



JOHANNES GUTENBERG
UNIVERSITÄT MAINZ

NaT | Lab
für Schülerinnen und Schüler

Edelmetall-Nanopartikel

Synthese, Funktionalisierung und Anwendung.

Name:

Datum:

I. Was bedeutet die Vorsilbe Nano?

Ein Nanometer ist ein milliardstel Meter (10^{-9} m). Wie viel eine Milliarde ist, kann man sich kaum vorstellen. Um doch eine Idee von den Dimensionen zu bekommen, machen wir folgendes

Gedankenexperiment:

Ein menschliches Haar hat einen Durchmesser von ungefähr 0,08 mm. Stellen wir uns nun einmal vor, wir würden eine Milliarde Haare nebeneinander legen. Wie breit wäre dann diese Strecke? Könnte man sie zu Fuß zurücklegen oder bräuchte man ein Fahrrad, ein Auto oder sogar ein Flugzeug?

Übrigens: Unsere Haare wachsen sekundlich um ungefähr 5 nm.

Objekte in verschiedenen Größenordnungen

Damit Sie sich eine Vorstellung darüber machen können, welche Objekte in welchen Größenordnungen vorkommen, ordnen Sie die Bilder auf dem Plakat *klein, kleiner, nano*.

II. Gold und Silber einmal anders

Vorsicht! Man weiß noch nicht genau, ob und wie gesundheitsschädlich Nanopartikel sind. Arbeiten Sie deshalb konzentriert und sauber!

Versuch 01 Synthese von Silber-Nanopartikeln

Durchführung

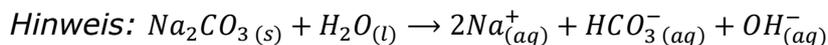
In einem großen Erlenmeyerkolben werden 45 mL einer 0,1 molaren Silbernitratlösung () mit 220 mL Wasser verdünnt. Ab jetzt muss die Lösung stark gerührt werden. Es werden 1 mL der Tannin-Lösung (1 g/L) hinzugegeben und die Mischung auf 45 °C erwärmt. Es ist darauf zu achten, dass die Lösung auf keinen Fall heißer als 75 °C wird!

Nun werden 0,5 ml einer 0,005 molaren Natriumcarbonat-Lösung () hinzugegeben und die Heizplatte abgestellt. Die Reaktionsmischung wird noch für etwa eine Minute weiter gerührt.

Notieren Sie Ihre Beobachtungen:

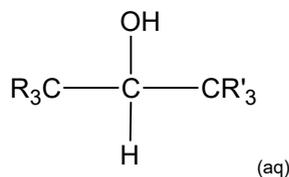
Bei der Reaktion handelt es sich um eine Redoxreaktion. Als Reduktionsmittel dienen sekundäre Hydroxylgruppen im Tannin, die zu Ketonen oxidiert werden.

Formulieren Sie die Reaktionsgleichung mit ihren Teilgleichungen.



Reduktion:

Oxidation:



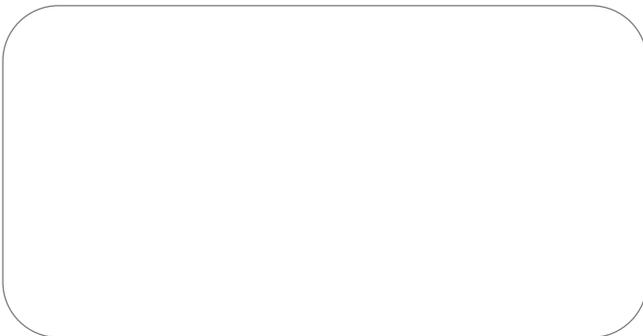
(Tannin)

Redoxreaktion:

