

Herstellung einer vollständig orientierten Molekularsiebmembran

Takayuki Ban,* Takafumi Ohwaki, Yutaka Ohya und Yasutaka Takahashi*

Es wäre von erheblichem Interesse, wenn sich die Mikrostruktur von Materialien durch Modifikation der Molekülstruktur der Ausgangsstoffe, die zu ihrer Herstellung eingesetzt werden, einstellen ließe. So wurde gezeigt, daß organische Verbindungen die Kristallisation von Zeolithen beeinflussen.^[1-7] Fügt man zum Beispiel einer Reaktionsmischung für die Synthese des Zeolithen vom LTA-Typ ($\text{NaAlSiO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) Triethanolamin (TEA) zu, so lassen sich sehr große Kristalle züchten,^[4-7] da die Molekülstruktur der Al-Spezies durch das TEA verändert wird.^[6, 7] Zeolithen sind besonders interessant, da sie bestimmten Bauteilen wie chemischen Sensoren und katalytischen Membranen einzigartige molekulare Selektivität verleihen können.^[8-11] Könnte man eine Zeolithschicht mit orientierten Kanälen herstellen, würde eine neuartige Funktionseinheit erhältlich, bei der die orientierten Kanäle den Zugang von Molekülen zu einer darunter liegenden Oberfläche effektiv kontrollieren können. Die bisher präparierten Zeolithfilme und -membranen weisen eine zufällige oder partielle Orientierung^[12-23] oder große Lücken zwischen den orientierten Partikeln auf.^[24-26] Die Steuerung der Kristallkeimbildung und des Kristallwachstums von Zeolithen ist von enormer Bedeutung für die Herstellung durchgängiger orientierter Zeolithfilme und -membranen. Dieses Ziel ließe sich vielleicht erreichen, wenn organische Verbindungen einbezogen werden, die die Molekülstruktur des Ausgangsmaterials verändern und eine bessere Steuerung der Kristallisation ermöglichen.

Hier zeigen wir, daß sich eine vollständig orientierte und durchgängige Membran aus dem Zeolith vom LTA-Typ („LTA-Zeolith“) durch das Aneinanderwachsen orientierter Impfkristalle herstellen läßt, die mittels Tauchbedeckung aus einer Suspension auf eine Glasplatte aufgezogen wurden (Abbildung 1). Um im Folgeschritt bevorzugt diese Impfkristalle wachsen zu lassen, wurde ein organischer Ligand verwendet.

Die LTA-Zeolith-Impfkristalle wurden durch Hydrothermalbehandlung von NaAlO_2 , $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ und $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_3$ (TEA) in Wasser hergestellt. Wurde die wässrige Mischung ohne Zusatz von TEA eingesetzt, so bildeten sich nur sehr kleine Kristalle. Der Zusatz von TEA führte zu Kristallen mit kubischer Morphologie. Die Partikel wiesen eine gleichmäßige Größenverteilung mit einer mittleren Kantenlänge der Würfel von etwa 10 μm auf. Das Röntgenbeugungsmuster (siehe Abbildung 3a) stimmte mit dem des LTA-Zeolithen überein.

Die Impfkristalle wurden mit der Tauchbedeckungsmethode auf ein Glassubstrat (Corning Nr. 1737) aufgezogen. Dazu

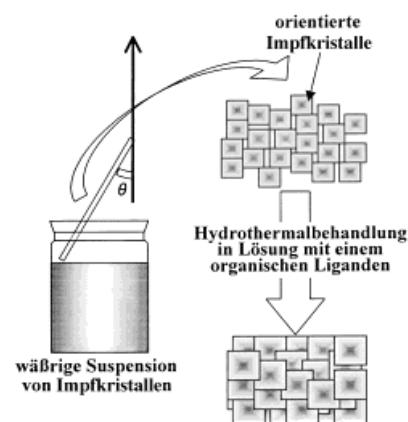


Abbildung 1. Schematische Darstellung der Aufbringung von Impfkristallen auf das Substrat und des Wachstums der orientierten Impfkristalle zu einer vollständig orientierten Molekularsiebmembran.

