U N I K A S S E L V E R S I T 'A' T

ZENTRUM FÜR LEHRERBILDUNG



Bei dieser Arbeit handelt es sich um eine Wissenschaftliche Hausarbeit, die an der Universität Kassel angefertigt wurde. Die hier veröffentlichte Version kann von der als Prüfungsleistung eingereichten Version geringfügig abweichen. Weitere Wissenschaftliche Hausarbeiten finden Sie hier: <u>https://kobra.uni-kassel.de/handle/123456789/2011040837235</u>

Diese Arbeit wurde mit organisatorischer Unterstützung des Zentrums für Lehrerbildung der Universität Kassel veröffentlicht. Informationen zum ZLB finden Sie unter folgendem Link: <u>www.uni-kassel.de/zlb</u>

Wissenschaftliche Hausarbeit im Rahmen der Ersten Staatsprüfung für das Lehramt an Gymnasien im Fach Chemie

Eingereicht bei der Hessischen Lehrkräfteakademie – Prüfungsstelle Kassel

Ergänzung zum bestehenden Angebot zum Themenfeld Nanostrukturen:

Entwicklung von schülergeeigneten Experimenten und Analyse ihrer Nutzbarkeit für Untersuchungen mit dem AFMone

Gutachterin: Dr. Ines Goldhausen

Verfasser: Tim Göbel

Abgegeben am 27. Juni 2019

Vorwort

Der Anstoß für das Thema dieser Arbeit war der Besuch der Veranstaltungen "Grundund Hauptpraktikum der Chemiedidaktik" (Modul 18 & 19 L3 PO 2006), die von der Gutachterin dieser Abschlussarbeit geleitet worden sind. Hier wurde bei mir das Interesse an chemischen Experimenten geweckt, die für den Schuleinsatz methodisch und didaktisch geeignet sind. In diesen beiden Veranstaltungen wurde ein breites Repertoire an Experimenten geschaffen und weiterhin dazu angeregt, über die Einsatzmöglichkeiten von Experimenten im naturwissenschaftlichen Unterricht nachzudenken.

Grundsätzlich finde ich es immer wichtig, an geeigneter Stelle Experimente im Unterricht durchzuführen, denn sie verdeutlichen ein Thema viel besser als reine Theorie. Zu vielen Themenfeldern existiert bereits ein breit gefächertes Feld von Versuchen, weshalb ich nach Themen gesucht habe, die derzeit noch keinen Einzug in die Kerncurricula (KC) und Lehrpläne (LP) gefunden haben, die in Zukunft jedoch an Bedeutung gewinnen können. Dadurch kam ich neben anderen Themen auf das Thema "Nanostrukturen", welches an der Universität Kassel ein interdisziplinärer Studiengang ist. Zu diesem Thema existierten zwar schon einige spannende Versuche, allerdings reizte es mich, auch kompliziertere Thematiken aus der aktuellen Forschung der letzten fünf Jahre auf ein ansprechendes Niveau für Schülerinnen und Schüler (SuS) zu reduzieren.

Frau Dr. Ines Goldhausen bot mir dann die Möglichkeit an, zum Thema "Nanostrukturen" und dem Einsatz eines Rasterkraftmikroskops (RKM) für Schülerzwecke geeignete Versuche zu erproben und zu entwickeln. Dieses Angebot nahm ich dankend an und bin im Rückblick auf diese Arbeit sehr zufrieden mit meiner Wahl.

Danken möchte ich an dieser Stelle Frau Dr. Goldhausen für die Unterweisung am RKM AFMone (atomic force microscope, AFM), sowie für die wertvollen didaktischen Hinweise.

Einen besonderen Dank möchte ich weiterhin Frau Angela Bender aussprechen, die mich durch ihre technische Assistenz im Labor und durch die Besorgung von Chemikalien hervorragend unterstützt hat. Ohne diese Unterstützung wäre diese Arbeit in der hier vorliegenden Form nicht möglich gewesen.

