

# Die Erfindung des Immersions-Ultramikroskops 1912 – Beginn der Nanotechnologie?\*\*

*Timo Mappes,\* Norbert Jahr, Andrea Csáki, Nadine Vogler, Jürgen Popp und Wolfgang Fritzsche*

Nanopartikel · Nanotechnologie · Ultramikroskopie · Wissenschaftsgeschichte

## 1. Einleitung

2012 feiert eine der bedeutendsten technischen Entwicklungen der Nanowissenschaften ihren 100. Geburtstag – eine Erfindung, die es ermöglichte, das Verhalten kolloidaler Lösungen zu untersuchen, und die als Beginn der modernen Nanotechnologie verstanden werden kann: das Immersions-Ultramikroskop.

Farbige Gläser aus der römischen Antike begeistern Historiker seit langem. Eines der bedeutendsten Belegstücke dieses antiken Glases ist der im Britischen Museum verwahrte Kelch des Lykurg aus dem 4. Jahrhundert.<sup>[1]</sup> Der Kelch erscheint im reflektierten Licht blass grün, wechselt aber seine Farbe in durchstrahlendem Licht in leuchtend helles Rot.<sup>[2]</sup> Verantwortlich für diesen Farbumschlag sind kolloidale Nanopartikel aus einer Silber-Gold-Legierung, die in der Glasmatrix des Kelches eingebettet sind.<sup>[3]</sup> Aus der römischen Antike ist keine Überlieferung erhalten, die Aufschluss darüber geben könnte, wie es den antiken Hütten gelang, Gläser mit kolloidalem Metall zu schmelzen. Über 1300 Jahre nachdem dieser Kelch geschaffen wurde, erschienen im 17. Jahrhundert zahlreiche Publikationen zur Herstellung von kolloidalem Gold. Die am häufigsten zitierte, wenn auch nicht die erste, stammt von Andreas Cassius und wurde 1685 veröffentlicht.<sup>[4,5]</sup> Es sollte weitere zwei Jahrhunderte dauern, bis Michael Faraday (1791–1867) Vermutungen über die Größe dieser fein verteilten Goldpartikel anstellte. Die Er-

gebnisse seiner Arbeiten zu den „Goldsolen“ führte Faraday im Jahre 1857 im Rahmen seines Vortrags „Bakerian Lecture: Experimental Relations of Gold (and Other Metals) to Light“ vor.<sup>[6]</sup> Er nahm an, die Farbe seiner Goldlösungen sei auf die Größe der Metallpartikel zurückzuführen. Faraday verwendete ein Projektionsmikroskop, um zu zeigen, wie sich durch die Reduktion von Gold in zunehmend kleinere Partikel eine rubinrote Flüssigkeit bildete. Mit der Hilfe eines Mikroskops demonstrierte er, wie sich die Lösung blau färbte, als er dem Goldsol Salz beimischte. Obwohl er die Farbänderungen nicht erklären konnte, vermutete er eine reine Größenänderung der Partikel als Grund für die sich ergebenden unterschiedlichen Farben. Während er die tatsächliche Größe der farbgebenden Partikel nicht kannte, vermutete er, dass die Lichtwellenlänge im Verhältnis zu den Abmessungen der Partikel groß sei. Einer seiner Objektträger, die Faraday für die Experimente während dieses Vortrags verwendete, wird heute im Whipple Museum of the History of Science an der University of Cambridge verwahrt.<sup>[7]</sup>

Es dauerte nahezu ein weiteres halbes Jahrhundert bis es dem Chemiker Richard Zsigmondy (1865–1929) gemeinsam mit dem Physiker Henry Siedentopf (1872–1940) gelang, durch die Einführung einer neuartigen Mikroskopiemethode die Größe kolloidalen Goldes zu ermitteln. Interessanterweise erfuhr Zsigmondy von den Arbeiten Faradays erst nachdem es ihm gelungen war, kolloidales Gold in einer schwach alkalischen Lösung durch Reduktion von Goldchlorid mit Formaldehyd zu erzeugen. Nachdem Zsigmondy Zugriff auf Faradays Arbeiten hatte, übernahm er dessen Ansatz und verwendete Phosphor als Reduktionsmittel. Die während seiner Versuche mit Formaldehyd gesammelten experimentellen Erfahrungen ermöglichten es Zsigmondy, beim Einsatz von Phosphor feinste Goldpartikel zu erzeugen. Diese feinen Partikel sollte später Theodor Svedberg für seine Diffusionsexperimente nutzen.<sup>[8]</sup> Doch wie war es Zsigmondy möglich, die Größe und Masse seiner Kolloide zu bestimmen?

