

Dünnste Kohlenstoff-Folien

VON H. P. BOEHM, A. CLAUSS, G. O. FISCHER UND U. HOFMANN

Aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Heidelberg

(Z. Naturforschg. 17 b, 150—153 [1962]; eingegangen am 2. November 1961)

Bei der Reduktion von Graphitoxyd in sehr verdünnter alkalischer Suspension entsteht extrem feinlamellarer Kohlenstoff. Die Bestimmung der Dicke der dünnsten Lamellen aus dem Kontrast im Elektronenmikroskop ergab, daß sie nur aus einigen wenigen, z. T. wahrscheinlich nur aus einer einzigen Kohlenstoff-Sechseckschicht des Graphitgitters bestehen. Das Ergebnis wird gestützt durch röntgenographische Untersuchungen sowie durch Messungen der spezifischen Oberfläche.

Extrem dünne Kohlenstoff-Folien wurden bei der Reduktion von Graphitoxyd (G.O.) unter bestimmten Bedingungen erhalten. G.O.¹⁻³ ist bekanntlich eine Schichtverbindung, in der die Kohlenstoff-Sechseckschichten des Graphitgitters nahezu unverändert enthalten sind. Diese Schichten sind jedoch sehr wahrscheinlich analog den hydroaromatischen Verbindungen gewellt und tragen an den vierten Valenzen der Kohlenstoff-Atome sauerstoffhaltige, funktionelle Gruppen neben einzelnen Doppelbindungen. Diese funktionellen Gruppen, vorwiegend Hydroxylgruppen und Ätherbrücken, sind auf beiden Seiten der Kohlenstoffschicht gebunden. Abb. 1 zeigt ein Modell einer solchen Schicht mit Ätherbrücken,

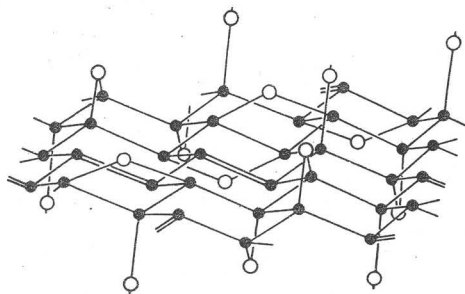


Abb. 1. Modell einer Graphitoxyd-schicht mit Doppelbindungen, Hydroxyl- und Äthergruppen (ohne Carboxyl-, Enol- und Ketogruppen).

Hydroxylgruppen und Doppelbindungen. Ein Teil der Hydroxylgruppen dürfte auch Doppelbindungen benachbart sein (Enolgruppen); dadurch wäre ihre

schwach saure Reaktion erklärt. Die tautomere Ketoform dürfte ebenfalls vorkommen, besonders in den hellen Formen des G.O.³. Daneben wurden auch stärker sauer reagierende Carboxylgruppen nachgewiesen, die am Rande der Sechseckschichten gebunden sind. Wasserfreies G.O. enthält ca. 55% C, 1,5% H und 39% O, neben etwas Asche und Sulfat.

Graphitoxyd wird erhalten bei der Einwirkung von Kaliumchlorat⁴ oder Kaliumpermanganat⁵ auf in konz. Schwefelsäure suspendierten Graphit oder Graphitsalze. Dabei bleibt die äußere Gestalt der Flocken des Graphits unverändert, es tritt nur eine starke Quellung in Richtung der c-Achse ein. Bei der Oxydation geht praktisch kein Kohlenstoff verloren¹. Das bedeutet, daß die Kohlenstoff-Sechseckschichten als solche nicht angegriffen werden.

Durch Reduktionsmittel, wie Hydrazin, Schwefelwasserstoff oder Eisen(II)-Ionen, wird G.O. zu schwarzem elementarem Kohlenstoff reduziert, der nur noch geringe Mengen von Sauerstoff und Wasserstoff enthält^{2, 6, 7}. Auch diese Reduktion verläuft ohne Kohlenstoffverluste, wie die Bilanz aus dem Kohlenstoffgehalt von eingesetztem G.O. und erhaltenem Reduktionsprodukt ergeben hat.

