



1. Einleitung

Die Nanowissenschaften sind ein sehr aktives Forschungsfeld, das in verschiedensten Disziplinen, wie zum Beispiel der Materialforschung, der Medizin oder der Chemie, untersucht wird. Die rasanten Fortschritte dieses Forschungsfeldes gelangen nicht zuletzt aufgrund der Entwicklung der dazu notwendigen Analytikmethoden, wie zum Beispiel der Rasterelektronenmikroskopie in den 1930er Jahren.^[1]

Bei Nanomaterialien handelt es sich definitionsgemäß um Partikel, Stäbchen, Nanoröhrchen oder Beschichtungen, deren laterale Ausdehnung im Bereich zwischen einem und 100 nm ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$) liegt. Auch die Anwendungsmöglichkeiten für Nanomaterialien entwickeln sich stetig weiter. Technologien werden in allen Bereichen zunehmend miniaturisiert. Dies betrifft Elektronik (z.B. Datenspeicher),^[2] Medizin (z.B. Nanopartikel-basierte Medikamente),^[3] aber beispielsweise auch den Alltag (z.B. Sonnencremes, Imprägniersprays).^[4] Die Eigenschaften von Nanomaterialien unterscheiden sich auf Grund der geringen Größe von denen des entsprechenden Volumenmaterials. Nanopartikel weisen ein großes Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnis auf, sodass ein großer Anteil der Atome auf der Partikeloberfläche exponiert ist. Dies kann zu einer erhöhten Reaktivität der Partikel führen (z.B. pyrophores Eisen).^[5] Die geringe Größe von Nanopartikeln kann dazu führen, dass Ladungsträger in ihrer Bewegung eingeschränkt sind, was zu veränderten elektronischen und optischen Eigenschaften der Partikel führt (z.B. größenabhängige Fluoreszenz von Halbleiterquantenpunkten).^[6] In Bereichen wie der Katalyse, Gasspeicherung, Sensorik, Biologie oder Medizin können diese besonderen Eigenschaften genutzt werden.^[7] So kann zum Beispiel der Superparamagnetismus von Eisenoxidnanopartikeln für die Behandlung von Tumoren ausgenutzt werden. Die Wirkung dieser sogenannten SPIONS (von engl. *Superparamagnetic Iron Oxide Nanoparticles*) erfolgt durch die Bewegung der Partikel in einem magnetischen Wechselfeld. Dies führt zu einem Temperaturanstieg des umliegenden Gewebes, was letztendlich das Absterben dieses Gewebes zur Folge hat.^[8]

Bezüglich des Einsatzes von Nanopartikeln als Therapeutika in der Medizin besteht außerdem die Möglichkeit, Nanopartikel als Wirkstofftransporter zu nutzen. Das Ziel für die Entwicklung wirkstoffhaltiger Nanopartikel ist, dass Wirkstoffe nicht abgebaut oder ausgeschieden werden, bevor der Wirkungsort erreicht wird, wie es bei Wirkstoffen in Lösung häufig der Fall ist. Letztendlich soll durch den Einsatz von nanopartikelulären Wirkstofftransportern eine insgesamt geringere Dosis des Wirkstoffs bei verminderten Nebenwirkungen aber gleichbleibender oder sogar verbesserter Wirkung erreicht