Zu Beginn des 20. Jahrhunderts gab es zahlreiche Bemühungen, die Auflösungsgrenze optischer Mikroskope zu verbessern. Die meisten Ansätze basierten auf den theoretischen Arbeiten zur Auflösung von Hermann von Helmholtz und Ernst Abbe auf. Entsprechend wurden Mikroskopobjektive mit (sehr) hoher numerischer Apertur eingeführt

[\*] Priv.-Doz. Dr.-Ing. T. Mappes  
Institut für Mikrostrukturtechnik  
Karlsruhe Institute of Technology (KIT)  
76128 Karlsruhe (Deutschland)  
E-Mail: timo.mappes@kit.edu  
Homepage: <http://www.biophotonic-systems.com>  
Dipl.-Ing. N. Jahr, Dr. A. Csáki, Dr. N. Vogler, Prof. Dr. J. Popp,  
Priv.-Doz. Dr. W. Fritzsche  
Institut für Photonische Technologien  
Postfach 100 239, 07702 Jena (Deutschland)

[\*\*] T.M. dankt Dr. Olaf Medenbach (Witten) für die Spende des abgebildeten Immersions-Ultramikroskops an <http://www.musoptin.com> und Volker Vyskocil (Nettetal) für seine Hilfe beim Auffinden und Ankaufen der Ausstattung zur Spalt-Ultramikroskopie aus den ehemaligen Laboratorien der Dynamit-Nobel AG in Troisdorf.

 Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201204688> zu finden.

bzw. für die mikroskopische Abbildung immer kürzere Wellenlängen bis ins Ultraviolett verwendet. Zum Beispiel wurden Immersionsflüssigkeiten wie Monobromnaphthalin für Immersionsobjektive mit numerischer Apertur von 1.60 eingeführt,<sup>[9]</sup> sowie monochromatische Objektive für die UV-Mikroskopie bei einer Wellenlänge von 275 nm.<sup>[10]</sup> Zsigmondy und Siedentopf verfolgten einen alternativen Ansatz zur Erhöhung der Auflösung mittels einer neuartigen Dunkelfeldbeleuchtung. Um die herausragenden Eigenschaften ihrer Erfindung hervorzuheben, tauften sie ihr Instrument „Ultramikroskop“. Während Zsigmondy umfangreiche Studien mit seinem Ultramikroskop anstellte und dabei Goldnanopartikel mit Abmessungen unter 4 nm in Festkörpern untersuchte,<sup>[11]</sup> hielt Jean-Baptiste Perrin 1908 mit dem Ultramikroskop die Bewegung von Nanopartikeln fest.<sup>[12]</sup> Mit Hilfe dieses Instruments gelang es Perrin experimentell, die theoretischen Voraussagen zur brown'schen Bewegung von Albert Einstein und Marian von Smoluchowski über die Existenz von Atomen zu bestätigen.<sup>[13–16]</sup> Zsigmondys Ansatz ermöglichte demnach erstmals das eingehende Studium der Kolloide; entsprechend kann man diesen Zeitpunkt als den Beginn moderner Nanotechnologie verstehen.

Zsigmondys Erfindung sollte zur Verleihung von drei Nobelpreisen führen und jene Arbeiten ermöglichen, die mit zahlreichen weiteren verbunden sind. Richard Zsigmondy selbst wurde 1925 mit dem Nobelpreis für Chemie geehrt, in Anerkennung seiner „Aufklärung der heterogenen Natur kolloidaler Lösungen sowie für seine dabei angewandten Methoden, die grundlegend für die moderne Kolloidchemie sind“.<sup>[17]</sup> Im folgenden Jahr wurde Perrin mit dem Nobelpreis für Physik für seine mit dem Ultramikroskop durchgeführten Arbeiten über die diskontinuierliche Struktur der Materie ausgezeichnet. Svedberg wurde 1926 mit dem Nobelpreis für Chemie geehrt, in Anerkennung seiner Arbeiten zu dispersen Systemen,<sup>[18]</sup> insbesondere für seine Ultrazentrifuge, die er „in Analogie zur Bezeichnung des Ultramikroskops“ getauft hatte.<sup>[19]</sup>

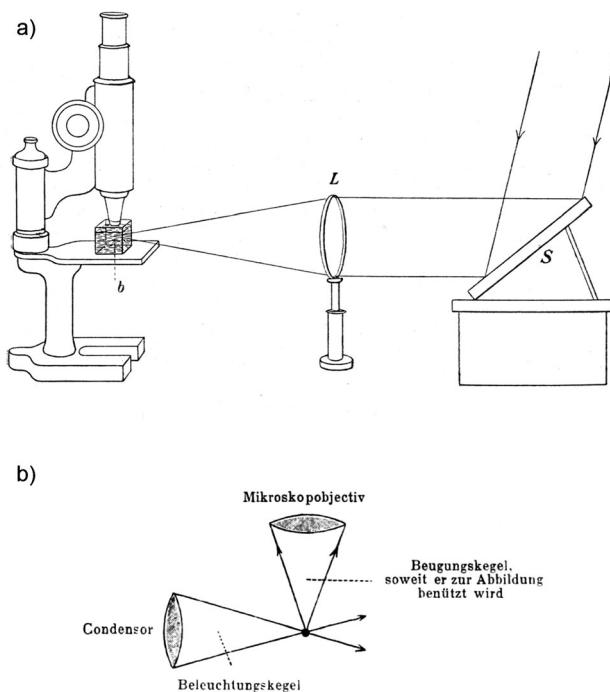
Kaum eines dieser Ultramikroskope hat die Zeit in funktionsfähigem Zustand überdauert. Für diesen Essay haben wir einige der historischen Experimente unter Verwendung eines originalen Ultramikroskops, wie es von Zsigmondy eingesetzt wurde, wiederholt. Die damit gewonnenen Ergebnisse haben wir mit jenen moderner wissenschaftlicher Methoden verglichen.