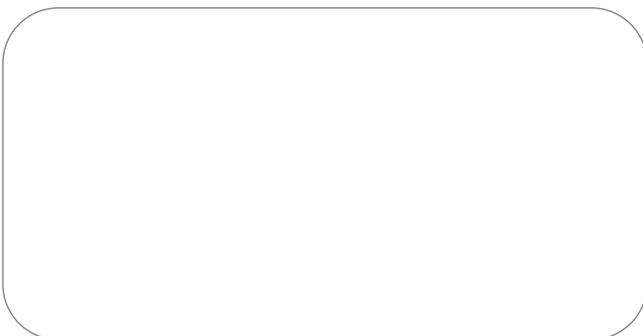
Die Farbe von makroskopischen Objekten und Nanopartikeln



Licht besteht aus elektromagnetischen Wellen mit bestimmten Wellenlängen. Das menschliche Auge kann diese Wellen nur in einem Wellenlängenbereich von 450 bis 700 nm als Licht wahrnehmen. Jede Wellenlänge in diesem Spektrum entspricht dabei einer bestimmten Farbe. In weißem Licht sind alle Farben des Spektrums vertreten.



Treffen die elektromagnetischen Wellen auf die Oberfläche eines Objekts, so wird die Energie von bestimmten Wellenlängen an die Elektronen des Objekts abgegeben – sie werden absorbiert. Alle anderen Wellenlängen werden von der Oberfläche des Objekts reflektiert. Die Farbe, die das Auge wahrnimmt ist also die Mischung aller übrig gebliebenen Wellenlängen.



Licht wird aber nicht ausschließlich an der Oberfläche des Objekts reflektiert: es dringt auch immer ein kleines Stück in die Oberfläche ein. Da Nanopartikel viel kleiner sind als die Eindringtiefe des Lichts, werden sie von den elektromagnetischen Wellen komplett durchdrungen – das Licht transmittiert. Dabei können auch bestimmte Wellenlängen des Lichts absorbiert werden. Die Energie wird an die Elektronenwolke abgegeben, die dadurch anfängt zu schwingen. Das menschliche Auge nimmt auch hierbei wieder eine Mischfarbe aller übrigen Wellenlängen wahr.

Versuch 02 Synthese von Gold-Nanopartikeln

Hinweis: Tetrachloridogoldsäure/„Goldsäure“ (HAuCl_4 ,  ) ist licht- und temperaturempfindlich. Achten Sie darauf, dass sie nur kurz hohen Temperaturen ausgesetzt ist.

Durchführung

Die Reaktion findet bei 100 °C unter starkem Rühren statt.

3 mL der 0,01 molaren Goldsäure werden mit 240 mL Wasser verdünnt. Nach dem Temperieren wird eine Lösung aus 0,25 g Natriumcitrat in 7,5 mL Wasser schnell hinzugegeben. Sobald eine Farbänderung zu beobachten ist, wird die Heizplatte abgestellt.

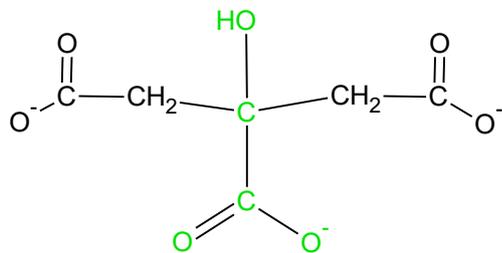
Notieren Sie Ihre Beobachtungen:

Formulieren Sie die Redoxreaktion mit ihren Teilgleichungen.

Hinweis: Bei der Oxidation von Citrat entsteht außer dem Keton (Dinatrium-3-oxo-glutarat) noch CO_2 .

Reduktion:

Oxidation:



Redoxreaktion:

Information

Nanopartikel entstehen nicht jedes Mal, wenn Metallionen zu elementarem Metall reduziert werden. Damit sie nicht „zusammenklumpen“ und sogenannte Aggregate bilden, muss man irgendwie dafür sorgen, dass sich die Nanopartikel nicht gegenseitig anziehen. Das kann man dadurch erreichen, dass man sie mit einem reaktionsträgen, aber großen Molekül wie etwa Polyethylenglycol (PEG) überzieht. Man kann auch dafür sorgen, dass die Oberfläche der Nanopartikel geladen ist und sie sich deshalb gegenseitig abstoßen. Wenn die Partikel nicht selber geladen sind, kann ein sogenanntes **Coating Agent** („Beschichtungsmittel“) diese Ladung erzeugen, indem es bei der Synthese auf der Metalloberfläche haften bleibt.