werden.^[9] Eine Vielzahl von Wirkstoffen kommt in Frage, die von Entzündungshemmern, Schmerzmitteln, Antibiotika, Virostatika bis hin zu Zytostatika reichen. Gerade für die Behandlung von Tumoren haben wirkstoffbeladene Nanopartikel einen Vorteil gegenüber dem gelösten Wirkstoff. Das rapide Wachstum von Tumorgewebe erfordert die schnelle Ausbildung eines vaskulären Systems zur Versorgung dieses Gewebes. Dies führt dazu, dass Blutgefäße in schnell wachsenden Tumoren im Vergleich zu gesundem Gewebe Mängel wie beispielsweise größere Öffnungen, sogenannte Fenestrierungen, aufweisen. Das macht sie durchlässig für Makromoleküle und Nanopartikel, die in gesundem Gewebe üblicherweise nicht eindringen können. Hinzu kommt ein mangelhaftes Lymphsystem, wodurch der Abtransport der eindiffundierten Nanopartikel aus dem Gewebe erschwert ist. Dies wird als EPR-Effekt (EPR: *Enhanced Permeability and Retention*) bezeichnet.^[10] Nanopartikel in der Größenordnung von 50-200 nm sammeln sich dadurch in einem Zeitrahmen von Stunden bis Tagen passiv in Tumorgewebe an. Im Gegensatz dazu steht das gezielte Ansteuern (engl. *Targeting*) von bestimmten Zellarten. Dies soll durch die Funktionalisierung der Partikel mit Liganden, die beispielsweise zellspezifische Rezeptoren ansprechen (z.B. Antikörper, Folsäure) oder Molekülen, die für den Zellstoffwechsel von Bedeutung sind (z.B. Mono- oder Polysaccharide) möglich sein.^{[11],[12]} Nur wenige nanopartikelbasierte Therapeutika haben bislang die klinischen Testphasen erfolgreich durchlaufen und eine medizinische Zulassung erhalten. Für die Behandlung von Tumoren handelt es sich dabei um etwa zehn verschiedene Präparate, die zwischen 1994 und 2015 zugelassen wurden, darunter Polymernanopartikel, Proteinnanopartikel in Kombination mit einem Wirkstoff, mit Wirkstoff beladene Liposome sowie die zuvor beschriebenen SPIONS.^[3]

Neben der Therapie ist die Diagnostik ein weiterer Anwendungsbereich von Nanopartikeln in der Medizin. Hier ist vor Allem die Entwicklung von Kontrastmitteln und Materialien mit sensorischen Eigenschaften von Bedeutung. Die Aufgabe von Kontrastmitteln besteht darin, die Darstellung von Geweben bis hin zu einzelnen Zellen zu ermöglichen oder zu verbessern. Kontrastmittel werden für verschiedenste Bildgebungsverfahren eingesetzt, wie zum Beispiel Gd^{3+} -Komplexe in der Magnetresonanztomographie (MRT),^[13] $BaSO_4$ in der Computertomographie (CT)^[14] oder Fluoreszenzmarker in der optischen Bildgebung.^[15] Fluoreszenzmarker können außerdem sensorische Eigenschaften besitzen, die zur Detektion von Pathogenen und Biomarkern oder der Aufklärung von Faktoren wie pH-Wert oder Temperatur eingesetzt werden können. Dies gelingt durch die Veränderung der Fluoreszenzeigenschaften, wie zum Beispiel die Ab-/ Zunahme der Fluoreszenzintensität oder Veränderung der Emissionswellenlänge oder Fluoreszenzlebensdauer.^{[16],[17]}

Einige Verbindungsklassen haben sich aufgrund ihrer Eigenschaften als Fluoreszenzmarker besonders hervorgetan, darunter Halbleiterquantenpunkte (Q-Dots,

z.B. CdSe),^{[18],[19]} Kohlenstoffquantenpunkte (C-Dots)^[20] oder mit Seltenerdionen dotierte Leuchtstoffe wie zum Beispiel Upconversion-Nanopartikel (z.B. LiYF₄:Er).^[21] Diese anorganischen Verbindungen haben gemeinsam, dass sie eine gute chemische Stabilität und Photostabilität aufweisen. Ein Nachteil besteht hingegen in der oft aufwendigen Synthese, da eine hohe Fluoreszenzintensität nur durch hohe Kristallinität und Reinheit erreicht wird. Außerdem können giftige Schwermetalle enthalten sein, wie es zum Beispiel häufig bei Q-Dots der Fall ist (Cd²⁺ in CdSe).