Timo Mappes promovierte 2006 im Maschinenbau. 2011 habilitierte er sich im Fach Mikrosystemtechnik am Karlsruher Institut für Technologie (KIT). Er arbeitet an der Umsetzung optofluidischer Lab-on-a-Chip-Systeme aus Polymeren für Anwendungen in der Biophotonik. Insbesondere realisiert er die Integration miniaturisierter Festkörper- und Flüssigfarbstofflasern auf Polymerchips. Mit seiner Gruppe führte er eine neuartige Form aktiver Mikroresonatoren zur Verwendung als markerfreie Sensoren ein. Neben seinen Forschungen sammelt er seit 1995 antike wissenschaftliche Mikroskope.

## 2. Extreme Dunkelfeldmikroskopie

Zsigmondy studierte in Wien Chemie und promovierte 1889 in München. Nach einer Anstellung als Postdoktorand in Berlin wechselte er an die Universität Graz und wurde 1897 schließlich wissenschaftlicher Mitarbeiter der Schott-Werke in Jena. Während Zsigmondy 1898 an Rubingläsern arbeitete gelang es ihm, deren Farbgebung auf fein verteiltes kolloidales Gold zurückzuführen, das durch thermische Reduktion von Goldchlorid mittels Zinn(II)-chlorid entsteht.<sup>[20]</sup> Nachdem er eine Reihe Gläser hergestellt hatte, die kolloidales Gold enthielten und welche in blauer, violetter und roter Farbe erschienen, wollte Zsigmondy unter Kenntnis des jeweiligen Goldgehaltes die Teilchengröße des suspendierten Goldes bestimmen. Hierfür entwickelte Zsigmondy gemeinsam mit Siedentopf, der zu jener Zeit wissenschaftlicher Angestellter bei Carl Zeiss in Jena war, eine neuartige Dunkelfeldmethode. Als Proben nutzten sie Glasstücke, deren Goldgehalt im Laufe des Herstellungsverfahrens bestimmt wurde. Mittels eines konvergenten Strahles hellen Sonnenlichts beleuchteten sie ein genau definiertes Volumen in jeder Glasprobe. Das Licht wurde an den Goldkolloiden gestreut und formte Tyndall-Kegel. Diese Kegel wurden beobachtet und mit einem herkömmlichen Mikroskop, das senkrecht zur Beleuchtungssachse ausgerichtet war, gezählt (Abbildung 1).<sup>[11]</sup> Nun reichte eine einfache Rechnung aus, um die mittlere Partikelgröße zu bestimmen, da man die Goldkonzentration kannte, das untersuchte Volumen definierte und

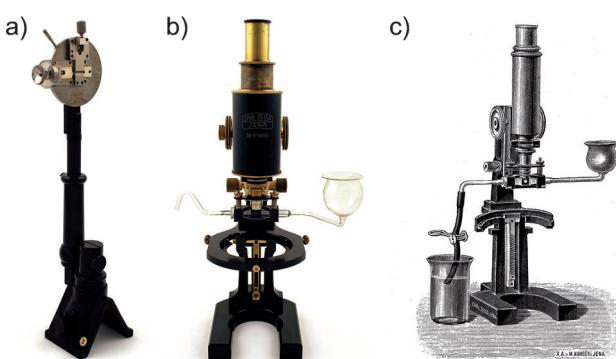


**Abbildung 1.** Ursprünglicher Aufbau zur Ultramikroskopie. a) Ein Block aus Rubinglas (b) wird durch eine Linse (L) über einen Spiegel mit Sonnenlicht beleuchtet.<sup>[11]</sup> b) Schematische Darstellung von Kondensor und Mikroskopobjektiv dieses Aufbaus, entsprechend der Originalarbeit.<sup>[11]</sup> Die eingeschränkte nutzbare numerische Apertur der Optiken wird gut sichtbar.

die Anzahl der darin enthaltenen Partikel durch Auszählen erfasst hatte.

