

Spontaner Phasentransfer metallischer Nanopartikel von der organischen in die wässrige Phase**

David I. Gittins und Frank Caruso*

Die Synthese und Nutzung von Nanopartikeln ist ein wichtiges Forschungsgebiet, das sowohl akademisches als auch industrielles Interesse auf sich zieht.^[1] Viele Anwendungen erfordern es, dass die Partikel in Wasser dispergierbar sind und in Wasser suspendiert bleiben, ohne dass sie, auch über längere Zeiten, ihre physikalischen oder chemischen Eigenschaften verlieren.^[2–4] Synthesen von Nanopartikeln, die in Wasser durchgeführt werden, weisen jedoch Probleme auf. Zum einen beruhen diese auf dem Auftreten ionischer Wechselwirkungen. Diese Probleme werden üblicherweise durch niedrige Reaktantenkonzentrationen (etwa 5×10^{-4} M) überwunden.^[5] Zum anderen kann es schwierig sein, die für die Synthese benötigten Stabilisierungsmittel später zu entfernen.^[6] Demgegenüber lassen sich solche Partikel in organischen Lösungsmitteln bei relativ hohen Konzentrationen (bis zu 1 M in Bezug auf das Edukt)^[7] mit vorhersagbarer Größe und Gestalt herstellen;^[8, 9] auch weisen diese Partikel gegenüber jenen, die in wässrigen Lösungen synthetisiert wurden, eine verbesserte Monodispersität auf. Sie sind aber mit Wasser nicht mischbar, was ihre Anwendbarkeit einschränkt.

Es wurden viele Methoden für den Phasentransfer von Partikeln beschrieben, wobei sich die meisten Untersuchungen mit dem Übergang von der wässrigen in die organische Phase beschäftigten.^[10–16] In früheren Forschungsansätzen zum Phasentransfer nanopartikulärer Materialien von organischen in wässrige Lösungen wurden die Nanopartikel irreversibel kovalent mit amphiphilen Molekülen bedeckt. Dieser Vorgang verändert die Chemie der Partikeloberflächen dauerhaft,^[17] und es geht auch nur ein geringer Teil des Materials in die andere Phase über.^[18–21] Hier berichten wir über eine einfache und schnelle, einstufige Methode für den direkten und vollständigen Transfer von Nanopartikeln von der organischen in die wässrige Phase. Sie bedient sich einer käuflich erhältlichen organischen Verbindung: 4-Dimethylaminopyridin (DMAP). Selbst nach sechs Monaten wiesen die übergegangenen Partikel keine Anzeichen von Zersetzung oder Aggregation auf, und wir nehmen somit an, dass sie

beliebig lange stabil sind. Im Gegensatz zu früheren Versuchen^[18–21] benötigt unser Verfahren weder Niederschlagsbildung noch Lösungsmittelaustausch, und die mit ihm transferierten Partikel werden auch nicht durch kovalent gebundene Liganden stabilisiert. Gerade im Hinblick auf künftige Anwendungen ist dies ein wichtiger Unterschied zu Thiol-stabilisierten Partikeln. Die Verfügbarkeit solch konzentrierter wässriger Lösungen von Nanopartikeln eröffnet neue Möglichkeiten für das Cyto-Labeling,^[22] die hetero- und die homogene Katalyse,^[2, 3, 7] die Festkörperphysik^[23] und für Anwendungen im Bereich kolloidaler Kristalle.^[24]

Gold- und Palladium-Nanopartikel wurden in Toluol hergestellt, wobei Tetraalkylammoniumsalze als stabilisierende Agentien verwendet wurden.^[25] Solche Nanopartikel werden häufig in der Katalyse eingesetzt, wohingegen die üblicherweise untersuchten Thiol-passivierten Nanopartikel wegen einer Oberflächenmonoschicht aus dem Metallsulfid als Katalysatoren weniger effektiv sind.^[7] Um den Phasentransfer auszulösen, wurde eine 0.1 M wässrige DMAP-Lösung zu Aliquoten der Nanopartikellösungen gegeben. Sowohl bei den Gold- als auch bei den Palladium-Nanopartikeln begann der Phasentransfer sofort nach der Zugabe der DMAP-Lösung. Nach einer Stunde war der direkte Transfer über die Phasengrenze vollständig abgelaufen (dabei war es nicht notwendig, zu rühren oder zu schütteln; siehe die Hintergrundinformationen). Diese Prozedur liefert hohe Konzentrationen an Nanopartikeln, weshalb die Proben für die nachfolgende Analytik und Photographie etwa tausendfach mit Lösungsmittel verdünnt wurden.