wurde das Substrat in eine wässrige Suspension der Impfkristalle mit einer Konzentration von 180 g L^{-1} eingetaucht, mit einer Geschwindigkeit von 2 cm min^{-1} herausgezogen und dann 10 min bei 110°C getrocknet. Um die Anzahl der an der Glasplatte haftenden Kristalle möglichst groß zu machen und so eine möglichst hohe Bedeckung zu erreichen, wurde die Tauchbedeckung mit einem schräg gestellten Substrat durchgeführt, wie dies in Abbildung 1 gezeigt ist. Abbildung 2 zeigt optische Mikrographien von Impfkristallschichten, die bei

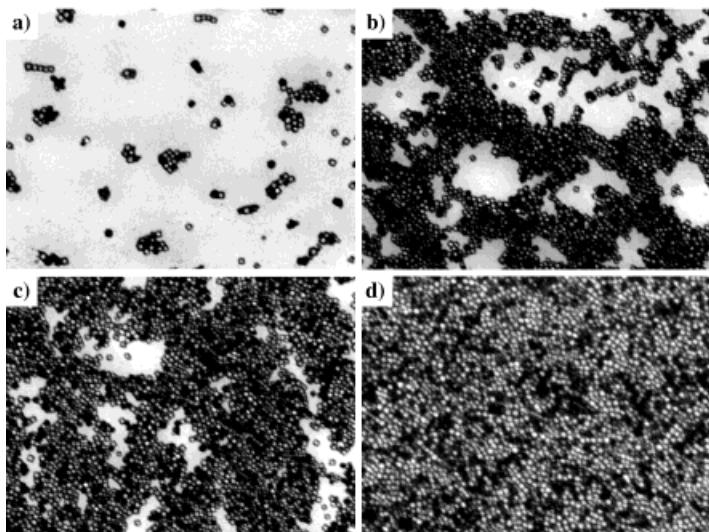


Abbildung 2. Veränderung der Menge an auf das Substrat aufgebrachten Impfkristallen mit dem Anstellwinkel des Substrats während der Tauchbedeckung. a) 0° , b) 15° , c) 30° , d) 45° . Die Länge des Strichs entspricht 300 μm .

Anstellwinkeln von 0 bis 45° erzeugt wurden. Die Anzahl der Impfkristalle, die am Substrat haften, nahm mit wachsendem Anstellwinkel zu. Bei einem Winkel von 45° fanden sich keine großen Lücken mehr zwischen den Partikeln. Die Impfkristalle lagerten sich nur an der Oberseite des Substrats an. Daher wurde das Substrat in getrennten Schritten auf beiden Seiten beschichtet. Beim zweiten Beschichtungsschritt gingen an der Unterseite des Substrats keine Kristalle verloren. Die

[*] Dr. T. Ban, T. Ohwaki, Dr. Y. Ohya, Prof. Y. Takahashi
Department of Chemistry, Gifu University
1-1 Yanagido, Gifu 501-1193 (Japan)
Fax: (+81) 58-230-1893
E-mail: ban@apchem.gifu-u.ac.jp
takahashi@apchem.gifu-u.ac.jp

Rasterelektronenmikroskopie (REM) ergab, daß die Impfkristalle als Monoschicht mit einer starken Vorzugsorientierung der (100)-Ebene parallel zur Substratoberfläche am Substrat haften. Dies zeigt an, daß die Bindung zwischen dem Substrat und den Impfkristallen viel stärker ist als die zwischen den Impfkristallen. Das Röntgenbeugungsmuster des Impfkristall-bedeckten Substrats enthält nur Peaks mit Indices der (h00)-Ebene (Abbildung 3b); dies stützt die oben beschriebenen Beobachtungen. Beim LTA-Zeolith verläuft in der <100>-Richtung, die wegen seiner kubischen Symmetrie senkrecht auf der (100)-Ebene steht, ein Kanal.^[27] Daher stehen die Kanäle bei der beschriebenen Anordnung der Impfkristalle auf dem Substrat senkrecht zur Oberfläche.