Als „orthogonal-plane fluorescence optical sectioning (OPFOS)“ biologischer Objekte wurde eine ähnliche Konfiguration 1993 entwickelt.<sup>[21]</sup> Unter Verwendung zweier unabhängiger Linsensysteme zur Beleuchtung und Beobachtung wurde 2004 hochauflösende Fluoreszenzmikroskopie als eine weitere Abwandlung von Zsigmondy's Idee eingeführt: Lichtscheiben-Mikroskopie, bekannt unter den englischen Abkürzungen „light sheet fluorescence microscopy (LSFM)“ bzw. „selective plane illumination microscopy (SPIM)“.<sup>[22,23]</sup>

Die Untersuchung der Festkörperproben motivierte Zsigmondy zum Studium der Gold-Hydrosole mit dem auf einer optischen Bank montierten „Spalt-Ultramikroskop“ (Abbildung 2).<sup>[24]</sup> Die zu untersuchende Flüssigkeit wurde in eine Kuvette eingefüllt, die über zwei Fenster aus Quarzglas

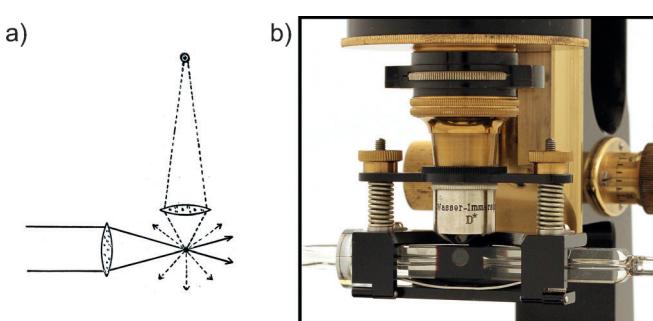


**Abbildung 2.** Spalt-Ultramikroskop für die Beobachtung von Nanopartikeln in wässriger Lösung von Carl Zeiss Jena. a) Einstellbarer Spalt auf einem Reiter für optische Bänke, zur Verwendung für die Spalt-Ultramikroskopie, hergestellt um 1910. b) Großes Forschungsmikroskop mit Kuvette für die Ultramikroskopie. c) Abbildung eines derartigen Mikroskops mit montierter Kuvette in einer Druckschrift des Herstellers aus 1907.<sup>[24]</sup>

verfügte. Ein Spalt (Abbildung 2a) wurde mit einem Mikroskopobjektiv durch das eine Fenster in das Volumen im Innern der Kuvette projiziert (Abbildung 2b,c) und beleuchtete hier ein streng definiertes Gebiet. Ein Wasser-Immersionsobjektiv mit großem Arbeitsabstand ( $40\times$ , N.A. 0.75) wurde verwendet, um die Tyndall-Kegel der suspendierten Nanopartikel zu beobachten (Abbildung 3). Die apparativen Entwicklungen des Teams Zsigmondy & Siedentopf konnten rasch kommerzialisiert werden und ermöglichen so eine weite Verbreitung in der Wissenschaft.<sup>[25]</sup>

### 3. Nanopartikel in einer durch die Objektive geformten Kuvette

Nachdem Zsigmondy 1908 auf den Lehrstuhl für Anorganische Chemie an die Universität Göttingen berufen wurde, nahm er Kontakt zum dort ansässigen Mikroskophersteller Winkel auf, um die Apparaturen der Ultramikro-

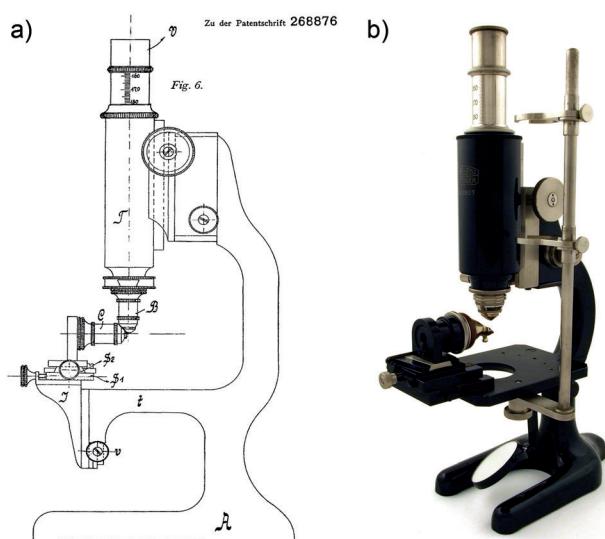


**Abbildung 3.** a) Zeichnung der Beleuchtungssituation aus dem Jahre 1907.<sup>[24]</sup> b) Detailaufnahme eines zeitgenössischen Aufbaus entsprechend Abbildung 2b: Wasser-Immersionsobjektiv Zeiss D\* ( $40\times$ , N.A. 0.75) mit montierter Kuvette, das Quarzfenster für die Beleuchtung ist orthogonal zur optischen Achse des Mikroskopobjektivs gut sichtbar.

skopie für die Untersuchung noch kleinerer Nanopartikel zu verbessern.<sup>[26]</sup>