Aufgrund ihrer einfachen Handhabung sind organische Fluoreszenzfarbstoffe die am häufigsten verwendeten Fluoreszenzmarker.^{[22],[23]} Es steht eine große Anzahl Farbstoffe mit verschiedensten Emissionsfarben für eine Vielzahl von Anwendungsmöglichkeiten zur Verfügung. Bei den organischen Fluoreszenzfarbstoffen liegt der Nachteil in der oft unzureichenden Fluoreszenzintensität und geringen Photostabilität der Moleküle. Um dies zu verbessern, können Farbstoffe auf Trägermaterialien aufgetragen oder darin eingebettet werden um Kompositmaterialien zu erhalten. Als Träger eignen sich Nanopartikel beziehungsweise Hohlkugeln aus anorganischen Materialien wie zum Beispiel Siliziumdioxid oder Kalziumphosphat,^[24,25] oder organische Materialien wie Polymernanopartikel, Dendrimere, Mizellen oder Liposome.^{[26],[27]}

Durch das Einbetten in oder Auftragen auf einem Träger können allerdings nur kleine Mengen des Farbstoffs gebunden werden, sodass ein Großteil der Gesamtmasse der Nanopartikel durch das Trägermaterial verursacht wird. Das Gleiche gilt für den Transport von Wirkstoffen mittels Nanopartikeln. Aus diesem Grund wurde in diesem Arbeitskreis das Konzept der anorganisch-organischen Hybridnanopartikel entwickelt.^[28] Anorganisch-organische Hybridnanopartikel werden durch die direkte Fällung eines gelösten organischen Anions mit einem ebenfalls gelösten anorganischen Kation hergestellt. Dabei kann das Anion sowohl ein Fluoreszenzfarbstoff als auch ein Wirkstoff oder eine Wirkstoffvorstufe sein. Das Anion muss dabei mindestens eine funktionelle Gruppe besitzen, damit es in Verbindung mit dem Kation schwerlöslich wird und eine Fällung stattfindet. Die einfache Synthese mit wenigen Komponenten, die meist in Wasser durchgeführt wird, ist eine gute Voraussetzung für eine gute Biokompatibilität der Partikel. Da die Partikel ausschließlich aus funktionellem Anion und anorganischem Kation bestehen, ist eine hohe Beladung mit Farbstoff oder Wirkstoff gegeben. Anorganisch-organische Hybridnanopartikel wurden bereits im Rahmen vorangegangener Arbeiten realisiert. Sie wurden zuerst von *M. Roming* untersucht, der Nanopartikel aus [ZrO]²⁺ und einem Organophosphat der Form [R-O-PO₃]²⁻ beschrieb.^[29,30] Nach Etablierung des Konzepts wurde das Feld der phosphat-basierten anorganisch-organischen Hybride um weitere Fluoreszenzfarbstoffe, sowie Wirkstoffe beziehungsweise Wirkstoffvorstufen erweitert.^[31,32] Sulfonat-basierte Hybride haben unter Anderem den Vorteil, dass das paramagnetische Kation Gd³⁺ eingesetzt werden



kann, wodurch nun nicht mehr nur mit dem Anion, sondern auch mit dem Kation eine Funktionalität verbunden ist.^[33,34] Im Rahmen meiner Masterarbeit konnten außerdem die ersten carboxylat-basierten Partikel synthetisiert werden, die das Feld der anorganisch-organischen Hybridnanopartikel um eine weitere Substanzklasse erweitern.^[35]

Ziel dieser Arbeit war es, carboxylat-basierte Nanopartikel sowie Nanopartikel mit platinhaltigen Anionen herzustellen. Der Fokus lag dabei auf der Synthese und anschließenden Charakterisierung dieser neuen Materialien bezüglich der Partikelgröße, der Zusammensetzung sowie gegebenenfalls der Fluoreszenz. Bezüglich der carboxylat-basierten anorganisch-organischen Hybride sollte diese neue Substanzklasse weiter untersucht und um neue Verbindungen erweitert werden. Von Platin-haltigen Verbindungen, wie zum Beispiel Cisplatin, ist bekannt, dass sie eine zytostatische Wirkung zeigen. Es besteht ein großes Interesse an der Entwicklung Platin-haltiger Nanopartikel um die beschriebenen Vorteile nanopartikulärer Therapeutika nutzbar zu machen. Um hinsichtlich der anorganisch-organischen Hybridnanopartikel einen Schritt weiter zu gehen, sollte am Beispiel Cisplatin gezeigt werden, dass Wirkstoffe gezielt so funktionalisiert werden können, dass sie im Sinne des beschriebenen Konzepts in Form von Nanopartikeln ausgefällt werden können. Im Anschluss sollten die neuen Nanomaterialien außerdem auf eine mögliche Anwendbarkeit als Fluoreszenzmarker oder in Kooperation mit dem Max-Planck-Institut für Experimentelle Medizin in Göttingen als Wirkstofftransporter getestet werden.