Im Reduktionsprodukt sind die einzelnen Schichten wohl parallel zueinander geordnet, doch wird die gegenseitige Orientierung, wie sie im Graphitgitter besteht, nicht wieder erreicht. Das Röntgenbeugungsdiagramm ist dem der mikrokristallinen Kohlenstoffe, z. B. der Ruße oder Aktivkohlen, ähnlich. Es treten neben der Basisinterferenz (002) nur noch die (kh)-Kreuzgitterinterferenzen auf. Der Ab-

¹ U. HOFMANN u. A. FRENZEL, Ber. dtsch. chem. Ges. 63, 1248 [1930]; U. HOFMANN, A. FRENZEL u. E. CSALAN, Liebigs Ann. Chem. 510, 1 [1934].

² U. HOFMANN u. E. KÖNIG, Z. anorg. u. allg. Chem. 234, 311 [1937]; U. HOFMANN u. R. HOLST, Ber. dtsch. chem. Ges. 72, 754 [1939].

³ A. CLAUSS, R. PLASS, H. P. BOEHM u. U. HOFMANN, Z. anorg. u. allg. Chem. 291, 205 [1957]; A. CLAUSS, Proc. 3rd Conference on Carbon at Buffalo, 1957, Pergamon Press,

London 1959, S. 321; H. P. BOEHM, A. CLAUSS u. U. HOFMANN, J. Chim. physique 1961, 141.

⁴ L. STAUDENMAIER, Ber. dtsch. chem. Ges. 31, 1481 [1899].

⁵ W. S. HUMMERS u. R. E. OFFEMAN, J. Amer. chem. Soc. 80, 1339 [1958].

⁶ V. KOHLSCHÜTTER u. P. HAENNI, Z. anorg. u. allg. Chem. 105, 121 [1919].

⁷ G. RUESS u. F. VOGT, Mh. Chem. 78, 222 [1948].

Abb. 2

Abb. 3

Abb. 4

stand der Schichten voneinander ist etwas größer als im Graphit (vgl. Tab. 1).

Quellungsmedium	Schichtabstand [Å]
G. O., wasserfrei	6,35
G. O., an Luft von 50% rel. Feuchtigkeit	7,7
G. O., an Luft von 100% rel. Feuchtigkeit	11,6
G. O., unter Wasser	11,6
G. O., unter 2-n. NaOH	11,2
G. O., unter 0,05-n. NaOH	12,4
G. O., unter 0,01-n. NaOH	∞
Graphit	3,354
G. O.-Reduktionsprodukt	3,6

Tab. 1. Schichtabstände von Graphitoxyd unter verschiedenen Quellungsmedien.

Im Elektronenmikroskop läßt das Reduktionsprodukt des G.O. dünne Folien erkennen, die meistens stark zerknittert und zu großen Klumpen zusammengeballt sind (Abb. 2 *).

Das G.O. zeigt noch eine interessante Eigentümlichkeit. Es hat die Fähigkeit zur innerkristallinen Quellung. Wasser – oder auch jede andere polare Flüssigkeit – vermag zwischen die Schichten einzudringen unter Aufweitung des Schichtabstandes. Tatsächlich wurde diese Erscheinung, die auch für die Eigenschaften vieler anderer Stoffe, z. B. vieler Tonminerale, wichtig ist⁸⁻¹⁰, von HOFMANN und FRENZEL zuerst am G.O. entdeckt¹. Der Wassergehalt und der Schichtabstand hängen reversibel vom Wasserdampf-Partialdruck der umgebenden Atmosphäre ab. Die Tab. 1 zeigt den röntgenographisch bestimmten Schichtabstand in verschiedenen Quellungsständen. Unter Wasser wächst der Schichtabstand von 6,35 auf 11,6 Å-Einheiten. Noch weiter verläuft die Quellung in sehr verdünnter Natronlauge. Unter 0,01-n. NaOH schreitet die Quellung fort bis zur vollständigen Trennung der einzelnen Schichten. Die Schichten sind im entstandenen kolloiden Sol als einzelne Makromoleküle verteilt. Dies wird durch das Zeichen ∞ für den Schichtabstand angedeutet.