Inhaltsverzeichnis

| Abbildungsverzeichnis | III |
|---|-----|
| Tabellenverzeichnis | VI |
| Abkürzungsverzeichnis | VII |
| 1. Einleitung | 1 |
| 2. Grundlagen zu Nanostrukturen und der Rasterkraftmikroskopie | 3 |
| 3. Allgemeine didaktische Überlegungen zum Themenfeld "Nanostrukturen" | 7 |
| 4. Entwicklung von schülergeeigneten Experimenten zum Themenfeld | 9 |
| 4.1 Präparation selbsthergestellter Messspitzen aus Kupferdraht | _11 |
| 4.2 Thermochromie von Titandioxid | 16 |
| 4.3 Herstellung von elektrisch leitfähigem Transparentglas | 19 |
| 4.4 Bau einer organischen Solarzelle mit Hibiskustee | 24 |
| 4.5 Darstellung des Lotuseffektes mit einer nanostrukturierten Kupferoberfläche | _35 |
| 4.6 Herstellung einer nanostrukturierten Silicatoberfläche | 43 |
| 4.7 Maisstärke-Wasser-Suspension als nichtnewtonsches Fluid | _49 |
| 4.8 Eloxieren von Aluminium | _53 |
| 4.9 Synthese von nanostrukturiertem Acrylglas | _57 |
| 5. Zusammenfassung der Experimente und ein Ausblick in die Zukunft | _66 |
| 6. Literaturverzeichnis | _68 |
| 7. Eidesstattliche Erklärung | _72 |
| 8. Anhang | _73 |

Abbildungsverzeichnis

| Abbildung 1: Größenvergleich zur Nanowelt (http://www.webliner.ch/nano/ |
|---|
| modul1/m_b1.html, abgerufen am 22.06.2019) |
| Abbildung 2: Cantilever eines RKMs (https://de.wikipedia.org/ |
| wiki/Rasterkraftmikroskop#/media/Datei:AFM_(used)_cantilever_in_Scanning_ |
| Electron_Microscope,_magnification_1000x.GIF, abgerufen am 23.06.2019)5 |
| Abbildung 3: Messprinzip der RKM |
| (https://physik.uni-greifswald.de/ag-helm/methoden/afm-rasterkraftmikroskop/, |
| abgerufen am 23.06.2019) |
| Abbildung 4: Überblick über die Messmodi im Kontaktmodus eines RKMs |
| (https://www.slideshare.net/anamikabanerjee92/semtem-afm, |
| abgerufen am 23.06.2019) |
| Abbildung 5: Position des Kupferdrahtes zwischen den beiden Anpressplatten 12 |
| Abbildung 6: Kupferdraht während des Pressvorganges mit bereits gebogener Spitze. 13 |
| Abbildung 7: Aufsicht auf den fertig gebogenen Kupferdraht 13 |
| Abbildung 8: Auf die Trägerplatte aufgeklebter Kupferdraht 13 |
| Abbildung 9: Kupferdraht bereit für die Herstellung der Messspitze 14 |
| Abbildung 10: Titandioxidpulver vor (links) und direkt nach dem Erwärmen (rechts). 17 |
| Abbildung 11: Schematische Übersicht über die Bindungsverhältnisse im |
| Titandioxidgitter ohne und mit Gitterdefekt (WAITZ & WILKE 2014, S.5) 18 |
| Abbildung 12: OT nach der Beschichtung. Innen ist schon die gewünschte Leitschicht |
| entstanden und außen ist abgeschiedenes Zinn(II)-chlorid zu sehen |
| Abbildung 13: Messung eines 40x40 µm großen Ausschnitts mit dem AFMone des OTs |
| mit Leitbeschichtung |
| Abbildung 14: Zur Beschichtung mit Titandioxidmasse fixierter OT 27 |
| Abbildung 15: Fertig präparierte Solarzelle während der Versuchsdurchführung 28 |
| Abbildung 16: Titandioxidbeschichteter Leitglas-OT. Links nach Eintauchen in |
| Hibiskustee und rechts vor dem Eintauchen |
| Abbildung 17: Funktionsweise einer farbstoffsensibilisierten Solarzelle |
| (STANGL 1999, S.5) |
| Abbildung 18: Dephinidin-Eisen-Komplex aus Hibiskus |