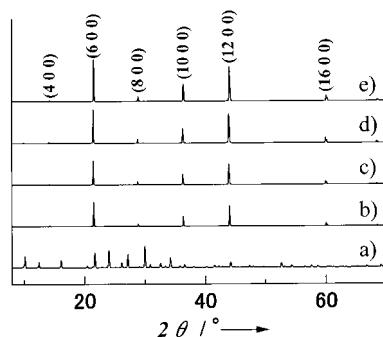


Abbildung 3. Röntgenbeugungsmuster der Impfkristalle (a), der auf das Substrat aufgebrachten Impfkristalle (b) und der Proben, die in Suspension hydrothermal nachbehandelt wurden, für bis-tris/Al-Verhältnisse von 0 (c), 2 (d) und 4 (e).

Die Substrate mit den orientierten Impfkristallen wurden in einer wäßrigen Reaktionsmischung hydrothermal behandelt, um die Lücken zwischen den Kristallen durch Aneinanderwachsen zu schließen. Die chemische Zusammensetzung der Synthesemischung entsprach der bei der Herstellung der Impfkristalle verwendeten, nur daß anstelle von TEA 2,2-Bis(hydroxymethyl)-2,2',2"-nitrilotriethanol (bis-tris) als organischer Ligand eingesetzt wurde. Das Molverhältnis von bis-tris zu Al wurde von 0 bis 4 variiert. Unsere vorbereitenden Studien hatten gezeigt, daß die Zugabe von bis-tris zu größeren Zeolithpartikeln führt als die Verwendung von TEA. Dies liegt daran, daß die Fähigkeit von bis-tris, einen Aluminiumkomplex zu bilden, größer ist. Dieses Ergebnis wurde durch Flüssigkeits-NMR-Messungen an einer Suspension, die einen Kieselgelniederschlag enthielt, bestätigt. Nachdem sich der Niederschlag abgesetzt hatte, wurde das mit Impfkristallen beschichtete Substrat in der Reaktionsmischung horizontal ausgerichtet; diese Mischung wurde dann ohne Rühren eine Woche bei 90°C hydrothermal behandelt. Auf der Oberseite des Substrats verhinderte die Ablagerung von Partikeln, die sich in der Lösung gebildet hatten, das Wachstum der anhaftenden Impfkristalle.

Die Abbildungen 3c–e zeigen die Röntgenbeugungsmuster, die von den Unterseiten der hydrothermal nachbehandelten Substrate erhalten wurden. Alle Beugungsmuster weisen intensive Peaks für die $(h00)$ -Serie auf; dies spricht dafür, daß die Orientierung des Zeolithen erhalten blieb. Die Intensitäten der $(h00)$ -Peaks wuchsen mit zunehmendem Gehalt an bis-tris; daraus folgt, daß der Zusatz von bis-tris

das Wachstum der Impfkristalle fördert. Bei den mit bis-tris/Al-Verhältnissen von 0 und 2 hergestellten Proben wurden sehr schwache zusätzliche Peaks beobachtet, die von anderen Netzebenen als $(h00)$ und von anderen Produkten als dem LTA-Zeolith stammen.