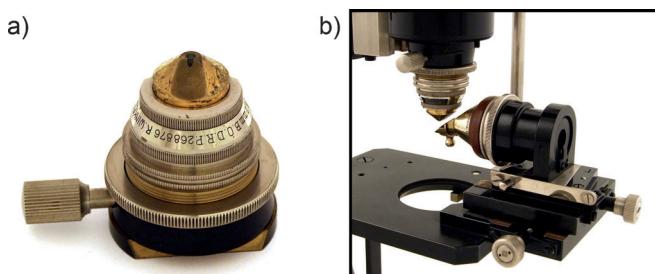
Über einen Zeitraum von drei Jahren entwickelte Zsigmondy gemeinsam mit Albert und Hermann Winkel das Immersions-Ultramikroskop als vollkommen neues Mikroskopstativ (Abbildung 4) mit zwei eigens dafür zu verwendenden Objektiven.<sup>[27]</sup> Im Jahre 1912 wurde ein Patent auf diese Erfindung angemeldet, die ausschließlich dazu diente, Nanopartikel in wässriger Lösung zu untersuchen.<sup>[28]</sup>

Eine der größten Herausforderungen für die Erfinder war dabei der kurze Arbeitsabstand der hochaperturigen Immersionsobjektive. Allein die mechanische Fassung der Standardlinsen verhinderte die Fokussierung des einen Objektivs auf den vom anderen Objektiv projizierten Spalt, wenn beide Objektive orthogonal zueinander angeordnet waren. Daher wurden bei den beiden neu eingeführten Objektiven jeweils die Frontlinsen inklusive deren Fassung an



**Abbildung 4.** Immersions-Ultramikroskop von R. Winkel und Winkel-Zeiss in Göttingen. a) Technische Zeichnung des ursprünglichen Mikroskopstativs aus der Patentschrift DRP 268876 von 1912.<sup>[28]</sup> b) Immersions-Ultramikroskop aus dem Jahr 1930. Die auf diesem Schutzrecht basierende Konstruktion verwendeten wir zur Wiederholung der historischen Experimente.

einer Seite teilweise angeschliffen und poliert. Abbildung 5 a zeigt das Beobachtungsobjektiv mit der unter  $45^\circ$  angeschliffenen Frontlinse. Bei der Annäherung des einen Objektivs mit seiner angeschliffenen Frontlinse und Fassung an



**Abbildung 5.** Immersions-Ultramikroskop von Winkel-Zeiss Göttingen. a) Wasser-Immersionsoberkondensor 6.2 mm, N.A. 1.05 zur ausschließlichen Verwendung mit diesem Stativ. Die Frontlinse und deren Fassung ist unter einem Winkel von  $45^\circ$  angeschliffen und zeigt daher eine in die Länge gezogene Form. b) Detailaufnahme der beiden am Mikroskop montierten Objektive.

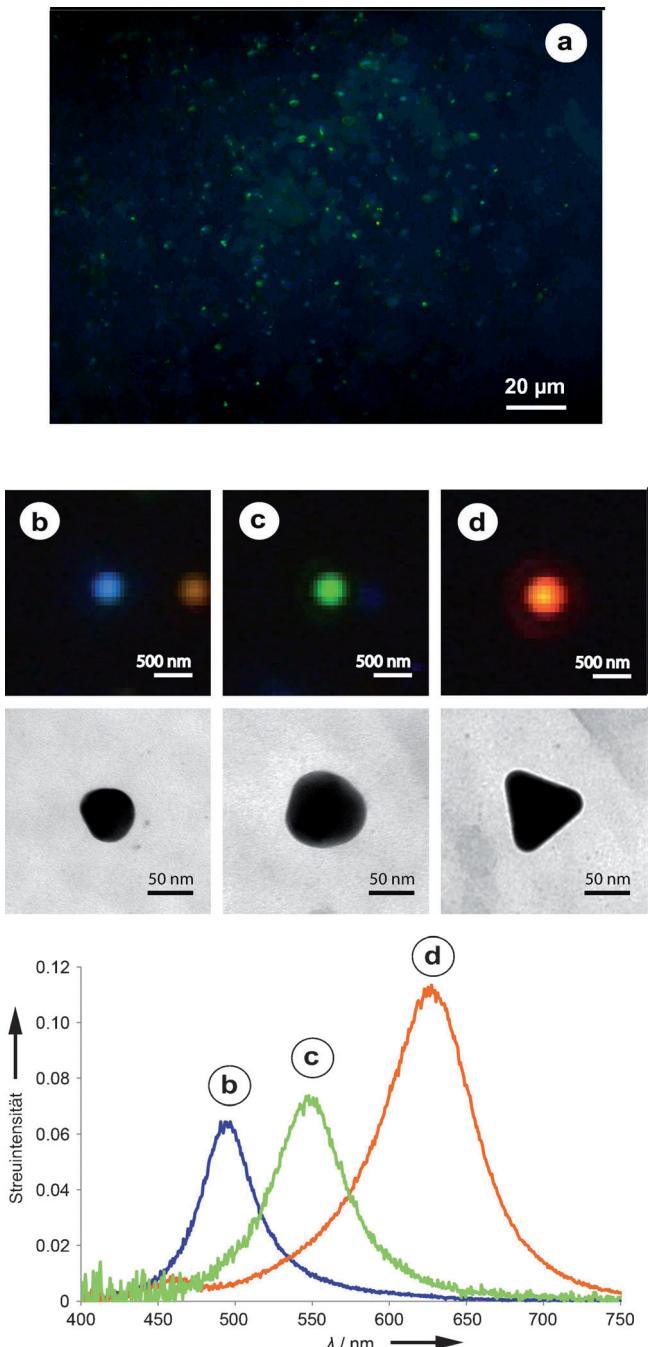
das andere (Abbildung 5b) verblieb nur ein kleiner Spalt zwischen beiden Objektiven. Dieser Spalt konnte selbst als Küvette zur Beobachtung am „Hängenden Tropfen“ dienen: Die zu untersuchende Probe diente selbst als Immersionsflüssigkeit. Als weiterer Vorteil konnte das Probenvolumen minimiert werden, da zur Charakterisierung mit dem Mikroskop nur ein Tropfen notwendig war.