2. Experimentelles

2.1. Analytische Methoden

2.1.1. Rasterelektronenmikroskopie

Die Elektronenmikroskopie ist ein bildgebendes Verfahren, das die Wechselwirkung von Elektronen mit Materie ausnutzt. Mit dieser Methode ist es möglich, Objekte im Nanometerbereich hoch aufgelöst darzustellen. Die Auflösungsgrenze eines Mikroskops liegt nach *Ernst Abbe* etwa bei der Hälfte der eingestrahlten Wellenlänge λ .

$$d = \frac{\lambda}{2 n \sin \alpha}$$

d bezeichnet den Abstand zweier Punkte, die getrennt aufgelöst werden können, $n \cdot \sin \alpha$ ist eine numerische Apertur. Entsprechend der Gleichung von *Louis de Broglie* besitzen auch Teilchen (hier Elektronen) eine Wellenlänge λ :

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2m_0 \cdot e \cdot V}}$$

h bezeichnet das *Planck'sche* Wirkungsquantum, p den Impuls, m_0 die Ruhemasse eines Elektrons, e die Elementarladung und V die Beschleunigungsspannung. Damit ist die Wellenlänge von Elektronen umgekehrt proportional zur angelegten Beschleunigungsspannung und liegt theoretisch im Bereich von Pikometern. Praktisch wird dies nicht erreicht, wobei vor allem das Linsensystem zur Fokussierung des Elektronenstrahls einen begrenzenden Faktor darstellt. Typischerweise besteht ein Elektronenmikroskop aus einer Elektronenquelle, gefolgt von einem System aus elektromagnetischen Linsen und Blenden, sowie einem Objektträger. Ein Vakuumsystem aus Drehschieberpumpen und Turbomolekularpumpen erzeugt ein Hochvakuum in der Mikroskopsäule ($\sim 10^{-10}$ mbar), um Kollisionen zwischen Elektronen und Gasmolekülen zu vermeiden. Ein Bild entsteht, indem ein rechteckiger Ausschnitt der Probe zeilenweise durch einen feinen Elektronenstrahl abgerastert wird. Durch die Wechselwirkung von Elektronen und Probe können mehrere Ereignisse stattfinden, die von verschiedenen Detektoren um den Träger herum beobachtet werden können. Elektronen können rückgestreut, transmittiert oder absorbiert werden. Außerdem kommt es zur Freisetzung von Sekundärelektronen und Röntgenstrahlung (EDXS vgl. Kapitel 2.1.2). Durch die Verwendung eines Inlens-Detektors, der sich oberhalb der Probe im Strahlengang befindet, werden Sekundärelektronen detektiert, die durch den Primärstrahl verursacht werden (SE1). Diese liefern Informatio

nen über die Oberflächenbeschaffenheit der Probe. Seitlich der Probe angeordnet ist der sogenannte SE2-Detektor (*Everhart-Thornley-Detektor*), der Sekundärelektronen detektiert, die durch Rückstreuelektronen verursacht wurden. Dieser eignet sich besonders um die Topografie der Probe abzubilden.^{[36,37],[38]}

Transmittede Elektronen können durch einen unterhalb des Objektträgers befindlichen Detektor aufgefangen werden um STEM-Bilder (STEM von engl. Scanning Transmission Electron Microscopy, Rastertransmissionselektronenmikroskopie) zu erhalten. Dabei kann zwischen Hellfeld- und Dunkelfelddetektor unterschieden werden. Der Hellfelddetektor liegt senkrecht unter der Probe, sodass Elektronen detektiert werden, die kaum durch Wechselwirkungen mit der Probe abgelenkt wurden. Die Partikel erscheinen in diesen Aufnahmen als dunkle Punkte, da an diesen Stellen weniger transmittierte Elektronen den Detektor erreichen. Der Hintergrund erscheint hingegen hell. Der Dunkelfelddetektor liegt kreisförmig um den Hellfelddetektor herum und fängt von der Probe abgelenkte Elektronen auf. Hier hängt der Kontrast von den Ordnungszahlen der enthaltenen Elemente ab (Z-Kontrast). Die Partikel erscheinen als helle Punkte auf dunklem Untergrund.^[36]