Achtung! Beim Coating ist das Coating Agent nicht das Reagenz mit dem man die Nanopartikel beschichtet. So ist das Silbernitrat nicht das Coating Agent beim Silber-Coating.

Identifizieren Sie in den bereits durchgeführten Versuchen das Coating Agent.

V01:

V02:

III. Funktionalisierung von Nanopartikeln

Versuch 03 Gold im Silbermantel

Die Gold-Nanopartikel sehen zwar schon schön aus, aber einen Zweck erfüllen sie in dieser Form noch nicht. Nanopartikel sind für die Forschung so interessant, da man ihre Oberflächen mit verschiedenen anderen Molekülen oder Elementen beschichten kann. So kann man gezielt bestimmte Eigenschaften erzeugen. Eine einfache Möglichkeit, die Gold-Oberfläche zu beschichten, ist das Überziehen mit Silber. Dieses Verfahren nennt man Silber-Coating (engl.: to coat – ummanteln).

Durchführung

Hinweis: Ein Tropfen aus der Tropfpipette hat ein Volumen von ca. 20 μL .

In einem kleinen Becherglas werden 0,8 mL der Gold-Nanopartikel-Lösung in 4 mL einer 1 %igen Polyvinylpyrrolidon-Lösung (PVP) verdünnt. Nun werden 180 μL Silbernitratlösung (0,001 mol/L, ), 100 μL Ascorbinsäure (0,1 mol/L) und 200 μL Natronlauge (0,1 mol/L, ) zugegeben. (Reihenfolge beachten!)

Notieren Sie Ihre Beobachtungen:

Ordnen Sie den eingesetzten Chemikalien ihre Funktion während der Reaktion zu.