In Abbildung 4a – c sind die REM-Bilder wiedergegeben, die von den Unterseiten der hydrothermal nachbehandelten Substrate erhalten wurden, in Abbildung 4d das einer Querschnittsbruchfläche der Probe, die mit einem bis-tris/Al-Verhältnis von 4 hergestellt wurde. Bei der mit einem bis-tris/Al-Verhältnis von 0 hergestellten Probe wuchsen die

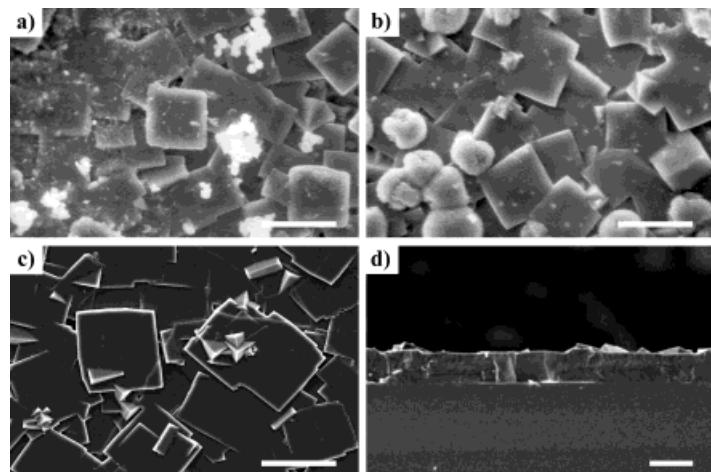


Abbildung 4. REM-Bilder der Oberflächen der Proben, die in Suspension hydrothermal nachbehandelt wurden, für bis-tris/Al-Verhältnisse von 0 (a), 2 (b) und 4 (c) sowie der Querschnittsbruchfläche der Probe, die mit einem bis-tris/Al-Verhältnis von 4 hergestellt wurde (d). Die Strichlängen entsprechen jeweils 20 μm .

Impfkristalle nur sehr wenig, und es wurden einige Aggregate von sehr kleinen, zufällig orientierten Zeolithpartikeln auf und zwischen den orientierten Zeolithkristallen beobachtet. Wahrscheinlich liegt dies daran, daß in der Lösung auch homogene Kristallkeimbildung stattfindet und daß die so gebildeten Kristalle dann abgelagert werden. Bei einem bis-tris/Al-Verhältnis von 2 trat ein gewisses Wachstum der Impfkristalle auf; daneben wurden jedoch auch sphärische, sekundär gebildete Partikel auf der Substratoberfläche zwischen den orientierten Zeolithkristallen beobachtet. Nach den Röntgenbeugungsdaten handelt es sich bei diesen Partikeln nicht um LTA-Zeolith. Sie könnten sich durch die teilweise Auflösung des Substrats unter den stark alkalischen Bedingungen gebildet haben. Bei einem bis-tris/Al-Verhältnis von 4 wurden gut ausgebildete durchgängige Filme erhalten, die ausschließlich aus miteinander verwachsenen Zeolithkristallen bestanden (Abbildung 4c). Obwohl auch das Wachstum anderer Flächen als (100) beobachtet wurde, wurde doch die Orientierung beibehalten. Weder andere Produkte noch Lücken wurden in den Zwischenräumen zwischen den Partikeln beobachtet. Wie aus Abbildung 4d hervorgeht, ist die Membran einheitlich, durchgehend bedeckt und etwa $15\text{ }\mu\text{m}$ dick. Dies spricht dafür, daß das Verwachsen der orientierten Impfkristalle schnell genug war, um ein merkliches Auflösen des Substrats zu verhindern.

Wir haben also eine neue Technik entwickelt, um vollständig orientierte und durchgängige Zeolithmembranen herzustellen, deren Kanäle senkrecht zur Substratoberfläche stehen. Die kontrollierte Kristallisation des LTA-Zeolithen erlaubte sowohl die Herstellung von Impfkristallen für das gerichtete Anhaften an ein Substrat als auch das homoepitaktische Wachstum der Impfkristalle. Organische Liganden wie bis-tris und TEA setzen den Übersättigungsgrad von $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ herab und erleichtern so die homogene Bildung von Zeolithkristallkeimen über eine Gleichgewichtsreaktion, wie sie durch Gleichung (1) wiedergegeben wird.^[6, 7] Kürzlich