Eine solche Aufteilung in einzelne Schichten wurde auch bei vielen Tonmineralen beobachtet. WEISS⁹ wies darauf hin, daß dieses Phänomen immer dann auftritt, wenn die Flächendichte der Ladungen der Schichten zwischen 0,7 und 2 Ladungen pro 100 Å² liegt. Beim

G. O. beruht diese Ladung auf der Dissoziation der Na⁺-Ionen von den durch die Natronlauge neutralisierten sauren Gruppen.

Es erschien nun denkbar, daß bei der Reduktion von dermaßen in einzelne Schichten aufgeteiltem G.O. auch *einzelne Schichten des elementaren Kohlenstoffs* erhalten würden. Deshalb wurde G.O. durch Schütteln in 0,01-n. NaOH dispergiert (ca. 5 g in 2 l) und durch Erhitzen mit einem geringen Überschuß von Hydrazinhydrat oder von Hydroxylammoniumchlorid (unter Zusatz der äquivalenten Menge Natriumhydroxyd) reduziert. Nach dem Abkühlen wurde die Suspension, deren Farbe von braun nach schwarz umgeschlagen war, durch Dialyse von Elektrolyten befreit.

Ein Teil der Suspension wurde filtriert und der Rückstand getrocknet und analysiert. Das Reduktionsprodukt enthielt ca. 80% Kohlenstoff (bezogen auf die aschefreie Substanz), 1,5% Stickstoff und 1,5% Wasserstoff. Der Rest war Sauerstoff. Leider enthielt das Reduktionsprodukt stets beträchtliche Mengen anorganischer Salze, die auf die Verunreinigungen des G.O. und auf hartnäckig festgehaltenes Alkali zurückzuführen sind. Eine Untersuchung des Reduktionsproduktes ergab, daß – wie zu erwarten war – die Carboxylgruppen am Rande der Kohlenstoff-Sechseckschichten und die Hydroxylgruppen im Inneren der Schichten nicht angegriffen wurden. Der an die Sechseckschichten gebundene „ätherartige“ Sauerstoff wurde dagegen quantitativ entfernt.

Für die elektronenmikroskopische Untersuchung wurden Tröpfchen der Suspension auf den Objektträgern eingetrocknet. Die Abb. 3 zeigt, daß das Reduktionsprodukt tatsächlich aus äußerst dünnen Folien bestand. Diese sind so dünn, daß sie in der Reproduktion kaum einen Kontrast geben und oft nur an den Falten zu erkennen sind.

Daraufhin wurde versucht, die *Dicke der Folien* des G.O.-Reduktionsproduktes zu bestimmen. Dies erfolgte durch Vergleich des Kontrastes, den Reduktionsprodukt und Trägerfilm auf der Photoplatte im Elektronenmikroskop erzeugten.

Zu diesem Zweck wurden als Objektträger dünne Kollodiumfilme bekannter Dicke hergestellt. Ein Tropfen einer Lösung von Kollodium in Amylacetat wurde in üblicher Weise auf einer mit Amylacetat

* Abb. 2–4 s. Tafel S. 150 a.

⁸ U. HOFMANN, K. ENDELL u. D. WILM, Z. Kristallogr., Mineralog. Petrogr., Abt. A 86, 340 [1933].

⁹ A. WEISS, Chem. Ber. 91, 487 [1958].

¹⁰ U. HOFMANN, Koll.-Z. 169, 58 [1960].