Gold-Nanopartikel

PVP

Silbernitrat

Ascorbinsäure

Natronlauge

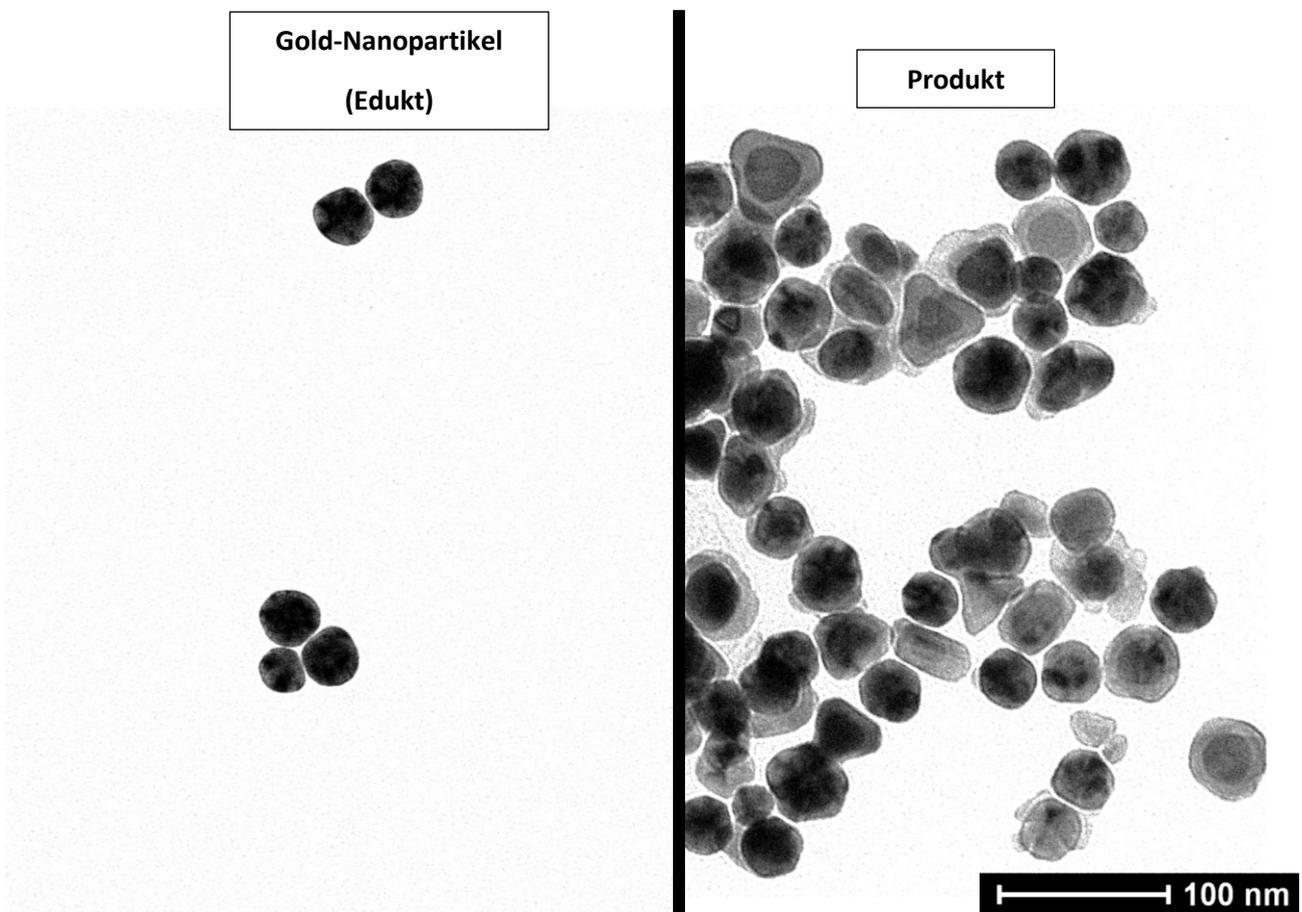
Reduktionsmittel

Oxidationsmittel

Wachstumskeim

Vorgabe des
Reaktionsmilieus

Coating Agent



Das sind Aufnahmen eines Transmissionselektronenmikroskops (TEM) des Edukts und Produkts. Deuten Sie die Bilder.

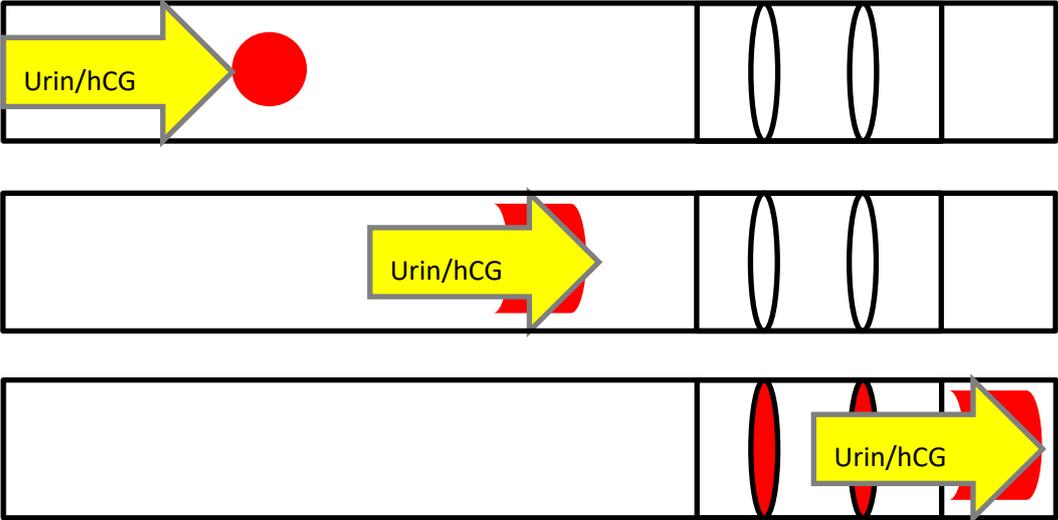
Wie funktioniert eigentlich ein Schwangerschaftstest?