Es wurde ein vollständiger Phasentransfer der metallischen Nanopartikel erreicht (Abbildung 1). Von den gelösten Gold-Nanopartikeln wurden vor und nach dem Phasentransfer UV/Vis-Spektren aufgenommen, da Partikelaggregation (rever-

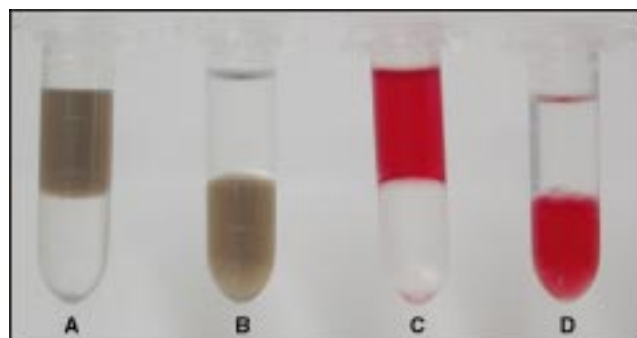


Abbildung 1. Photographien verdünnter Lösungen von A) Palladium-Nanopartikeln in Toluol über Wasser, B) nach dem Transfer der Palladium-Nanopartikel von der Toluol- in die Wasserphase durch die Zugabe von DMAP (0.1 M, pH 10.5), C) von Gold-Nanopartikeln in Toluol über Wasser, D) nach dem Transfer der Gold-Nanopartikel von der Toluol- in die Wasserphase durch die Zugabe von DMAP (0.1 M, pH 10.5).

sibel oder irreversibel; Flockulation oder Koagulation) und Änderungen in der Dielektrizität der Umgebung der Nanopartikel sich in den optischen Spektren bemerkbar machen.^[26, 27] In Toluol lag das Maximum der Oberflächenplasmonenbande (λ_{\max}) bei 518 nm (Abbildung 2). Nach dem Phasentransfer war es 6 nm (± 0.2 nm) blauverschoben ($\lambda_{\max} = 512$ nm). Diese Verschiebung könnte auf der kombi-

[*] Dr. F. Caruso, Dr. D. I. Gittins
Max-Planck-Institut für Kolloid- und Grenzflächenforschung
14424 Potsdam (Deutschland)
Fax: (+49) 331-567-9202
E-mail: frank.caruso@mpikg-golm.mpg.de

[**] Diese Arbeit wurde vom Bundesministerium für Bildung, Wissenschaft, Forschung und Technologie (BMBF) unterstützt. Wir danken Dr. Paul Mulvaney (University of Melbourne, Australien (während seines Aufenthaltes am Max-Planck-Institut)) und Prof. Donald Bethell (University of Liverpool, Großbritannien) für hilfreiche Diskussionen, Antje Völkel für die analytischen Messungen an der Ultrazentrifuge, Christine Pilz für die Messungen des ζ -Potentials und Ulli Blöck (Hahn-Meitner-Institut) für die transmissionselektronenmikroskopischen Aufnahmen.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