versuchten Boudeau et al.^[28, 29] mit einer Methode, die der hier beschriebenen ähnelt, durchgängige orientierte LTA-Zeolithfilme durch das Aneinanderwachsen von Impfkristallen herzustellen. Sie verwendeten jedoch für die Herstellung der Impfkristalle und für die nachfolgende Verwachsungsreaktion Reaktionsmischungen, die keine organischen Liganden enthielten. Die so präparierten Filme hatten wegen der Mehrfachbedeckung von Impfkristallen eine rauhe Oberfläche^[28] oder wegen des unzureichenden Aneinanderwachsens eine teilweise zufällige Orientierung.^[29]

Gouzinis und Tsapatsis^[30] sowie Lovallo et al.^[31] stellten durchgängige und orientierte Membranen aus einem Zeolith vom MFI-Typ her. Obwohl die geraden und sinusoidalen Kanäle parallel zur Substratoberfläche angeordnet waren, zeigten diese Proben hochselektive Gaspermeation. Unsere LTA-Zeolithmembran, deren Kanäle senkrecht zur Substratoberfläche stehen, könnte ähnliche Eigenschaften haben. Untersuchungen zur selektiven Detektion und Permeation von Gasen werden derzeit durchgeführt. Soll unsere Methode auch auf andere Zeolithtypen angewendet werden, muß sie vielleicht modifiziert werden, da einige Zeolithe – anders als jener vom LTA-Typ, dessen Kristallkeime homogen gebildet werden^[32] – nur inhomogen Kristallkeime bilden.^[33]

Die in dieser Studie vorgestellten Materialien könnten sich beispielsweise eignen, den Zugang von Molekülen zu einer Sensoroberfläche über Größen- und Gestaltselektivität zu kontrollieren, Membranen für die Katalyse und für Trennungen mit echter molekularer Selektivität herzustellen sowie Moleküle für Anwendungen in der nichtlinearen Optik zu orientieren.

Experimentelles

Die Impfkristalle des LTA-Zeoliths wurden aus einer Mischung von NaAlO_2 , $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ und $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_3$ in Wasser durch Hydrothermalbehandlung hergestellt. Vor dem Mischen der Ausgangsmaterialien wurde die wässrige Lösung von NaAlO_2 durch einen Membranfilter mit einer Porenweite von $0.2\text{ }\mu\text{m}$ filtriert, um Verunreinigungen wie $\text{Fe}(\text{OH})_3$ zu entfernen. Die anderen Reagenzien wurden ohne weitere Vorbehandlung eingesetzt. Die Zusammensetzung der wässrigen Mischung wurde zu $\text{Na}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2:\text{TEA}:\text{H}_2\text{O} = 1.88:1.088:8:106$ eingestellt. Während des Mischens bildeten sich Niederschläge. Die resultierende Suspension wurde in einen mit Teflon ausgekleideten Autoklaven aus Edelstahl überführt und bei 110°C unter autogenem Druck eine Woche erhitzt. Das Produkt wurde filtriert, mit 1000 mL destilliertem Wasser gewaschen und 12 h bei 70°C an Luft getrocknet.

Die chemische Zusammensetzung der festen Komponente der Ausgangssuspension wurde aus jener der flüssigen Komponente und aus der Ausgangszusammensetzung ermittelt. Die chemische Zusammensetzung der flüssigen Komponente wurde mittels ICP-Analyse (JICP-PS-1000UV-AT, Leeman Labs) bestimmt. Die Proben wurden mit milli-Q-Wasser verdünnt.

Die kristalline Phase und die Orientierung der Proben wurden mit Röntgenbeugungsmessungen (Rigaku Geigerflex) untersucht. Dabei wurde an einem Graphitkristall monochromatisierte $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung verwendet. Die Messung wurde mit einer Geschwindigkeit von 2° min^{-1} im Bereich $5 < 2\theta < 70^\circ$ vorgenommen.