Schwangerschaftstests gehören zu den so genannten *Lateral-Flow-Tests* („seitlicher Flusstest“). In der Skizze unten ist der Aufbau eines Schwangerschaftstests dargestellt. In dem Reservoir befinden sich **Gold-Nanopartikel**, die mit einem **hCG-Antikörper** beschichtet sind. Das **humane Choriongonadotropin** oder kurz **hCG** ist ein **Hormon**, das bei schwangeren Frauen in der Placenta gebildet wird und daher im Urin normalerweise nur vorkommt, wenn eine Schwangerschaft vorliegt. Das Hormon hCG und der hCG-Antikörper passen ineinander wie ein Schlüssel in ein Schloss. Treffen diese beiden Substanzen aufeinander, so verbinden sie sich und das Hormon bleibt über den hCG-Antikörper fest an dem Gold-Nanopartikel kleben.

Taucht man den Teststreifen in den Urin, so wandert dieser durch den Test und kommt zunächst durch das Reservoir, in dem sich die funktionalisierten Gold-Nanopartikel befinden. Da diese Nanopartikel wasserlöslich sind, werden sie vom Urin mitgespült. Wenn hCG im Urin vorhanden ist, so bindet sich dieses über die hCG-Antikörper an das Gold und wandert – fest mit dem Nanopartikel verbunden – weiter durch den Teststreifen.