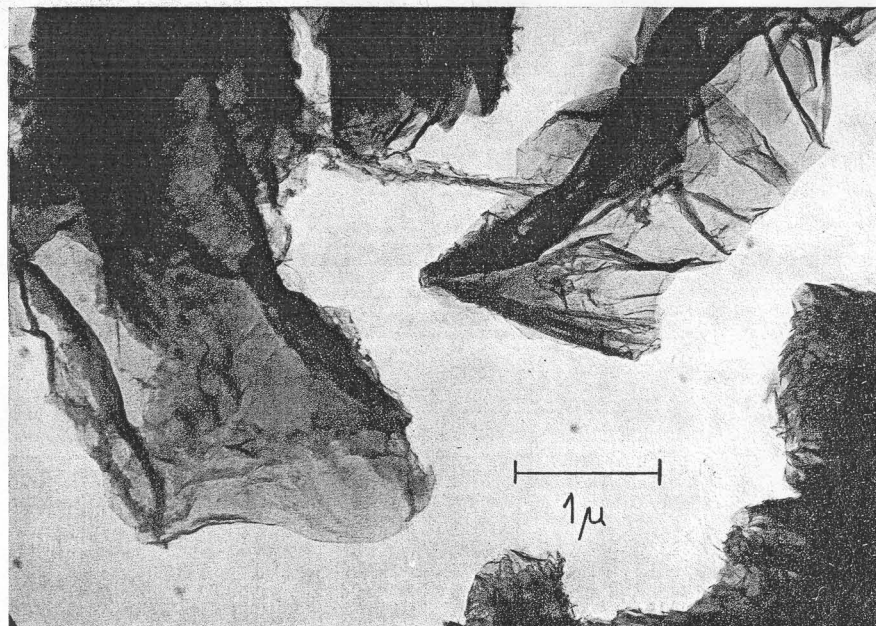


Abb. 2

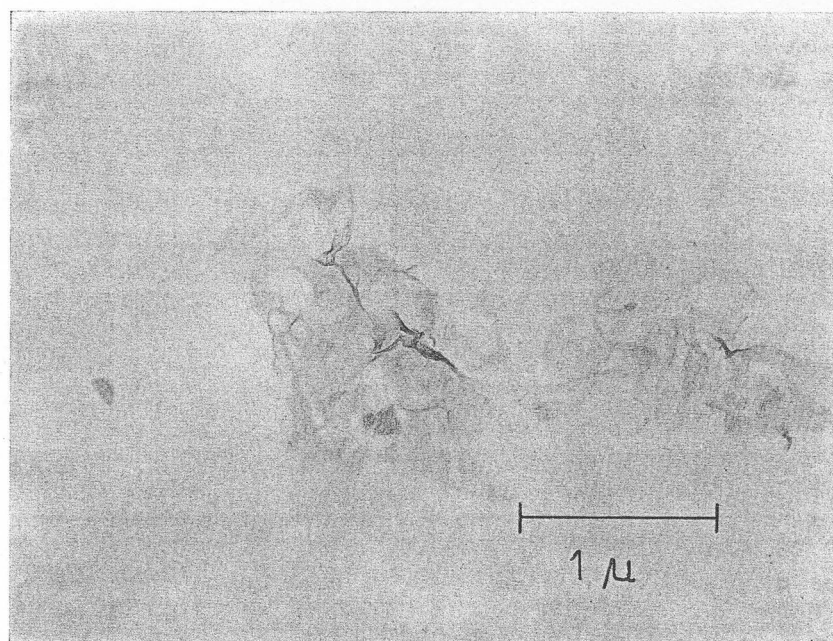


Abb. 3

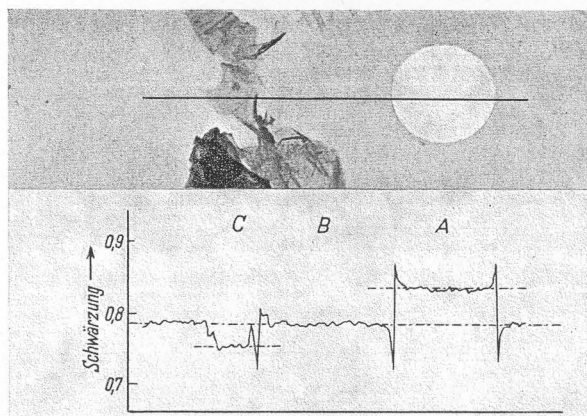


Abb. 4

it extrem
ntrast im
einer ein-
rcht rönt-

ie tautomere Keto-
, besonders in den
eben wurden auch
ylgruppen nachge-
ckschichten gebun-
thält ca. 55% C,
; Asche und Sulfat.
ei der Einwirkung
permanganat⁵ auf
erten Graphit oder
äußere Gestalt der
t, es tritt nur eine
r c-Achse ein. Bei
in Kohlenstoff ver-
ohlenstoff-Sechseck-
ien werden.

Hydrazin, Schwefel-
en, wird G.O. zu
stoff reduziert, der
auerstoff und Was-
Reduktion verläuft
ie Bilanz aus dem
m G.O. und erhal-
1 hat.

ie einzelnen Schich-
eordnet, doch wird
ie sie im Graphit-
icht. Das Röntgen-
r mikrokristallinen
r Aktivkohlen, äh-
erferenz (002) nur
renzen auf. Der Ab-

, A. CLAUS u. U. Hof-

Ges. 31, 1481 [1899].
Amer. chem. Soc. 80,

anorg. u. allg. Chem.

222 [1948].

Abb. 2. Graphitoxyd mit Hydrazinhydrat reduziert.
Aufn. Nr. 1680/61.

Abb. 3. Graphitoxyd in $n/100$ -NaOH dispergiert und mit Hydrazinhydrat reduziert. Aufn. Nr. 1027/61.

Abb. 4. Photometrische Ausmessung der elektronenmikroskopischen Aufnahme Nr. 623/56. Die Photometerkurve ist im gleichen Maßstab abgebildet. Die Dicke des Objekträgerfilms betrug 113 Å; die berechnete Dicke der Kohlenstoff-Folie ist 12,6 Å-Einheiten. Vergrößerung 38 000 : 1.

stand der Schichten
im Graphit (vgl. T

Quellung
G. O., wasser