Die Mikrostruktur der Membranen wurde mit der REM (Philips XL30) bei einer Beschleunigungsspannung von 10 kV untersucht, nachdem die Proben mit einer Kohlenstoffsschicht von etwa 15 nm Dicke beschichtet worden waren.

Die Komplexbildung zwischen Al-Verbindungen und Alkanolaminen wurde ^1H -, ^{13}C -, ^{23}Na -, ^{27}Al - und ^{29}Si -NMR-spektroskopisch (JEOL $\alpha 400$) bei 20°C und 9.4 T untersucht.

Eingegangen am 12. April,
veränderte Fassung am 19. Juli 1999 [Z 13272]
International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3324–3326

Stichwörter: Aminoalkohole • Kristallwachstum • Membranen • Zeolithe

- [1] A. Kuperman, S. Nadimi, G. A. Ozin, J. M. Garces, M. M. Olken, *Nature* **1993**, *365*, 239–242.
- [2] D. M. Bibby, M. P. Dale, *Nature* **1985**, *317*, 157–158.
- [3] L. Jianquan, D. Jinxiang, L. Guanghuan, G. Shunquan, W. Feng, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 659–660.
- [4] J. F. Charnell, *J. Cryst. Growth* **1971**, *8*, 291–294.
- [5] V. Petranovskii, Y. Kiyozumi, N. Kikuchi, H. Hayamitsu, Y. Sugi, F. Mizukami, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1997**, *105*, 149–157.
- [6] G. Scott, R. W. Thompson, A. G. Dixon, A. Sacco, Jr., *Zeolites* **1990**, *10*, 44–50.
- [7] M. Morris, A. Sacco, Jr., A. G. Dixon, R. W. Thompson, *Zeolites* **1991**, *11*, 178–183.
- [8] G. A. Ozin, A. Kuperman, A. Stein, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 373–390; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 359–376.
- [9] J. M. Thomas, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1735–1753; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1673–1691.
- [10] G. D. Stucky, J. E. MacDougall, *Science* **1990**, *247*, 669–678.
- [11] M. E. Davis, *Acc. Chem. Res.* **1993**, *26*, 111–115.
- [12] T. Bein, *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 1636–1653.
- [13] S. Mintova, B. Schoeman, V. Vatchev, J. Sterte, S. Mo, T. Bein, *Adv. Mater.* **1997**, *9*, 585–588.
- [14] Y. Yan, T. Bein, *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 9387–9393.
- [15] T. Bein, K. Brown, G. C. Frye, C. J. Brinker, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 7640–7641.
- [16] Y. Yan, M. E. Davis, G. R. Gavalas, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1995**, *34*, 1652–1661.
- [17] E. R. Geus, M. J. den Exter, H. van Bekkum, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1992**, *88*, 3101–3109.
- [18] Y. Yan, M. Tsapatis, G. R. Gavalas, M. E. Davis, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 227–228.
- [19] M. E. Davis, R. L. Lobo, *Chem. Mater.* **1992**, *4*, 756–768.
- [20] G. J. Myatt, P. M. Budd, C. Price, S. W. Carr, *J. Mater. Chem.* **1992**, *2*, 1103–1104.
- [21] M. W. Anderson, K. S. Pachis, J. Shi, S. W. Carr, *J. Mater. Chem.* **1992**, *2*, 255–256.
- [22] T. Sano, Y. Kiyozumi, K. Maeda, M. Toba, S. Niwa, F. Mizukami, *J. Mater. Chem.* **1992**, *2*, 141–142.
- [23] J. C. Jansen, D. Koshchiev, A. Erdem-Senatalar, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1994**, *85*, 215–250.
- [24] S. Feng, T. Bein, *Nature* **1994**, *368*, 834–836.
- [25] S. Feng, T. Bein, *Science* **1994**, *265*, 1839–1841.
- [26] J. C. Jansen, G. M. van Rosmalen, *J. Cryst. Growth* **1993**, *128*, 1150–1156.