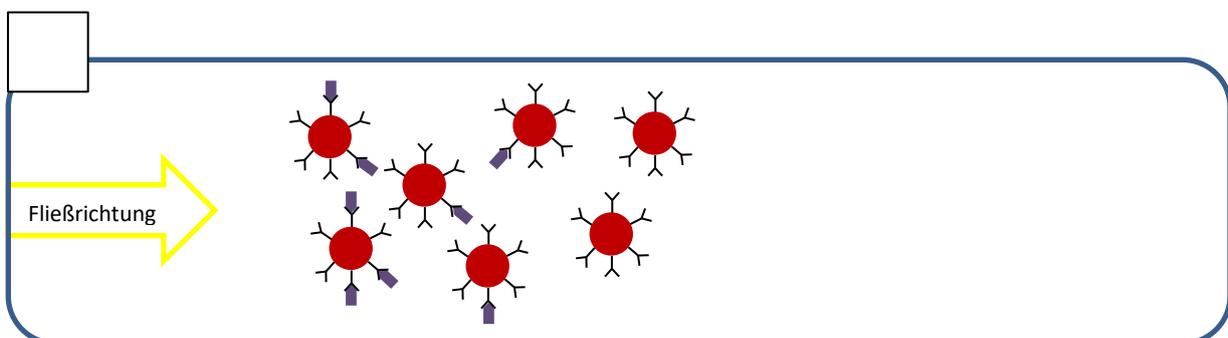
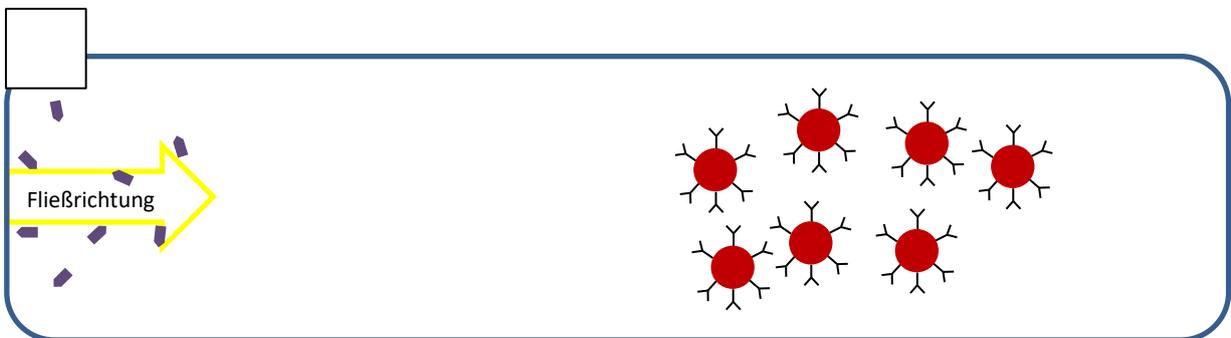
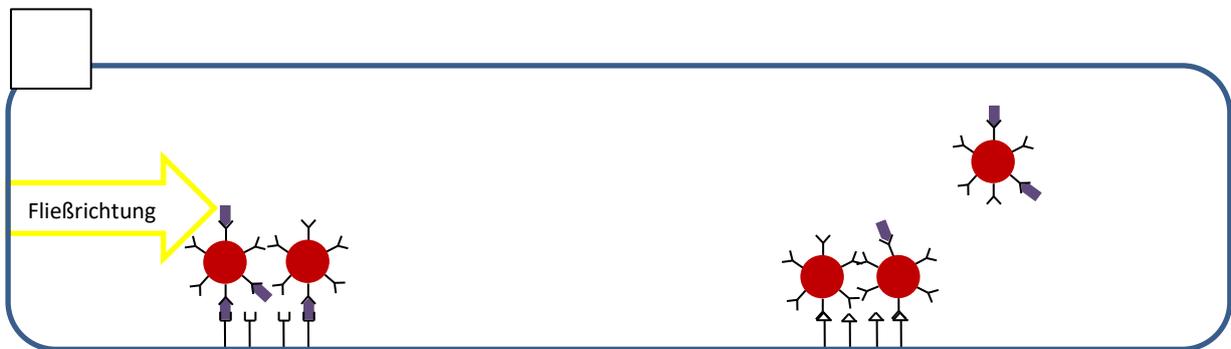
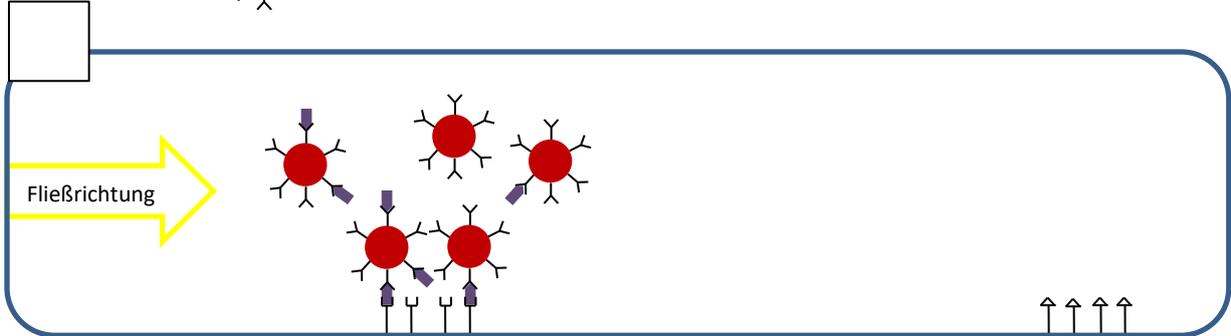
Als nächstes erreicht der Urin den Testbereich. Hier sind am Teststreifen hCG-Antikörper aufgeklebt, sodass auch hier eventuell vorhandenes hCG festgehalten wird. Da das Hormon aber gleichzeitig fest mit den Gold-Nanopartikeln verbunden ist, bleiben auch diese haften und es bleibt ein roter Streifen sichtbar. Im anschließenden Kontrollbereich ist ein „Universalkleber“ auf dem Teststreifen befestigt, sodass hier die vorbeifließenden funktionalisierten Gold-Nanopartikel auf jeden Fall kleben bleiben. Sie erzeugen einen roten Streifen der anzeigt, dass der Test richtig durchgeführt wurde.