#### 4. Historische optische Experimente im Vergleich mit moderner Technologie

Da die wissenschaftlichen Zeitschriften aus der Zeit Zsigmondys noch keine Farbfotografien wiedergaben, sind fast alle Beschreibungen seiner Entdeckungen nur in Textform erhalten. Bei den ersten Illustrationen seiner Ergebnisse handelt es sich um farbige Zeichnungen, die keine ausreichenden Details zeigen,<sup>[29,30]</sup> ein unmittelbarer Vergleich mit unseren Ergebnissen ist daher nicht möglich. Der qualitative Vergleich mit einem seiner Experimente konnte jedoch durchgeführt werden. Auf diese Weise konnte seine rein textliche Beschreibung der optischen Untersuchung der Nanopartikel um 1) Mikroskopaufnahmen, 2) transmissions-elektronenmikroskopische (TEM) Bilder und 3) Spektralanalysen vervollständigt werden. Hierfür montierten wir das in Abbildung 4b gezeigte Mikroskop auf einer optischen Bank. Da wir weder eine zeitgenössische Kohlebogenlampe noch den Uhrwerkheliosaten (um auf einen hellen Sonnen-tag zu warten und die Bedingungen aus Zsigmondys Zeit zu simulieren) zur Verfügung hatten, nutzten wir stattdessen eine fasergebundene Halogen-Lichtquelle Fiber-Lite MI 150 (Dolan-Jenner, Boxborough, MA, USA). Mit sphärischen Linsen und einem Präzisionsspalt auf einer optischen Bank formten wir den Beleuchtungsstrahl. Der gesamte optische Aufbau lehnte sich an die zeitgenössische Gebrauchsanleitung des Mikroskops an; das Bild des Spaltes wurde in der Fokusebene der beiden Objektive abgebildet.<sup>[31,32]</sup> Als Proben

verwendeten wir wässrige Lösungen mit Gold- und Silber-nanopartikeln, die Abmessungen zwischen 20 und 80 nm aufwiesen. An Stelle eines Okulars und einer Plattenkamera verwendeten wir für die Abbildung der Mikroskopbilder eine Okularkamera EM-510 (BigCatch, Torrance, CA, USA).

Abbildung 6 zeigt unseren Vergleich: In einer kolloidalen Silberlösung, die nach der EDTA-Methode (Ethylendiamin-



**Abbildung 6.** Untersuchte kolloidale Lösung. a) Ultramikroskopisches Bild aufgenommen mit dem Immersions-Ultramikroskop aus Abbildung 4b, ausgestattet mit einer Okularkamera. b–d) Dunkelfeldaufnahmen (oben) und TEM-Aufnahmen (unten) einzelner Silbernanopartikel, inklusive der entsprechenden Einzelpartikel-Spektren der nahezu sphärischen (b, c) und prismatischen (d) Partikel. Ein Video der Aufnahme in Abbildung 6a findet sich in den Hintergrundinformationen.

tetraacetat) hergestellt wurde,<sup>[33]</sup> beobachteten wir mit dem Immersions-Ultramikroskop lebhafte bunte Partikel vorwiegend in Grün, doch teilweise auch in Blau und Rot (vergleiche Video in den Hintergrundinformationen). Mithilfe von TEM-Aufnahmen untersuchten wir die Abmessungen und Formen der Silbernanopartikel. Wir bestimmten eine Mischung aus sphärischen Nanopartikeln und einigen Dreiecksprismen in der Größenordnung um 50 nm. Seit den 1990er Jahren ist wieder ein steigendes Interesse an Gold- und Silbernanopartikeln zu verzeichnen; zahlreiche Publikationen beschreiben den Zusammenhang zwischen der Form der Nanopartikel und ihrer Oberflächenplasmonenresonanz.<sup>[34]</sup> Einzelpartikelspektroskopie erlaubt die Zuordnung der Partikelgröße und -form zu den entsprechenden spektroskopischen Eigenschaften (Farbe) der Partikel, selbst für eher heterogene Lösungen wie die von Zsigmondy verwendeten.