- [27] J. M. Newsam, *Science* **1986**, *231*, 1093–1099.
 [28] L. C. Boudeau, M. Tsapatsis, *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 1705–1709.
 [29] L. C. Boudeau, J. A. Kuck, M. Tsapatsis, *J. Membr. Sci.* **1999**, *152*, 41–59.
 [30] A. Gouzinis, M. Tsapatsis, *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 2497–2504.
 [31] M. C. Lovallo, A. Gouzinis, M. Tsapatsis, *AIChE J.* **1998**, *44*, 1903–1913.
 [32] R. W. Thompson, A. Dyer, *Zeolites* **1985**, *5*, 302–308.
 [33] R. W. Thompson, A. Dyer, *Zeolites* **1985**, *5*, 202–210.

Laser-induzierte „Regenerierung“ kolloidaler Teilchen: Einfluß der „thermischen Trägheit“ auf die chemische Reaktivität Laser-bestrahlter Teilchen**

Thomas E. McGrath, Andrew C. Beveridge und Gerald J. Diebold*

Kolloidale Suspensionen von Metallteilchen weisen häufig überraschende Farben auf,^[1, 2] die vielleicht beeindruckendsten Beispiele hierfür sind Suspensionen von kolloidal gelöstem Gold und Silber, die tiefrot bzw. hellgelb/-grün sind. Bestraht man kolloidal gelösten Kohlenstoff^[3, 4] oder kolloidale Metallösungen^[5, 6] mit dem gepulsten Strahl eines Hochleistungslasers, so verringern sich die Durchmesser sowie die Dispersionen der suspendierten Teilchen, was zu drastischen, mit bloßem Auge leicht erkennbaren Änderungen der optischen Eigenschaften führt. Wir zeigen hier an mehreren kolloidalen Metallösungen, daß eine schnelle, durch das Aufheizen mit einem Laser bedingte Entstehung von Ionen und anschließende Diffusion sowie chemische Reduktion über einen längeren Zeitraum Teil des Mechanismus der Veränderung sind, wobei neue kolloidale Teilchen mit kleinerem Durchmesser entstehen. Ein Ergebnis unserer Untersuchungen ist, daß große Partikel anders umgesetzt werden als kleinere. Wir zeigen hier auch, daß bei der kürzlich beschriebenen Methode,^[7, 8] nach der kolloidalen Suspensionen durch Bestrahlung von festen Metalloberflächen in Wasser hergestellt werden, ionische Spezies gebildet werden.

Bestraht man eine wäßrige Suspension einer bestimmten, als „India ink“ bekannten Form des Kohlenstoffs mit einem Hochleistungspulslaser, so wird die Lösung rasch transparent, was eine Folge des bei der Reaktion zwischen Kohlenstoff und Wasserdampf auftretenden Kohlenstoffverbrauchs ist: Das Erhitzen der Kohlenstoffteilchen bei der Absorption von Laserstrahlung^[3, 4] ermöglicht die Reaktion von Kohlenstoff und Wasser zu Wasserstoff und Kohlenmonoxid, wobei allmählich sowohl der Durchmesser der Kohlenstoffteilchen

als auch die Gesamtkohlenstoffmenge in der Suspension abnehmen. Kürzlich wurden Verringerungen der Teilchengrößen auch bei kolloidalen Silber- und Goldsuspensionen nachgewiesen.^[5, 6] Das legt nahe, in diesen Systemen nach chemischen Reaktionen zu suchen, die an den Veränderungen beteiligt sind, auch wenn sie im Vergleich zum Kohlenstoff-Wasser-System andere Merkmale aufweisen. Bei den ersten Experimenten versuchten wir herauszufinden, ob sich durch Bestrahen eines Goldsols mit einem Pulslaser Au^{3+} -Ionen bilden.