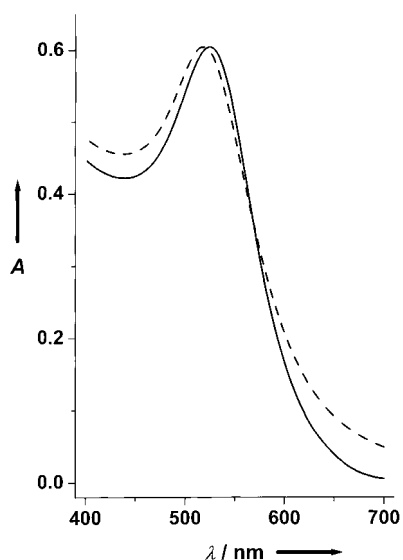


Abbildung 2. UV/Vis-Spektren einer verdünnten Lösung von Gold-Nanopartikeln in Toluol (durchgezogene Linie) und von derselben Probe nach dem Transfer in ein gleich großes Volumen einer 0.1M DMAP-Lösung bei pH 10.5 (gestrichelte Linie).

nieren Wirkung der Änderung des Brechungsindex des Mediums (von 1.47 auf 1.33)^[26] und des Austausches der adsorbierten Moleküle beim Transfer beruhen. Jegliche Form der Partikelaggregation würde zu einer Rotverschiebung und Verbreiterung der Plasmonenbandabsorption führen.^[28] Die erhaltenen UV/Vis-Spektren zeigen somit eindeutig, dass der DMAP-induzierte Phasentransfer gut dispergierte Gold-Nanopartikel in einer wässrigen Lösung liefert. An den Palladium-Nanopartikeln wurden keine UV/Vis-Experimente durchgeführt, da sie keine starke Oberflächenplasmonenbandabsorption haben.^[29]

Auch die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) erbrachte keine sichtbaren Unterschiede in den Morphologien der Gold- und Palladium-Nanopartikel nach dem Phasentransfer (Abbildung 3, siehe auch die Hintergrundinforma-

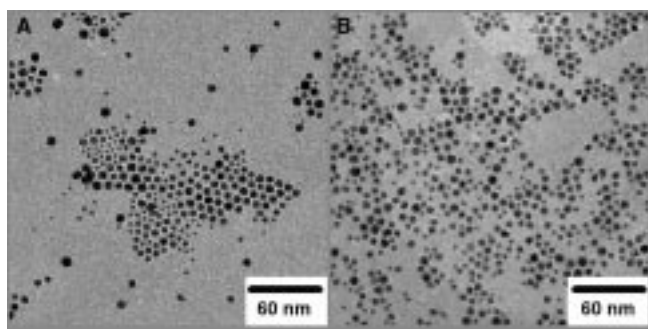


Abbildung 3. TEM-Aufnahmen von Gold-Nanopartikeln nach der Herstellung in Toluol (A) und von derselben Probe einen Monat nach dem Transfer in Wasser durch die Zugabe von DMAP (B).

tionen). Die Analyse der Aufnahmen der Gold-Nanopartikelproben ergab in der Toluol- und in der wässrigen Lösung einen mittleren Nanopartikeldurchmesser von 5.5 nm (Standardverteilung (SD) = 0.7, 153 Partikel gezählt bzw. SD = 0.8, 115 Partikel gezählt). Bei den Palladium-Nanopartikeln erga-

ben sich mittlere Durchmesser von 4.5 (SD = 0.9, 145 Partikel gezählt) bzw. 4.8 nm (SD = 1.2, 122 Partikel gezählt). Nach der Analyse der energieaufgelösten Röntgenfluoreszenz (EDAX) sind an den in die wässrige Phase übergegangenen und auf einem TEM-Netz getrockneten Partikeln keine Bromidionen vorhanden (die Bromidionen sind die Gegenionen der Tetraalkylammoniumionen; siehe hierzu auch die Hintergrundinformationen); dennoch können aber noch Spuren des organischen Salzes an der Partikeloberfläche adsorbiert sein.

Da sich die aus der TEM erhältlichen Informationen über die Morphologie der Nanopartikel auf den getrockneten Zustand beziehen, wurden auch Messungen mit der analytischen Ultrazentrifuge (AU) durchgeführt, um die Größenverteilungen der Nanopartikel in Lösung zu erhalten (siehe *Experimentelles*).^[30–32] Die AU-Analyse der in Abbildung 3 gezeigten Gold-Nanopartikelproben lieferte mittlere Durchmesser von 5.1 (SD = 1.1) in Toluol und 5.2 nm (SD = 1.1) in Wasser. Für die Palladium-Nanopartikel ergab die AU-Analyse Durchmesser von 2.8 (SD = 1.5) bzw. 3.1 nm (SD = 1.6). Diese Ergebnisse stimmen gut mit den durch TEM ermittelten Werten überein und bestätigen nochmals, dass keine wesentliche Aggregation der Nanopartikel infolge des Transfers eingetreten ist.