Die Skizzen zeigen den Prozess der Schwangerschaftstestentwicklung. Bringen Sie sie in die richtige Reihenfolge und notieren Sie stichpunktartig, was in den einzelnen Skizzen zu erkennen ist.

■ hCG

 Funktionalisierte Gold-Nanopartikel



IV. Zurück in die Makroskopische Welt

Versuch 03 Metall-Nanopartikel verklumpen

Da man nach Möglichkeit verhindern möchte, dass Nanopartikel in die Umwelt geraten, lässt man sie vor der Entsorgung aggregieren – also „verklumpen“. Die Aggregation ist überraschend einfach:

Durchführung

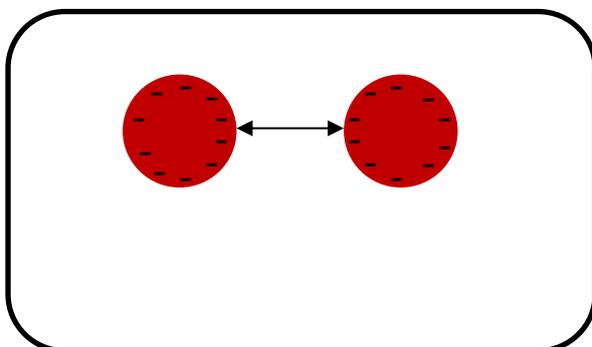
Den Lösungen mit den Edelmetall-Nanopartikeln in den Erlenmeyerkolben werden nach und nach insgesamt etwa fünf Spatel Natriumchlorid zugegeben und die Lösung geschwenkt.

Notieren Sie Ihre Beobachtungen:

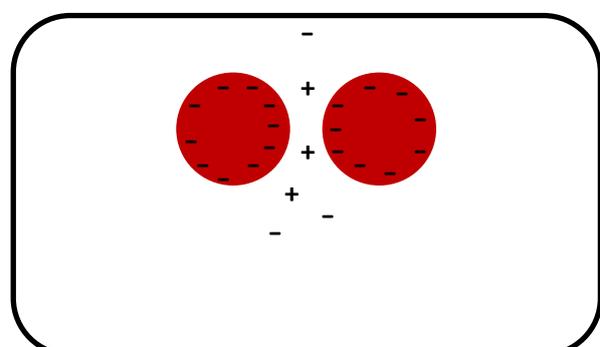
Gold-Lösung:

Silber-Lösung:

Durch die Zugabe von Salz sorgt man dafür, dass die Abstoßung zwischen den Nanopartikeln herabgesetzt wird. Dadurch, dass sich Natriumkationen zwischen die Nanopartikel setzen und anziehen, kommen sich die Nanopartikel plötzlich so nah, dass die Anziehung ihrer Massen so stark wird, dass sie sich nicht mehr voneinander trennen können und die Aggregation einsetzt.