In Übereinstimmung mit der historischen Publikation hängt die Farbe der Tyndall-Kegel von der Form der Nanopartikel ab. Während Zsigmondy in der Annahme, die Partikel seien würfelförmig, keine Korrelation zwischen der Farbe der Tyndall-Kegel und deren Größe finden konnte, erklärte er den Farbunterschied damit, dass sowohl das Material als auch insbesondere die Form der Partikel die beobachteten Farben beeinflussten.<sup>[35]</sup> Zsigmondy beschrieb in Bredigs kolloidaler Silberlösung ( $3.8 \text{ mg Ag}^{-1} 100 \text{ g}^{-1}$  Lösung) sich lebhaft bewegende Nanopartikel in Blau, Violett, Gelb, Grün und Rot.<sup>[36]</sup> Die Abmessungen der Partikel berechnete er unter der Annahme einer Würfelform zu 50–77 nm.<sup>[35]</sup>

## 5. Zusammenfassung

Zsigmondy konnte die Farbe der Tyndall-Kegel der sich bewegenden Nanopartikel nur in Textform beschreiben. Erst viele Jahrzehnte nach seinem Tod war es technisch möglich, seine Annahmen zu bestätigen. Ihm wurde der Nobelpreis verliehen für seine Arbeiten auf dem Gebiet der Kolloide sowie für die von ihm eingeführten innovativen Methoden, die er einsetzte, um den Nanokosmos sichtbar zu machen.

Mit seiner Erfindungen war er möglicherweise der erste Mensch, der die brown'sche Bewegung von Nanopartikeln in Lösung beobachten konnte und diese zudem durch Parametervariationen wie Konzentrationen und Partikelbeschichtungen kontrollierte. Diesen Zeitpunkt kann man daher als den Beginn des modernen Nanotechnologiealters verstehen.

An einer kolloidalen Lösung wie sie Zsigmondy beschrieb,<sup>[35]</sup> konnten wir durch Anwendung originaler Apparaturen aus der Zeit Zsigmondys und modernster Charakterisierungstechnik an der gleichen Probe einen direkten Vergleich zwischen den unterschiedlichen Methoden ziehen. Wir bestätigten beide seiner Vermutungen: 1) Die Größe und Form der Nanopartikel ist in der von ihm erwarteten Größenordnung und 2) die Spektren der Tyndall-Kegel stimmen mit seiner textlichen Beschreibung überein. Es ist beachtlich, dass lange bevor diese kleinsten Partikel im Detail beschrieben wurden, Zsigmondy und seine Kollegen ihre experi-

mentellen Ergebnisse richtig interpretierten und damit den Grundstein der heutigen Nanotechnologie legten.

Es sollte nach diesen Erfindungen und den damit gemachten Entdeckungen zwei weitere Jahrzehnte dauern, bis Ernst Ruska (1906–1988) und Max Knoll (1897–1969) im Jahre 1932 das Transmissionselektronenmikroskop vorstellten.<sup>[37]</sup> Ruska und seine Kollegen konnten die Auflösung der Elektronenmikroskopie (EM) bis auf 10 nm senken,<sup>[38]</sup> mit dieser Technologie war es aber nicht möglich, flüssige Medien zu untersuchen.

Zsigmondy und seine Kollegen beobachteten sich bewegende Nanopartikel. Die heutige Ultramikroskopie löst Bewegung der atomaren Skale durch Anwendung ultraschneller EM als vierdimensionale Elektronenmikroskopie auf, eine detaillierte Zusammenfassung dieser Arbeiten hat Ahmed H. Zewail verfasst.<sup>[39]</sup> Die von Zsigmondy und Siedentopf eingeführte Lichtscheiben-Mikroskopie hat sich zu OPFOS, LSFM und SPIM weiterentwickelt und findet in der biologischen Forschung weite Verbreitung.<sup>[21–23]</sup> Die Rekonstruktion von Bildern aus der Weitfeldmikroskopie erlaubt molekulare Auflösungen,<sup>[40–42]</sup> und aus der Mikroskopie ist die Nanoskopie hervorgegangen.<sup>[43]</sup>