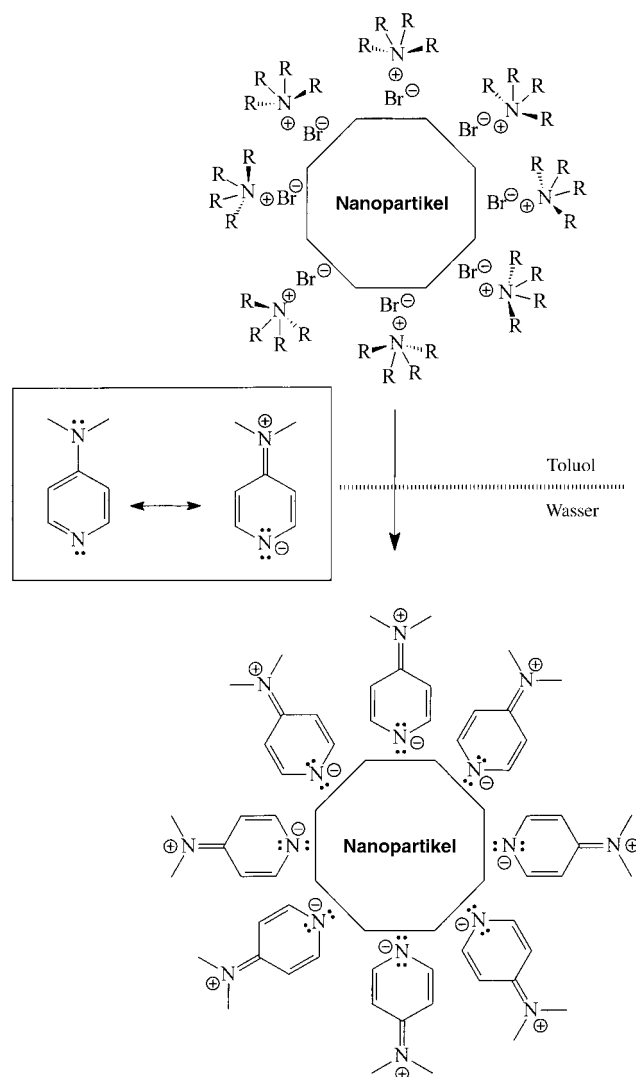
Die Stabilität der DMAP-stabilisierten Partikel wurde im Hinblick auf Salzkonzentration und pH-Wert untersucht. Alle Proben (Au, Pd, pH 10.5) waren zumindest über einen Zeitraum von sechs Monaten in 3M NaCl-Lösung stabil (für Gold: $\lambda_{\text{max}} = 514$ nm). Die Bestimmung des ζ -Potentials der DMAP-stabilisierten Nanopartikel in wässriger Lösung (pH 10.5) mittels Mikroelektrophorese ergab einen Durchschnittswert von +25 mV (aus fünf Messungen an Proben aus drei verschiedenen Transfer-Experimenten). Dies belegt eine positiv geladene Partikeloberfläche. Die Partikel sind im pH-Bereich von 7 bis 12 kolloidal stabil (mit einem ζ -Potential von etwa +35 mV), auch wenn der Anteil der flockulierten Partikel zunahm (wie mit dem Auge zu erkennen war; siehe die Hintergrundinformationen), wenn der pH-Wert durch die stufenweise Zugabe von verdünnter Säure (1 mM HCl, pH 3) von 10.5 auf 3.0 erniedrigt wurde.^[28] Diese Beobachtung ist mit dem postulierten Mechanismus des Phasentransfers (siehe Schema 1) in Einklang, denn die Absenkung des pH-Wertes sollte dazu führen, dass ein größerer Teil der endocyclischen Stickstoffatome protoniert wäre und damit nicht mehr für die Bindung an die Oberfläche der Nanopartikel zur Verfügung stünde, um diese zu stabilisieren. In der Folge würden Bereiche der Nanopartikeloberfläche „entschützt“, was zu einer reversiblen Aggregation führen würde. Eine Abnahme des Ausmaßes der Partikel-Flockulation (die an der Blauverschiebung des Peaks der Plasmonenbandabsorption zu erkennen war) wurde durch die Zugabe einer verdünnten Base (1 mM NaOH) erreicht, wodurch der pH-Wert wieder auf seinen ursprünglichen Wert (pH 10.5) erhöht wurde. Die Trennung der aggregierten Partikel erfolgte nicht sofort, sondern konnte erst nach einigen Tagen nachgewiesen werden; der Vorgang war jedoch stets wiederholbar. Wie man auf der Basis einfacher Säure-Base-Gleichgewichte erwarten konnte, führte das Anheben des pH-Wertes der Lösung durch Zugabe einer verdünnten Base auf Werte oberhalb von pH 13