In dieser Arbeit wurde ein Rasterelektronenmikroskop des Typs *Supra VP40* der Firma *Zeiss, Oberkochen* mit Beschleunigungsspannungen von 5 - 10 kV verwendet. Als Elektronenquelle dient in vorliegendem Falle eine Feldemissionskathode aus ZrO_2/W , die bei 1800 K betrieben wird. Zur Vorbereitung einer typischen REM-Probe wurde ein Tropfen einer verdünnten Suspension auf einem Siliziumwafer eingetrocknet, der mit Leitsilber auf einem Aluminiumträger befestigt war. STEM-Proben wurden auf mit amorphem Kohlenstoff beschichteten Kupfernetzchen (*Plano*) aufgetragen.

2.1.2. Energiedispersive Röntgenspektroskopie

Mit Hilfe der energiedispersiven Röntgenspektroskopie (EDXS, von engl. Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) können Elemente in einer Probe bestimmt und gegebenenfalls quantifiziert werden. Dazu wird die charakteristische Röntgenstrahlung genutzt, die durch Wechselwirkungen zwischen Elektronenstrahl und Probe entsteht.

Die Anregung von Atomen einer Probe kann beispielsweise durch den Elektronenstrahl in einem REM (vgl. Kapitel 2.1.1) erfolgen. Dabei werden Elektronen aus der Atomhülle herausgeschlagen. Die freien Elektronenpositionen werden unter Abgabe eines Röntgenphotons durch Elektronen aus höherenergetischen Orbitalen besetzt, wie in Abbildung 1 dargestellt.

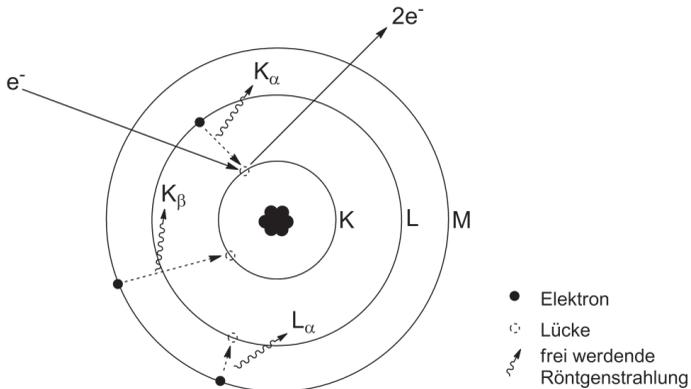


Abbildung 1: Entstehung von Röntgenstrahlung durch Wechselwirkung von Elektronenstrahl und Probe bei EDXS.

Die Lage der verschiedenen Energieniveaus ist elementspezifisch, sodass aufgrund der charakteristischen Röntgenstrahlung in der Probe enthaltene Elemente identifiziert werden können. Die Quantifizierung gelingt mit Hilfe der Intensität der verschiedenen Linien, beziehungsweise deren Verhältnis zueinander. Eine quantitative Bestimmung ist erst bei Elementen mit Ordnungszahlen > 10 sinnvoll, da die Energiedifferenz der elektronischen Übergänge davor zu gering ist, um sie sicher unterscheiden zu können. Aus diesem Grund ist eine Quantifizierung der Elemente Kohlenstoff, Sauerstoff und Stickstoff nicht möglich.^[36,38]

Die Messungen wurden an einem Rasterelektronenmikroskop des Typs *Supra 35 VP* der Firma *Zeiss, Oberkochen* mit dem EDXS-System *AMETEC EDAX* durchgeführt. Proben in Form trockener Plättchen oder Presslingen wurden auf einen Kohlenstoffträger aufgetragen und auf einem Aluminiumträger für REM-Proben befestigt.

2.1.3. Dynamische Lichtstreuung

Die Dynamische Lichtstreuung (DLS) ist eine Methode zur Bestimmung der Größenverteilung von Partikeln in Suspension. Sie basiert auf der Bewegung von Partikeln aufgrund der größenabhängigen *Braun'schen* Bewegung.