| Abbildung 19: Messung eines 40x40 µm großen Ausschnitts mit dem AFMone des OTs |
|--|
| mit Leit- und Titandioxidbeschichtung |
| Abbildung 20: Messung des Benetzungswinkels der unbeschichteten |
| Kupferoberfläche |
| Abbildung 21: Messung des Benetzungswinkels der beschichteten Kupferoberfläche. 39 |
| Abbildung 22: Messung des Benetzungswinkels der hydrophobierten |
| Kupferoberfläche |
| Abbildung 23: Messung eines 40x40 µm großen Ausschnitts mit dem AFMone des |
| unbeschichteten Kupferbleches 41 |
| Abbildung 24: Messung eines 40x40 µm großen Ausschnitts mit dem AFMone des |
| superhydrophobierten Kupferbleches |
| Abbildung 25: Erwärmen der Beschichtung des OTs. In der Mitte ist der Kohlenstoff |
| bereits verglüht und außen noch nicht 46 |
| Abbildung 26: Vergleich der unterschiedlichen Oberflächenbenetzungsverhalten mit |
| Wasser und Olivenöl. Oben ist der unbeschichtete OT zu sehen, in der Mitte der mit |
| Kohlenstoffpartikeln beschichtete und unter der mit Silicat beschichtete. Links ist |
| jeweils ein Wassertropfen auf die Oberfläche gegeben und rechts ein |
| Tropfen Olivenöl 46 |
| Abbildung 27: Messung eines 40x40 µm großen Ausschnitts mit dem AFMone des |
| unbeschichteten OTs |
| Abbildung 28: Messung eines 40x40 µm großen Ausschnitts mit dem AFMone der |
| Nanosilicatoberfläche |
| Abbildung 29: Verhalten der Mais-Wasser-Suspension bei raschem Herausziehen des |
| Glasstabes |
| |
| Abbildung 30: Zusammennang zwischen Scherspannung und Schergeschwindigkeit bei |
| unterschiedlichen Fluiden (Böнме 2000, S.51) 52 |
| Abbildung 30: Zusammennang zwischen Scherspannung und Schergeschwindigkeit bei unterschiedlichen Fluiden (Вöнме 2000, S.51) |
| Abbildung 30: Zusammennang zwischen Scherspannung und Schergeschwindigkeit bei unterschiedlichen Fluiden (BÖHME 2000, S.51) |
| Abbildung 30: Zusammennang zwischen Scherspannung und Schergeschwindigkeit bei unterschiedlichen Fluiden (BÖHME 2000, S.51) |
| Abbildung 30: Zusammennang zwischen Scherspannung und Schergeschwindigkeit bei unterschiedlichen Fluiden (BÖHME 2000, S.51) |
| Abbildung 30: Zusammennang Zwischen Scherspannung und Schergeschwindigkeit bei unterschiedlichen Fluiden (BÖHME 2000, S.51) |
| Abbildung 30: Zusammennang Zwischen Scherspannung und Schergeschwindigkeit bei unterschiedlichen Fluiden (BÖHME 2000, S.51) |
| Abbildung 30: Zusammennang zwischen Scherspannung und Schergeschwindigkeit bei unterschiedlichen Fluiden (BöHME 2000, S.51) |

| Abbildung 36: Ein Peroxodisulfation zerfällt bei hoher Temperatur zu zwei | |
|--|------|
| Sulfatradikalen | 62 |
| Abbildung 37: Reaktion von einem Sulfatradikal mit einem MMA-Molekül | 62 |
| Abbildung 38: Kettenwachstum des PMMA-Moleküls | 63 |
| Abbildung 39: Reaktion zweier Radikale führt zum Kettenabbruch | 63 |
| Abbildung 40: Lichtmikroskopische Aufnahme eines entstandenen PMMA-Teilchens | s in |
| 400x-Vergrößerung | 65 |