zu einer Aggregation der Partikel, da der Anteil geladener DMAP-Moleküle abnimmt ($pK_a = 9.6$).

Um den Mechanismus des spontanen Phasentransfers der metallischen Nanopartikel von der organischen in die wässrige Phase besser zu verstehen, wurde die Wirksamkeit verschiedener Verbindungen erprobt. Diese wurden jeweils als 0.1M wässrige Lösungen zu Aliquoten der Lösung der Gold-Nanopartikel gegeben. Pyridin und 4-Aminopyridin führten zur sofortigen Aggregation der in Toluol suspendierten Partikel, die sich durch einen Farbwechsel von Rot nach Blau und eine nachfolgende Niederschlagsbildung bemerkbar machte. Nur in dem Gefäß, das DMAP enthielt, fand ein Transfer der Nanopartikel in die wässrige Phase statt; bei den anderen Proben sammelte sich der gebildete Niederschlag an der Grenzfläche zwischen Toluol und Wasser. Diese Ergebnisse deuten darauf hin, dass für die Auslösung des Phasentransfers eine tertiäre (stark basische) Aminogruppe in Konjugation zu einer elektronenschiebenden (schwach basischen) Gruppe notwendig ist. Um zu widerlegen, dass sich starke kovalente Bindungen zwischen den stabilisierenden Molekülen (DMAP) und den Oberflächen der metallischen Nanopartikel gebildet haben, wurde die wässrige Phase mehrfach mit Toluol gewaschen. Mit zunehmender Zahl der Extraktionen nahm der Gehalt der wässrigen Phase an DMAP kontinuierlich ab, bis die Partikel schließlich Aggregate bildeten. Dieser Effekt deutet darauf hin, dass das DMAP von den Partikeloberflächen abgelöst wird. Kovalent gebundene Moleküle können nicht durch einfaches Waschen mit einem Lösungsmittel entfernt werden.^[18]

Ein möglicher Mechanismus des spontanen Phasentransfers der Nanopartikel in Gegenwart von DMAP-Molekülen ist in Schema 1 dargestellt: Die Zugabe einer wässrigen DMAP-Lösung zur Dispersion der Nanopartikel in Toluol führt zu einer Verteilung des DMAP im Wasser-Toluol-Gemisch (dies wurde durch eine dünnschichtchromatographische Analyse der organischen Phase nachgewiesen) und zu dessen Physisorption auf der Oberfläche der Nanopartikel. Einfache Berechnungen zu Säure-Base-Gleichgewichten zeigen, dass in einer 0.1M wässrigen Lösung 98% der DMAP-Moleküle als freie Base vorliegen. Wir nehmen an, dass die DMAP-Moleküle über die endocyclischen Stickstoffatome mit den Atomen der Metalloberfläche labile Donor-Acceptor-Komplexe bilden, wie dies schon früher für planare Goldsubstrate beschrieben wurde;^[33] für den Übergang in die wässrige Phase ist dann eine Aufladung der Oberfläche erforderlich, die dadurch erreicht werden kann, dass die exocyclischen Stickstoffatome, die von der Oberfläche der Nanopartikel weg zeigen, partiell protoniert werden.^[34]