Eingegangen am 15. Juni 2012

Online veröffentlicht am 12. Oktober 2012

- [1] I. Freestone, N. Meeks, M. Sax, C. Higgitt, *Gold Bull.* **2007**, *40*, 270–277.
- [2] D. B. Harden, J. M. C. Toynbee, *Archaeologia* **1959**, *97*, 179–212.
- [3] D. J. Barber, I. C. Freestone, *Archaeometry* **1990**, *32*, 33–45.
- [4] A. Cassius, *De Auro*, Georg Wolf, Hamburg **1685**.
- [5] L. B. Hunt, *Gold Bull.* **1976**, *9*, 134–139.
- [6] M. Faraday, *Philos. Trans. R. Soc. London* **1857**, *147*, 145–181.
- [7] R. Horry, B. Jardine, *Explore Whipple Collections* **2008**, <http://www.hps.cam.ac.uk/whipple/explore/microscopes/faradaysslide> accessed 07 June **2012**.
- [8] R. Zsigmondy, *Nobel Lecture* **1926**.
- [9] S. Czapski, *Z. Wiss. Mikrosk.* **1889**, *6*, 417–422.
- [10] A. Köhler, *Z. Wiss. Mikrosk.* **1904**, *21*, 129–165.
- [11] H. Siedentopf, R. Zsigmondy, *Ann. Phys.* **1902**, *315*, 1–39.
- [12] J. Perrin, *Ann. Chim. Phys.* **1909**, *18*, 5–114.
- [13] A. Einstein, *Ann. Phys.* **1905**, *322*, 549–560.
- [14] A. Einstein, *Ann. Phys.* **1906**, *324*, 371–381.
- [15] M. von Smoluchowski, *Ann. Phys.* **1906**, *326*, 756–780.
- [16] A. Sella, Chem. World-UK **2012**, March <http://www.rsc.org/chemistryworld/Issues/2012/March/zsigmondy-ultramicroscope.asp>
- [17] „The Nobel Prize in Chemistry 1925“: <http://Nobelprize.org>, [http://www.nobelprize.org/nobel\\_prizes/chemistry/laureates/1925](http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1925), accessed 5 Mar **2012**.
- [18] „The Nobel Prize in Chemistry 1926“: <http://Nobelprize.org>, [http://www.nobelprize.org/nobel\\_prizes/chemistry/laureates/1926](http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1926) accessed 7 June **2012**.
- [19] T. Svedberg, H. Rinde, *J. Am. Chem. Soc.* **1924**, *46*, 2677–2693.
- [20] R. Zsigmondy, *Liebigs Ann. Chem.* **1898**, *301*, 361–387.
- [21] A. H. Voie, D. H. Burns, F. A. Spelman, *J. Microsc.* **1993**, *170*, 229–236.
- [22] E. H. K. Stelzer, S. Lindek, *Opt. Commun.* **1994**, *111*, 536–547.
- [23] J. Huisken, J. Swoger, F. Del Bene, J. Wittbrodt, E. H. K. Stelzer, *Science* **2004**, *305*, 1007–1009.
- [24] C. Zeiss, Ultramikroskopie für Kolloide, Mikro 229, Zeiss, Jena, **1907**.

- [25] A. Lottermoser, *Angew. Chem.* **1925**, *38*, 289.
- [26] A. Lottermoser, *Angew. Chem.* **1929**, *42*, 1069–1070.
- [27] R. Zsigmondy, *Phys. Z.* **1913**, *14*, 975–979.
- [28] R. Winkel, DRP 268876, **1912**.
- [29] R. Zsigmondy, *Über Kolloid-Chemie mit besonderer Berücksichtigung der anorganischen Kolloide*, Barth, Leipzig, **1907**.
- [30] C. Sönnichsen, W. Fritzsche, *100 Years of Nanoscience with the Ultramicroscope. The work of Richard Zsigmondy*, Shaker, Aachen, **2007**.
- [31] R. Winkel, *Immersions-Ultramikroskop nach R. Zsigmondy*, Druckschrift 234, Winkel, Göttingen, **1925**.
- [32] R. Winkel, *Mikroskope Polarisations-Apparate Zubehör*, Druckschrift Op. Martin Saß, Göttingen, **1930**.
- [33] E. Hutter, J. H. Fendler, D. Roy, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 11159–11168.
- [34] S. Eustis, M. A. El-Sayed, *Chem. Soc. Rev.* **2006**, *35*, 209–217.
- [35] R. Zsigmondy, *Zur Erkenntnis der Kolloide, Über irreversible Hydrosole und Ultramikroskopie*, Gustav Fischer, Jena, **1905**.
- [36] G. Bredig, *Angew. Chem.* **1898**, *11*, 951–954.
- [37] M. Knoll, E. Ruska, *Z. Phys.* **1932**, *78*, 318–339.
- [38] B. V. Borries, E. Ruska, *VDI-Z* **1938**, *82*, 937–941.
- [39] A. H. Zewail, *Science* **2010**, *328*, 187–193.
- [40] E. Betzig, G. H. Patterson, R. Sougrat, O. W. Lindwasser, S. Olenych, J. S. Bonifacino, M. W. Davidson, J. Lippincott-Schwartz, H. F. Hess, *Science* **2006**, *313*, 1642–1645.
- [41] S. T. Hess, T. P. K. Giriajan, M. D. Mason, *Biophys. J.* **2006**, *91*, 4258–4272.
- [42] M. J. Rust, M. Bates, X. Zhuang, *Nat. Methods* **2006**, *3*, 793–796.
- [43] S. W. Hell, *Science* **2007**, *316*, 1153–1158.