In wäßriger Suspension vorliegende Goldteilchen mit 100 nm Durchmesser^[9] weisen eine Oberflächenplasmonenabsorption^[1] bei 566 nm auf, die das Ergebnis gemeinsamer Oszillationen der Elektronen in diesen kleinen Teilchen sind und die charakteristische Farbe des Sols bedingen, wie anhand des Absorptionsspektrums deutlich wird (Einschub in Abbildung 1). Beim zweiminütigen Bestrahen der Suspension bei 10 Hz und mit einer Energie von 330 mJ pro Puls mit unfokussiertem Laserlicht (532 nm, 15 ns), das von einem

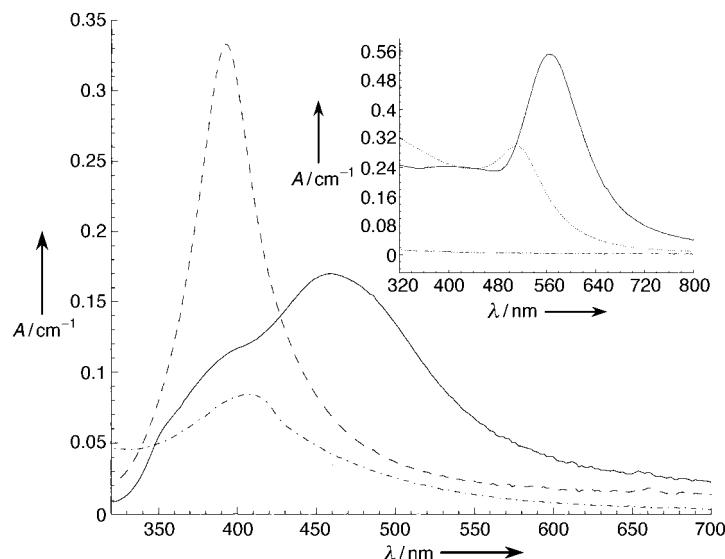


Abbildung 1. Auftragung der optischen Absorption A eines Silbersols gegen die Wellenlänge λ vor der Bestrahlung (—), nach der Bestrahlung (---) und nach Bestrahlung in Anwesenheit von KI (· · ·). Die I^- -Ionen reagieren mit Ag^+ -Ionen unter Bildung von AgI . Einschub: Auftragung der optischen Absorption eines Goldsols gegen die Wellenlänge vor der Bestrahlung (—), nach der Bestrahlung (···) und nach Bestrahlung in Anwesenheit von CN^- -Ionen (· · ·).

frequenzverdoppelten Nd:YAG-Laser erzeugt wurde, bilden sich kleinere Goldteilchen, was sich durch Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) zeigen ließ^[10] und durch die in Abbildung 1 gezeigte Verschiebung der Plasmonenabsorption zu 512 nm ebenfalls belegt wird. Wir führten dann Experimente zum Nachweis von Ionen durch, deren Bildung einer der Schritte bei der Teilchenverkleinerung sein sollte. Dazu verwendeten wir SnCl_2 , das als Farbindikator die Gegenwart von Au^{3+} -Ionen anzeigt. Nach dem Bestrahen eines 0.2 mm Sols von Goldteilchen mit 100 nm Durchmesser gaben wir die gleiche Menge einer 2 mm SnCl_2 -Lösung zum Sol. Die Lösung nahm sofort eine dunkelviolette Farbe an, die auch als Cassiusscher Goldpurpur^[11] bekannt ist, was belegt, daß

[*] Prof. Dr. G. J. Diebold, T. E. McGrath, A. C. Beveridge
 Department of Chemistry
 Brown University
 Providence, RI 02912 (USA)
 Fax: (+1) 401-863-2594
 E-mail: gerald_diebold@brown.edu

[**] Diese Arbeit wurde vom U.S. Department of Energy, Office of Basic Energy Studies (grant ER13235) gefördert.