Wir haben hier eine allgemeine Methode beschrieben, um Gold- und Palladium-Nanopartikel mit hoher Effizienz von einem organischen Lösungsmittel (in diesem Fall Toluol) in Wasser zu überführen. Dieses Verfahren bietet drei Vorteile. Der erste liegt darin, dass es die Hydrosolsynthesemethoden ersetzt, die hohe Verdünnungen und langwierige Dialysereinigungsverfahren erfordern.^[22] Zum zweiten liefern die Synthesen in organischen Lösungsmitteln hohe Konzentrationen an Nanopartikeln mit einer Monodispersität, die deutlich besser ist als die von in Wasser gebildeten Partikeln;^[25, 35] die hier beschriebene Methode eröffnet Forschern, deren Expe-



Schema 1. Vorgeschlagener Mechanismus für den spontanen Phasentransfer von Gold- und Palladium-Nanopartikeln aus einem organischen Reaktionsmedium (Toluol) in Wasser durch die Zugabe von DMAP. R = C₈H₁₇.

rimente auf wässrigen Lösungen basieren, den Zugang zu solchen Partikeln. Drittens schließlich lassen sich, da der Transfer der Nanopartikel aus der organischen Phase ohne Niederschlagsbildung abläuft, die teuren Ammoniumsalze zurückgewinnen. Des Weiteren können die wasserdispergierbaren metallischen Nanopartikel als Festkörper isoliert werden, was dann wichtig ist, wenn hochkonzentrierte Lösungen der Partikel gebraucht werden, z.B. bei Anwendungen im Bereich kolloidaler Kristalle.^[24] Die zu erwartende starke Affinität der DMAP-stabilisierten Partikel zu negativ geladenen Substraten, wie sie üblicherweise in der heterogenen Katalyse genutzt werden, verdient ebenfalls weitere Untersuchungen.^[7]

Experimentelles

Nanopartikelsynthese: Eine 30 mM wässrige Lösung eines Metallchlorids (HAuCl₄ oder Na₂PdCl₄, 30 mL) wurde zu einer 25 mM Lösung von Tetraoctylammoniumbromid in Toluol gegeben (80 mL). Der Übergang des Metallsalzes in die Toluolphase konnte innerhalb weniger Sekunden

mit dem Auge eindeutig erkannt werden. Eine 0.4 M Lösung von frisch hergestelltem NaBH_4 (25 mL) wurde zur gerührten Mischung gegeben, was das sofortige Einsetzen der Reduktion bewirkte. Nach 30 min wurden die beiden Phasen getrennt, die Toluolphase mit 0.1 M H_2SO_4 , 0.1 M NaOH und dreimal mit H_2O gewaschen und schließlich über wasserfreiem NaSO_4 getrocknet.^[7, 35] Frühere hochaufgelöste TEM-Analysen zeigten, dass auf ähnliche Weise hergestellte Nanopartikel kristallin sind und eine gekappt-oktaedrische Morphologie aufweisen.^[36, 37]

Phasentransfer: 1 mL einer wässrigen, 0.1 M Lösung von DMAP wurde zu Aliquoten (1 mL) der Nanopartikel-Mischungen gegeben. Diese DMAP-Konzentration erwies sich als ausreichend, um den vollständigen und spontanen Phasentransfer der Nanopartikel zu ermöglichen. Auch wenn dies nicht Gegenstand der hier vorgestellten Ergebnisse ist, so sei doch angemerkt, dass es auch gelang, Nanopartikel aus größeren Volumina der Reaktionslösung (bis zu 0.5 L) in Wasser (1 mL) zu transferieren und das Tetraalkylammoniumsalz zurückzugewinnen. Der direkte Phasentransfer über die organisch/wässrige Grenze hinweg war innerhalb 1 h vollständig abgelaufen, wobei Rühren oder Schütteln nicht erforderlich war. Des Weiteren ist es möglich, das DMAP direkt zur Toluollösung zu geben, um so die Partikel auszufällen, die dann in Wasser resuspendiert werden konnten. Der Phasentransfer gelang auch mit ähnlichen, in Chloroform synthetisierten Partikeln, nicht aber mit Partikeln, bei deren Synthese andere organische Stabilisierungsmittel verwendet wurden, z. B. Natrium-5,14-diethyl-8,11-dioxo-7,12-dioxaoctadecan-2-sulfonat (Na-AOT) oder Didodecyldimethylammoniumbromid.