1: Abstoßung durch gleiche Ladung auf der Oberfläche



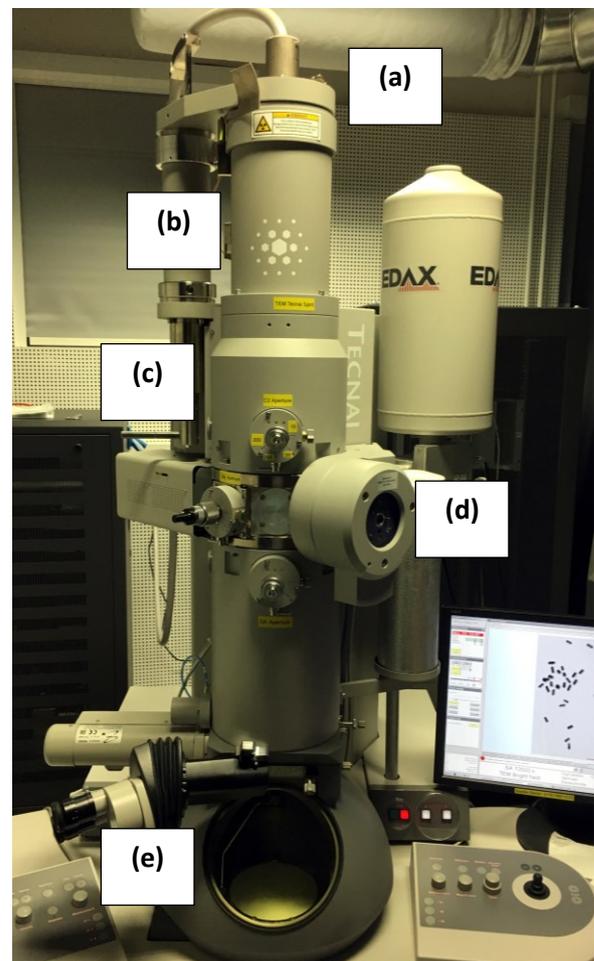
2: Anziehung durch Natriumkationen zwischen den Partikeln

V. Wer oder was ist TEM?

Wie kann man Nanopartikel sichtbar machen?

Bei der Analytik von Nanopartikeln kommen verschiedene Methoden zum Einsatz. Eine davon ist die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM). Während die maximale Vergrößerung eines Lichtmikroskops bei etwa 1.500-facher Vergrößerung an seine physikalischen Grenzen stößt, sind für Elektronenmikroskope 100.000-fache Vergrößerungen und mehr ein Leichtes. Die Grenze der Mikroskopie wird durch die Wellenlänge des Lichts oder eben der Elektronen definiert. Während die Wellenlängen von sichtbarem Licht zwischen 400 und 700 nm liegen, haben Elektronen, die durch Starkstrom beschleunigt werden eine Wellenlänge von nur wenigen Picometern (10^{-12} m).

Ein TEM besteht zunächst einmal aus einer hohen Säule. In deren oberen Ende wird ein Elektronenstrahl erzeugt **(a)** (vergleichbar mit der Lichtquelle bei der Lichtmikroskopie). Der Strahl wird dann durch Ringe geleitet, die unter Starkstrom (80.000 bis 400.000 V) stehen **(b)**. Dadurch werden die Elektronen beschleunigt, ehe sie zu einem sehr feinen Strahl gebündelt werden – ähnlich wie bei einem Laserpointer **(c)**. Dieser gebündelte, feine Strahl wird nun durch die Probe geleitet **(d)**, die auf ein Grid – einem sehr feinen Metallsieb, das mit einer Kohlenstoffschicht überzogen ist – aufgebracht wurde. Überall dort, wo sich Probenmaterial auf dem Grid befindet, werden die Elektronen abgelenkt und gelangen so nicht zu dem Leuchtschirm **(e)**, auf dem man somit ein Negativbild seiner Probe erhält: An Stellen, an denen kein Probenmaterial war, kommt der Elektronenstrahl an, während an Stellen, an denen Probe vorhanden war, sich diese als klar umrissener Schatten abzeichnet. Bei modernen TEMs kann man zwischen den Leuchtschirm und die Probe eine Kamera fahren lassen, um so das Bild direkt auf einen Computer zu übertragen.



Um die Probe in das TEM einzuschleusen (aufzunehmen), muss das Grid, das die Probe trägt, in eine sogenannte Probenlanze eingelegt werden. Da das Grid sehr viel kleiner und dünner ist als eine Cent-Münze, erfordert das einiges Fingerspitzengefühl und eine sehr feine Pinzette. Anschließend kann die Lanze durch eine Vakuumschleuse in das Mikroskop geschoben werden.