G. O., an Luft
rel. F
G. O., an Luft
rel. F
G. O., unter
G. O., unter
G. O., unter
G. O., unter
Graphit
G. O.-Reduktion

Tab. 1. Schichtabstände

Im Elektronenprodukt des G.O. ist ein stark zerklüftetes, zusammengebautes

Das G.O. zeigt eine Quellung. Wasser und Flüssigkeit dringen unter Umständen ein. Sächlich wurde die Eigenschaften von Mineralen, wichtig zuerst am G.O. der Schichtabstände. Die Tab. 1 zeigt die Schichtabstände. Unter 6,35 Å läuft die Quellung. Unter 0,01-nm zur vollständigen Die Schichten als einzelne M das Zeichen

Eine solche auch bei vielen darauf hin, dass wenn die Flüssigkeit zwischen 0,7

* Abb. 2-4
* U. HOFMANN
ralog. PETR

gesättigten Wasseroberfläche gespreitet. Aus dem Volumen des Tropfens, der Konzentration des Kollodiums und der Größe der Wasseroberfläche ließ sich die Dicke der entstandenen Filme berechnen. Sie betrug rund 100 Å-Einheiten. Es ist bekannt, daß sich Kollodium (Nitrozellulose) bei der Bestrahlung im Elektronenmikroskop zersetzt. Der Massenverlust dabei beträgt etwa 75 Prozent¹¹. Damit war die Massendicke der bestrahlten Trägerfilme bekannt. Die Trägerfilme konnten somit als Standard für die Massendicke dienen. (Kollodiumfilme haben gegenüber Trägerfilmen aus anderem Material den Vorteil, daß ihre Massendicke infolge des erheblichen Massenverlustes bei der Bestrahlung in der gleichen Größenordnung liegt, wie die der Folien des Reduktionsproduktes.)