Die Position der Partikel in Suspension verändert sich aufgrund der *Braun'schen* Bewegung ständig. Wird eine Suspension mit Licht bestrahlt, werden die Lichtwellen an den suspendierten Partikeln gestreut, wodurch aufgrund konstruktiver und destruktiver

Interferenz der einzelnen Lichtwellen ein veränderliches Interferenzmuster auf einer Detektorplatte resultiert. Ein digitaler Autokorrelator gleicht die vom Detektor gemessene Intensität zu einem Zeitpunkt t mit Werten zu späteren Zeiten $t + \delta t$, $t + 2\delta t$, etc. ab. Mittels einer Autokorrelationsfunktion der Form

$$g(t) = C \cdot e^{-2Dq^2t} + 1$$

kann der Verlauf für eine monodisperse Suspension angepasst werden. C beschreibt hier einen Vorfaktor, D ist der Diffusionskoeffizient und q der Streuvektor. Suspensionen sind jedoch polydispers, sodass die gewichtete Summe der beschriebenen Exponentialfunktion eine realistischere Anpassung ermöglicht.

$$g(t) = C' \cdot \sum_i f_i e^{2Dq^2t} + 1$$

f_i stellt dabei einen Wichtungsfaktor dar. Den Zusammenhang zwischen Diffusionsgeschwindigkeit eines Partikels und seiner Größe beschreibt die *Stokes-Einstein*-Gleichung:

$$r_H = \frac{kT}{6\pi\eta D}$$

Der hydrodynamische Radius r_H ist die entsprechende Messgröße, die man aus einer DLS-Messung erhält. k beschreibt die Boltzmannkonstante, T die Temperatur und η die Viskosität des Suspensionsmediums.^[39,40]

Zur Bestimmung von Partikelgrößenverteilungen wurde ein *Zetasizer Nano ZS* der Firma *Malvern Instruments, Malvern, UK* verwendet. Dieser ist mit einem He-Ne-Laser ($\lambda = 633 \text{ nm}$) als Lichtquelle ausgestattet. Der Detektor ist dabei in Rückstreugeometrie 173° relativ zur Lichtquelle angeordnet. Die Messungen erfolgten in Einwegküvetten der Firma *Sarstedt, Nümbrecht*. Für eine typische Probe wurden fünf Tropfen einer konzentrierten Suspension auf einen Milliliter des Dispersionsmittels gegeben. Zur Auswertung wurde die Software *Dispersion Tech* Version 7.10 (*Malvern Instruments, Malvern, UK*) verwendet.

2.1.4. Zeta-Potentialmessungen

In Suspension sind Partikel von einer Hülle aus Suspensionsmittelmolekülen beziehungsweise -ionen umgeben (Modell nach *Helmholtz, Gouy-Chapman* und *Stern*). Es kann zwischen zwei verschiedenen Lagen unterschieden werden (vgl. Abbildung 2): Eine innere Schicht von Molekülen oder Ionen, die sogenannte *Stern*-Schicht, ist fest an die Partikel gebunden. Die darüber liegende Schicht ist hingegen diffus und nur schwach

gebunden. Aufgrund der angelagerten Moleküle oder Ionen erscheinen die Partikel elektrisch neutral.

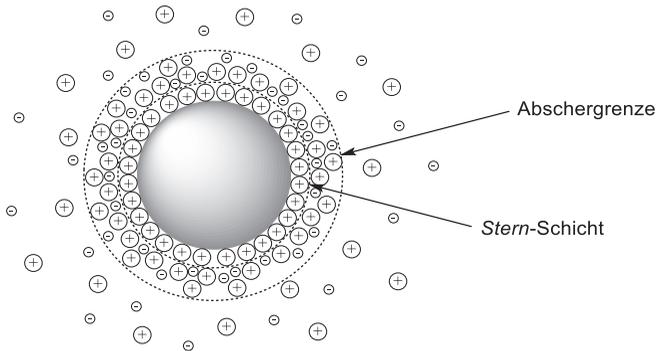


Abbildung 2: Ionenhülle eines Partikels in Suspension.