Alle Reagentien wurden von Sigma-Aldrich bezogen und ohne weitere Vorbehandlung eingesetzt. Die UV/Vis-Spektren wurden mit einem UV/Vis-Spektrophotometer von Cary (Modell 4E) aufgenommen (Auflösung 0.2 nm). Die ζ -Potentiale der Nanopartikel wurden mit einem Zetasizer 4 von Malvern bestimmt, wobei das Mittel aus fünf stationären Messungen gebildet wurde. Die Beweglichkeiten wurden mithilfe der Smoluchowski-Beziehung in elektrophoretische Potentiale umgerechnet. Die TEM-Untersuchungen wurden mit einem CM12-Mikroskop von Philips bei 120 kV durchgeführt. Die Teilchengrößenverteilung wurde anhand der durch analytisches Ultrazentrifugieren bei 20 °C bestimmten Sedimentationsgeschwindigkeiten errechnet. Die Messungen erfolgten mit einer Optima-XL-I-Ultrazentrifuge von Beckman-Coulter, die für die Detektion mit einer Absorptionsoptik ausgerüstet war. Es wurden selbst hergestellte Doppelsektoren-Mittelstücke aus Titan mit einem Durchmesser von 12 mm verwendet. Beim analytischen Ultrazentrifugieren wird auf eine verdünnte Probe der Nanopartikel eine konstante Zentrifugalkraft ausgeübt. Zu Beginn eines Experiments liefert ein Scan bei einer festen Wellenlänge über den Radius der Zelle hinweg einen konstanten Absorptionswert, was eine konstante räumliche Verteilung der Kolloide anzeigt. Im Verlauf des Experiments kann die zeitabhängige Sedimentation der Partikel durch zeitlich aufeinander folgende radiale Scans der lokalen Kolloidkonzentration verfolgt werden. Die Fraktionierung der Partikel während des Experiments erlaubt es, aus einer zeitlichen Serie radialer Scans die Verteilung der Sedimentationskoeffizienten zu berechnen. Auf diesem Weg lassen sich neben der Dichte des Lösungsmittels und der Viskosität der Lösung auch die Größenverteilung und die Dichte von Partikeln bestimmen, selbst wenn deren Größe im Ångströmbereich liegt.^[31]

Eingegangen am 9. März 2001 [Z16745]