Mit den so hergestellten Filmen wurden Objektträgerblenden bespannt, die Suspension des Reduktionsproduktes darauf präpariert und zahlreiche elektronenmikroskopische Aufnahmen hergestellt. Es wurde ein Siemens-Übermikroskop 100 e verwendet. Um bei dem dünnen Material einen guten Kontrast zu erhalten, ist es zweckmäßig, Elektronen relativ niedriger Energie zu verwenden. Meistens wurde eine Beschleunigungsspannung von 60 kV gewählt; aber auch mit 80 kV wurden die gleichen Ergebnisse erhalten.

Die Schwärzung der Negativplatten wurde mit Hilfe eines Mikrodensitometers gemessen. Durch Vorversuche war festgestellt worden, daß die Schwärzung der Photoplatten bis $S=0,9$ der eingefallenen Elektronenstrahlung proportional war. Aus den gemessenen Schwärzungen wurde das Verhältnis der Elektronenstreuung in der Folie des Reduktionsproduktes und im Trägerfilm bestimmt. Dies ist in Abb. 4 dargestellt. Der Strich im oberen Bild gibt die photometrische Strecke an. Es wurde durch ein — glücklicherweise häufig vorhandenes — Loch im Trägerfilm (A), durch den Trägerfilm (B) und schließlich quer durch die Folie des Reduktionsproduktes (C) photometriert. Die dazugehörige Photometerkurve (im gleichen Längenmaßstab) ist im unteren Teil der Abb. 4 dargestellt. Aus den optischen Schwärzungen bei B und C wurde unter Annahme eines exponentiellen Verlaufs der Elektronenstreuung die Massendicke bzw. — bei bekannter Dichte — die Dicke der Folie des Reduktionspro-

duktes bestimmt mit folgendem Ansatz:

$$\frac{\ln S_A/S_B}{\ln S_A/S_C} = \frac{D_B \cdot \rho_B}{D_B \cdot \rho_B + D_x \cdot \rho_x}$$

Hierbei bedeutet S die Schwärzung der Photoplatte, wobei die Stellen A, B und C durch entsprechende Indizes bezeichnet sind. D ist die Dicke von Trägerfilm (Index B) oder Reduktionsprodukt (Index x), ρ die entsprechende Dichte. Als Dichte des bestrahlten Trägerfilms wurde 0,35 ($=1,4 \cdot 0,25$) $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ eingesetzt; die Dichte des Reduktionsproduktes wurde aus dem röntgenographisch bestimmten Schichtabstand zu 2,1 $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ berechnet.

Die Tab. 2 bringt alle auf diese Weise erhaltenen Werte für die Dicke der Folien des Reduktionsproduktes. Die Verteilung der einzelnen Ergebnisse

3,0 Å	7,6 Å	12,4 Å	16,7 Å	22,8 Å
3,3	8,3	12,4	19,9	23,6
3,3	8,7	12,6		
3,8	9,1	13,1		
3,9	9,2	13,5		
4,0	9,8	13,9		
4,5	10,9	14,6		
4,5	11,5	15,1		
4,6		15,3		
4,6				
4,9				
5,2				
6,0				
6,1				
6,1				
6,3				
Mittel: 4,6 Å	9,5 Å	13,7 Å	18,3 Å	23,2 Å

Tab. 2. Ergebnisse der elektronenmikroskopischen Dickenbestimmung extrem dünner Kohlenstoff-Folien.

macht den Eindruck, als ob Werte um 4,6 Å und Vielfache dieser Dicke häufiger vorkämen. Bei höheren Werten wird die Streuung natürlich sehr breit. Bekanntlich ist im mikrokristallinen Kohlenstoff eine Schicht 3,6 Å dick. Das bedeutet, daß die dünnsten Lamellen aus einigen *wenigen Kohlenstoffschichten* bestehen, vielleicht sogar nur aus *einer einzigen Schicht*. Es wurden nur die allerdünnsten Folien auf den elektronenmikroskopischen Aufnahmen ausgemessen; deshalb sind die Werte um 4,6 Å soviel häufiger als größere Dicken.