Durch die Bewegung der Partikel in der Suspension, wird die äußere, diffuse Schicht durch Reibung teilweise abgeschert. Das elektrische Potential an der Abschergrenze relativ zum Potential des Lösungsmittels wird als Zeta-Potential beziehungsweise elektrokinetisches Potential bezeichnet. Es ist ein Maß für die Oberflächenladung eines Partikels, welches durch Laser-Doppler-Elektrophorese gemessen werden kann. Dazu werden die Partikel mit Hilfe eines äußeren elektrischen Feldes in Bewegung versetzt. Ein Laser-Strahl, der durch die Probe geleitet wird, wird an den Partikeln gestreut. Aufgrund des Doppler-Effekts kommt es dabei zu einer Frequenzverschiebung. Werden die gestreuten Lichtwellen im Anschluss zur Interferenz mit einem Referenzstrahl gebracht, kommt es durch die Superposition der beiden Wellen zu einer Schwebung. Diese ist von der Geschwindigkeit der Partikel in der Suspension abhängig. Bei bekannter Geschwindigkeit kann mit Hilfe der *Smoluchowski-Gleichung*

$$\zeta = \frac{v \cdot \eta}{E \cdot \varepsilon \cdot \varepsilon_0}$$

das Zeta-Potential ζ bestimmt werden. Hierbei ist v die Partikelgeschwindigkeit, η die Viskosität des Suspensionsmediums, E die elektrische Feldstärke, ε die Dielektrizitätskonstante und ε_0 die Dielektrizitätskonstante des Vakuums.

Aufgrund der Abstoßung gleicher Ladungen bedeutet ein Zeta-Potential, das sich deutlich von 0 mV unterscheidet, dass die suspendierten Partikel elektrostatisch gegen Agglomeration stabilisiert sind. Dabei liegt die Grenze definitionsgemäß bei + 30 mV beziehungsweise - 30 mV. Das Zeta-Potential ist pH-abhängig. Man bezeichnet den

Punkt, an dem das Zeta-Potential 0 mV beträgt, als isoelektrischen Punkt, da die Partikel hier nach außen keine Ladung aufweisen. An diesem Punkt ist eine maximale Agglomeration zu erwarten.^[40]

Die Zeta-Potential-Messungen wurden mit einem *Autotitrator MPT-2* in Verbindung mit einem *Zetasizer Nano ZS* der Firma *Malvern Instruments, Malvern, UK* durchgeführt. Dazu wurden spezielle Elektrophoreseküvetten (Folded Capillary Zeta Cells) der Firma *Malvern Instruments* verwendet. Für eine typische Probe wurde ein Milliliter einer konzentrierten Suspension mit Wasser auf 10 ml aufgefüllt. Das Zeta-Potential wurde über einen pH-Bereich von 4 bis 10 bestimmt. Alle Messungen wurden dreimal wiederholt und gemittelt. Für die pH-Titration wurden NaOH (0,1 mol/l und 0,01 mol/l) sowie HCl (0,1 mol/l) verwendet.

2.1.5. Spektroskopische Methoden

2.1.5.1. Photolumineszenzspektroskopie

Lumineszenz tritt auf, wenn ein System im elektronisch angeregten Zustand durch strahlende Relaxation in den elektronischen Grundzustand übergeht. Die Anregung kann dabei auf verschiedene Weise erfolgen: Zum Beispiel kann Chemolumineszenz durch eine chemische Reaktion hervorgerufen werden. Als Thermolumineszenz bezeichnet man Lumineszenz aufgrund von Wärmezufuhr. Photolumineszenz entsteht durch Anregung einer Probe mit Licht, wie es bei dieser Methode der Fall ist.

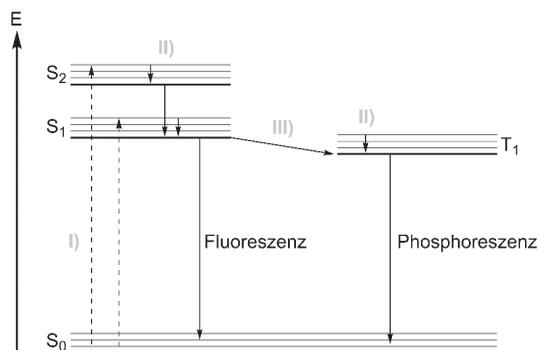


Abbildung 3: *Jablonski-Diagramm* zur Darstellung der Wechselwirkung von Licht mit Materie.