej kopie negatívu, z ktorej sa potom urobí normálny pozitív. Takýto fotografický obraz pôsobí potom dojmom, akoby častica bola osvetľovaná so strany dopadajúcim svetlom. (6)

Pri tomto spôsobe sa udržiava vákuum 10^{-5} mm Hg, na „pokovovanie“ sa používa elektrolyticky čistený chróm vo vrstvách asi 70 Å, alebo zlato vo vrstve asi 8 Å. Pokovovanie sa deje prúdom 30 A pri 15 V a trvá asi 10 min. (7). Tieto podmienky sa však menia podľa potreby. Technika prípravy preparátov týmto spôsobom býva rozličná. Niektoré preparáty, ako napr. celulózové vlákna, možno priamo potiahnuť vrstvičkou kovu. Často sa tiež zhotoví najprv „odtlačok“ predmetu na kolódiom alebo inom filme (formvar, polystyrén), a tento odtlačok sa potom vo vákuu potiahne kovom. Kolódiový film javí však pod elektrónovým mikroskopom pri zväčšení väčšom ako 20 000 krát jemnú granuláciu. Je preto výhodné potiahnuť predmet kovom na sklenenej platničke a kovovú vrstvičku pred odlúpnutím potiahnuť ešte formvarovým alebo iným filmom. Ďalšie zdokonalenie metódy tienenia pokovovaním vypracoval Anderson. Pomocou osobitného zariadenia potiahol preparát kovom priamo v komôrke pre preparát vo vysokom vákuu elektrónového mikroskopu. Možno takto priamo pozorovať celý proces pokovovania, čím sa umožní dosiahnutie optimálnej hrúbky kovovej vrstvičky. (9).



Obr. č. 4. Mletý bavlnený linters, netienený. Zväčš. 13-500×.

Obr. č. 5. Mletá bavlna tienená pokovovaním pod uhlom 45° . Zväčš. 21.000×.

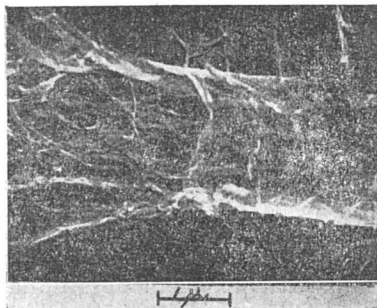
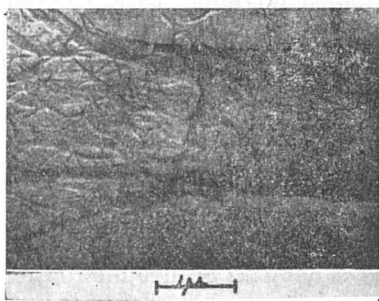
Zpočiatku sa nedarilo pripraviť mikrotómom rezy vhodné na pozorovanie elektrónovým mikroskopom. Neskôršie bol zostrojený špeciálny rýchlobežný mikrotóm, ktorý má 57 000 obrátok za minútu, a otáča sa teda rýchlosťou 3 300 m/sek. Rezy majú hrúbku 0,1 až 1μ a sú vhodné na zhotovenie stereoskopických elektrón-mikroskopických obrázkov zvieracích tkanív, gummy, vlákna, plastických látok a pod. (10).

Elektrónový mikroskop umožnil podrobné štúdium zloženia, veľkosti a tvaru koloidných častíc rozličných hlin. Štúdium tvaru a veľkosti koloidného uhlíka, carbon blacku, a vplyv štruktúry na jeho použiteľnosť ako plnidlo do kaučuku, je jednou z ďalších úloh elektrónového mikroskopu.

Priame pozorovanie veľkosti a tvaru niektorých makromolekúl umožnil taktiež elektrónový mikroskop. Podarilo sa to napr. u tabakového mozaikového víru, ktorý, ako sa zistilo, má podobu paličiek rozmerov $15 \text{ m}\mu$ — $280 \text{ m}\mu$ (5). Fotografovaly sa aj molekuly hemocyjanínu a stanovila sa ich veľkosť. Údaje získané takýmto priamym pozorovaním, sú v dobrom súhlase s hodnotami, získanými metódami sedimentačnými (8). Prvé makromolekuly vôbec, ktoré boli zviditeľnené elektrónovým mikroskopom, boli makromolekuly glykogénu (zvieracieho škrobu s molekulovou váhou asi 1.000.000) Použil sa tu p-jódbenzoylglykogén, zväčšenie bolo 28.000 násobné (11). Veľké sú tiež možnosti elektrónového mikroskopu pri štúdiu rozličných bacilov a baktérií.