Es bestehen einige Zweifel, ob es wirklich möglich ist, einzelne Kohlenstoffschichten des Graphitgitters im Elektronenmikroskop sichtbar zu machen:

Nach v. BORRIES¹² sollte allerdings mit 60 keV-Elektronen theoretisch sogar eine 1,5 Å dicke Koh-

lenstoffschicht einen erketronenmikroskop geben.

Der Mittelwert von alle Fehler in der Bestsprünglichen Kollodium ner Zersetzung. Dazu k ungleichmäßiger Dicke sion beruhen (mehrere Grunde unbrauchbar) Photometrieren.

Andererseits deutet (mit einer mittleren Hö Folien darauf hin, daß Kohlenstoffschichten do

Ein wesentlicher Ein gen ist die Beobachtun skop auf allen Oberflä dergeschlagen werden. kohlenstoffreiche Zerse Dämpfe, die von Gum fetten abgegeben werde maß dieser Kohleabsch dürfte von Gerät zu G auf unseren Präparaten geschlagen wurden, wä klein. Bei Abscheidung der Dichte 2 wären d um ungefähr den Fakto Dieser Fehler kann

¹³ A. CLAUSS, H. P. BOEHM Chem. 290, 35 [1957].

Zum Med

The photoc quantitatively from the *cis* fr first excited si

Bei der Untersuchu des Stilbens beobacht LEWIS, MAGEL und I BUCKLES³ konnte späte

¹ A. SMAKULA, Z. physik. (

¹¹ A. BROCKES, Physik. Verhandlungen, Folge 2, 6, 27 [1951]; A. BROCKES, Angew. Chem. 67, 331 [1955].

¹² B. VON BORRIES, Die Übermikroskopie, Verlag Saenger, Berlin 1949, S. 194—195.

lenstoffschicht einen erkennbaren Kontrast im Elektronenmikroskop geben.

Der Mittelwert von 4,6 Å enthält natürlich alle Fehler in der Bestimmung der Dicke des ursprünglichen Kollodiumfilms und des Ausmaßes seiner Zersetzung. Dazu kommen die Fehler, die auf ungleichmäßiger Dicke der photographischen Emulsion beruhen (mehrere Platten waren aus diesem Grunde unbrauchbar) und andere Fehler beim Photometrieren.

Andererseits deutet das Vorkommen von Stufen mit einer mittleren Höhe von 3,7 Å bei mehreren Folien darauf hin, daß die Beobachtung einzelner Kohlenstoffschichten doch reell sein dürfte.

Ein wesentlicher Einwand gegen unsere Messungen ist die Beobachtung, daß im Elektronenmikroskop auf allen Oberflächen dünne Kohlehüllen niedergeschlagen werden. Es handelt sich dabei um kohlenstoffreiche Zersetzungsprodukte organischer Dämpfe, die von Gummidichtungen und Vakuumfetten abgegeben werden. Naturgemäß ist das Ausmaß dieser Kohleabscheidung sehr unsicher und dürfte von Gerät zu Gerät verschieden sein. Wenn auf unseren Präparaten solche Kohlehüllen niedergeschlagen wurden, wären die Werte der Tab. 2 zu klein. Bei Abscheidung einer 10 Å dicken Schicht der Dichte 2 wären die angegebenen Dicken z. B. um ungefähr den Faktor 2/3 zu klein.