- [10] H. Hirai, H. Aizawa, H. Shiozaki, *Chem. Lett.* **1992**, 8, 1527.
- [11] K. V. Sarathy, G. U. Kulkarni, C. N. R. Rao, *Chem. Commun.* **1997**, 537.
- [12] W. Wang, S. Efrima, O. Regev, *Langmuir* **1998**, 14, 602.
- [13] F. C. Meldrum, N. A. Kotov, J. H. Fendler, *Langmuir* **1994**, 10, 2035.
- [14] S. Underwood, P. Mulvaney, *Langmuir* **1994**, 10, 3427.
- [15] L. M. Liz-Marzan, I. Lado-Tourino, *Langmuir* **1996**, 12, 3585.
- [16] S. Chen, H. Yao, K. Kimura, *Langmuir* **2001**, 17, 733.
- [17] G. Schmid, N. Klein, L. Korste, U. Kreibitz, D. Schönauer, *Polyhedron* **1988**, 7, 605.
- [18] A. C. Templeton, W. P. Wuelfing, R. W. Murray, *Acc. Chem. Res.* **2000**, 33, 27.
- [19] J. Simard, C. Briggs, A. K. Boal, V. M. Rotello, *Chem. Commun.* **2000**, 1943.
- [20] W. P. Wuelfing, S. M. Gross, D. T. Miles, R. W. Murray, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 12696.
- [21] M. Bruchez, M. Moronne, P. Gin, S. Weiss, A. P. Alivisatos, *Science* **1998**, 281, 2013.
- [22] M. A. Hayat, *Colloidal Gold: Principles, Methods and Applications, Vol. 1*, Academic Press, San Diego, **1989**.
- [23] R. G. Freeman, K. C. Grabar, K. J. Allison, R. M. Bright, J. A. Davis, A. P. Guthrie, M. B. Hommer, M. A. Jackson, P. C. Smith, D. G. Walter, M. J. Natan, *Science* **1995**, 267, 1629.
- [24] O. D. Velev, P. M. Tessier, A. M. Lenhoff, E. W. Kaler, *Nature* **1999**, 401, 548.
- [25] H. Bönemann, W. Brijoux, R. Brinkmann, E. Dinjus, T. Joußen, B. Korall, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 1344; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 1312.
- [26] P. Mulvaney, L. M. Liz-Marzan, M. Giersig, T. Ung, *J. Mater. Chem.* **2000**, 10, 1259.
- [27] D. I. Gittins, F. Caruso, *Adv. Mater.* **2000**, 12, 1947.
- [28] P. Mulvaney, *Langmuir* **1996**, 12, 788.
- [29] M. Michaelis, A. Henglein, P. Mulvaney, *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 6212.
- [30] T. Svedberg, K. O. Pedersen, *The Ultracentrifuge*, Oxford University Press, Oxford, **1940**.
- [31] H. Cölfen, T. Pauck, *Colloid Polym. Sci.* **1997**, 275, 175.
- [32] D. H. Rapoport, W. Vogel, H. Cölfen, R. Schlögl, *J. Phys. Chem. B* **1997**, 101, 4175.
- [33] W. Cai, L. Wan, H. Noda, Y. Hibino, K. Ataka, M. Osawa, *Langmuir* **1998**, 14, 6992.
- [34] F. A. Carey, R. J. Sundberg, *Advanced Organic Chemistry*, Plenum, New York, **1990**.
- [35] M. Brust, D. Bethell, D. J. Schiffrin, C. J. Kiely, *Adv. Mater.* **1995**, 7, 795.
- [36] M. T. Reetz, W. Helbig, S. A. Quaiser, U. Stimming, N. Breuer, R. Vogel, *Science* **1995**, 267, 367.
- [37] R. L. Whetten, J. T. Khoury, M. M. Alvarez, S. Murthy, I. Vezmar, Z. L. Wang, P. W. Stephens, C. L. Cleveland, W. D. Luedtke, U. Landman, *Adv. Mater.* **1996**, 8, 428.

- [1] „Atom-Scale Research Gets Real“: *Science* **2000**, 290, 1523, Sonderausgabe über Nanotechnik; H. G. Craighead, *Science* **2000**, 290, 1532; S. R. Quake, A. Scherer, *Science* **2000**, 290, 1536; E. W. H. Jager, E. Smela, O. Inganäs, *Science* **2000**, 290, 1540.
- [2] S. C. Davis, K. J. Klabunde, *Chem. Rev.* **1982**, 82, 153.
- [3] L. N. Lewis, *Chem. Rev.* **1993**, 93, 2693.
- [4] J. H. Fendler, *Nanoparticles and Nanostructured Films*, Wiley, Weinheim, **1998**.
- [5] J. Turkevich, P. C. Stevenson, J. Hillier, *Discuss. Faraday Soc.* **1951**, 55.
- [6] D. V. Goia, E. Matijevic, *New J. Chem.* **1998**, 22, 1203.
- [7] H. Bönemann, W. Brijoux in *Advanced Catalysts and Nanostructured Materials* (Hrsg.: W. Moser), Academic Press, New York, **1996**, S. 165.
- [8] M. Green, P. O'Brien, *Chem. Commun.* **1999**, 2235.
- [9] M. P. Pileni, *New J. Chem.* **1998**, 22, 693.