Praktické použitie má aj štúdium morfológických rozdielov alkalických mydiel, ktoré sa vyznačujú charakteristickou micelárnou štruktúrou. Boli vypracované metódy na kvalitatívne rozlišovanie obchodných druhov týchto mydiel. (7).

Elektrónovým mikroskopom sa ďalej zistilo, že mleté celulózoové vlákna sa skladajú z jemných fibríl, hrúbka ktorých sa pohybuje medzi 90 a 400 \AA . Jednotlivé vlákenká, pozorovateľné svetelným mikroskopom, sú složené zo sväzkov týchto fibríl. Jestvovanie fibríl aj v nemletých vláknach sa dokázalo metódou odtlačkov povrchu. Zistilo sa tiež, že vo vláknach sa striedajú zóny celulózy amorfnej a zóny fibríl — vyšších to jednotiek celulózoových kryštálov.



Obr. č. 6. Linters tieneny pokovovaním chrómom, reprodukcia pozitívu. Zväčš. $16.000\times$.

Obr. č. 7. Linters ako na obr. č. 6, reprodukcia negatívu. Zväčš. $17.000\times$

Na Ústave mikroskopie Francúzskej papiernickej školy v Grenoble sa doteraz konaly len predbežné práce s elektrónovým mikroskopom. Úlohou týchto prvých prác má byť vystihnutie vzťahov medzi tvarom a veľkosťou častíc rozličných plnidiel, kaolínu, uhličitanu vápenatého, síranu barnatého, rozličných farieb, ďalej medzi ich krycou schopnosťou a tvarom mletých celulózoových vlákien — papieroviny. Cenným výsledkom týchto predbežných prác bolo

zistenie, že uhličitan vápenatý by sa výborne hodil ako hnojivo. Elektronový mikroskop ukázal, že jeho jemné koloidné častice majú schopnosť saskupovať sa v dendrity.

Týmto stručným referátom som chcel našej širšej technickej verejnosti ukázať, aké rozsiahle a všestranné aplikácie umožňuje práca s elektronovým mikroskopom. Bolo by preto iste veľkým prínosom, keby sa v niektorom výskumnom alebo vedeckom ústave na Slovensku inštaloval v čase čo najkratšom aspoň jeden elektronový mikroskop, pomáhajúci plniť úlohy nášho 5-RP.

Literatúra

1. R. Faukner: Moderní fyzika. (1947).
2. L. de Broglie: La Vie, 15, 1949.
3. A. C. Ward: Colloids, their Properties and Applications. 1948.
4. C. E. Hall, M. A. Jakus, F. O. Schmitt: J. App. Phys., 16, 459 (1945)
5. J. Alexander: Colloidal Chemistry, 1944.
6. C. Williams, R. W. G. Wyckoff: J. App. Phys., 17, 28 (1946):
7. G. S. Hattiangdia, M. Sverdlov: J. of Research, 42, 4, 344 (1949).
8. C. Williams, R. W. G. Wyckoff: J. App. Phys., 17, 31 (1946).
9. F. Anderson: Ibid., 17, 67 (1946).
10. F. Fullam, A. Gesler; Ibid, 17, 66 (1946).
11. H. Staudinger: Makromolekulare Chemie und Biologie, 1947.
12. W. G. Kinsinger, Ch. W. Hoch: Ind. Eng. Chem., 40, 9, 1711 (1948).
13. M. Chiaverina (Grenoble): súkromné oznámenie (1949).

Oxydoredukčné deje

FRANTIŠEK HANIC

Oxydoredukčné deje predstavujú nám prechod látky (iónu) z nižšieho oxidačného stupňa na vyšší a naopak. Sú neoddeliteľne spojené a za vhodných podmienok môžu byť zdrojom elektrického prúdu.

Keď oddelíme oxidačné a redukčné deje priestorove tak, že prechod elektrónov z oxidyjúcej sa látky na látku redukujúcu nebude priamy, ale bude sa diať prostredníctvom vhodných elektród, budeme môcť voľnú energiu oxydoredukčného deja využiť na konanie práce vo forme elektrickej energie. Ako elektróda môže sa použiť „inertný“, kov, ktorý sa nezúčastňuje na oxydoredukčných reakciách, ale slúži len na privádzanie a odvádzanie prúdu. Keď ponoríme takúto inertnú elektródu, napr. z platinového plechu, do oxidačného prostredia a druhú do prostredia redukčného a spojíme ich na krátko, dostaneme oxydoredukčný článok. Tento bude produkovať prúd tým spôsobom, že oxidačné činidlo bude na jednej z elektród prijímať elektróny, čím sa bude redukovať