Dieser Fehler kann jedoch nicht sehr groß gewese-

sen sein, denn unabhängige Methoden ergaben ebenfalls sehr niedrige Werte für die durchschnittliche Dicke der Folien:

1. Aus der Halbwertbreite der Basisinterferenz (002) des getrockneten Reduktionsproduktes wurde die mittlere Dicke der Kristallite in Richtung der c-Achse zu 14,5 Å, d. h. zu 4 Kohlenstoffschichten, bestimmt. (Das Verfahren wurde bereits an anderer Stelle beschrieben¹³.)

2. Messungen der spezifischen Oberfläche aus der Methylenblau-Adsorption ergaben Maximalwerte von 820 und 1200 m²/g¹⁴. Da eine einzelne Kohlenstoff-Sechseckschicht eine spez. Oberfläche von 2600 m²/g hätte, folgt daraus eine durchschnittliche Dicke der Folien des Reduktionsproduktes von 3,2 bis 2,2 Schichten.

Diese sehr geringen Werte für die durchschnittliche Dicke sprechen ebenfalls dafür, daß die dünnsten Folien des Reduktionsproduktes von G.O. nur aus einer einzigen Kohlenstoffschicht bestehen. Allerdings tritt bei allen Versuchen, das Reduktionsprodukt in größerer Menge aus der Suspension zu isolieren, eine beträchtliche Agglomeration ein, die zu einer starken Abnahme der spez. Oberfläche führt¹⁴.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die leihweise Überlassung eines Elektronenmikroskops sowie dem Fonds der Chemie und den European Research Associates, Brüssel, für wertvolle Unterstützung.

¹³ A. CLAUSS, H. P. BOEHM u. U. HOFMANN, Z. anorg. allg. Chem. **290**, 35 [1957].

¹⁴ Z. anorg. allg. Chem., im Druck.

Zum Mechanismus der photochemischen Dehydrocyclisierung von Stilben

VON HORST STEGEMEYER

Aus dem Institut für Erdölforschung, Hannover
(Z. Naturforsch. **17 b**, 153—156 [1962]; eingegangen am 23. Oktober 1961)

The photochemical dehydrocyclization of stilbene resulting in phenanthrene has been examined quantitatively. From measurements of rate and quantum yields, it follows that the reaction only starts from the *cis* form of the stilbene molecule. A new mechanism was suggested involving the short-lived first excited singlet state of *cis* stilbene.

Bei der Untersuchung der Photo-Isomerisierung des Stilbens beobachteten bereits SMAKULA¹ und LEWIS, MAGEL und LIPKIN² eine Nebenreaktion. BUCKLES³ konnte später zeigen, daß es sich um eine

Dehydrocyclisierung zu Phenanthren handelt, die sowohl bei Bestrahlung von *cis*- als auch *trans*-Stilben in verdünnter Lösung auftritt.

In letzter Zeit nahmen HUGELSHOFER, KALVODA

¹ A. SMAKULA, Z. physik. Chem., Abt. B **25**, 90 [1934].

² G. N. LEWIS, T. T. MAGEL u. D. LIPKIN, J. Amer. chem. Soc. **62**, 2973 [1940].

³ R. E. BUCKLES, J. Amer. chem. Soc. **77**, 1040 [1955].

z:

ng der Photo-
durch entspre-
die Dicke von
isprodukt (In-
Als Dichte des
(= 1,4 · 0,25)
Reduktionspro-
isch bestimm-
chnet.
ise erhaltenen
eduktionspro-
n Ergebnisse

Å 22,8 Å
23,6

Å 23,2 Å

schen Dicken-
Folien.

n 4,6 Å und
en. Bei höhe-
h sehr breit.
lenstoff eine
die dünnsten
toffschichten
er einzigen
n Folien auf
men ausge-
1,6 Å soviel

lich möglich
rphitgitters
nen:
nit 60 keV-
dicke Koh-

lag Saenger,