Tabellenverzeichnis

| Tabelle 1: Übersicht über die Versuche | . 10 |
|---|------|
| Tabelle 2: Chemikalienliste für Versuch 1 | . 12 |
| Tabelle 3: Chemikalienliste f Versuch 2 | . 17 |
| Tabelle 4: Chemikalienliste f Gir Versuch 3 | . 20 |
| Tabelle 5: Chemikalienliste f ür Versuch 4 | . 26 |
| Tabelle 6: Übersicht der Kenndaten der drei unterschiedlichen Solarzellen | . 30 |
| Tabelle 7: Chemikalienliste f ür Versuch 5 | . 37 |
| Tabelle 8: Übersicht der beobachteten Benetzungsverhalten | . 39 |
| Tabelle 9: Chemikalienliste f ür Versuch 6 | . 44 |
| Tabelle 10: Chemikalienliste für Versuch 7 | 50 |
| Tabelle 11: Chemikalienliste f ür Versuch 8 | . 54 |
| Tabelle 12: Chemikalienliste f ür Versuch 9 | . 58 |

| _ | |
|------------|--|
| AFM | Atomic force microscope (Rasterkraftmikroskop) |
| CAS-Nr. | Chemical abstracts service Nummer |
| G1 | Abfallbehälter für flüssige organische Abfälle – halogenfrei, Feststoffe |
| | werden im Feststoffabfall entsorgt |
| G2 | Abfallbehälter für flüssige organische Abfälle – halogenhaltig, Fest- |
| | stoffe werden im Feststoffabfall entsorgt |
| G4 | Abfallbehälter für flüssige anorganische Abfälle mit Schwermetallen, |
| | Feststoffe werden im Feststoffabfall entsorgt |
| GE-A | Gelöste Stoffe werden über das normalen Abwassersystem entsorgt, |
| | Feststoffe werden über den Restmüll entsorgt |
| GESTIS | Gefahrstoffinformationssystem der Deutschen Gesetzlichen Unfall- |
| | versicherung |
| GHS | Global harmonisiertes System zur Einstufung und Kennzeichnung von |
| | Chemikalien |
| КС | Kerncurriculum |
| LP | Lehrplan |
| LuL | Lehrerinnen und Lehrer |
| MMA | Methylmethacrylat (Methacrylsäuremethylester) |
| MOF | Metal organic frameworks (Metallorganische Gerüstverbindungen) |
| MS | Mittelstufe |
| n.k. | Chemikalie für Schuleinsatz nicht klassifiziert |
| о.Е. | Schüler- und Lehrerexperimente sind mit diesem Stoff ohne Ein- |
| | schränkungen möglich |
| OLED | Organic light emitting diode (Organische Leuchtdiode) |
| OS | Oberstufe |
| ОТ | Objektträger |
| PMMA | Polymethylmethacrylat (Polymethacrylsäuremethylester) |
| RKM | Rasterkraftmikroskopie |
| S4. Klasse | Tätigkeitsverbot für Schüler bis einschließlich Jahrgangstufe 4 |
| SDB | Sicherheitsdatenblatt |
| SuS | Schülerinnen und Schüler |

Abkürzungsverzeichnis

| UV | Ultraviolette Strahlung |
|-------|--|
| V-HAL | Die Lösungen der Halogene werden mit Natriumthiosulfatlösung zu |
| | den entsprechenden Halogeniden reduziert. Das Reaktionsgemisch |
| | wird nach einer Neutralisation mit Natriumhydrogencarbonat in GE-A |
| | gegeben. |

1. Einleitung

Nanotechnologien sind mittlerweile aus der Forschung und Anwendung nicht mehr wegzudenken. Schon Mitte des zwanzigsten Jahrhunderts wurde theoretisch vorhergesagt, dass es Strukturen unterhalb der damaligen Auflösungsgrenze von Messgeräten zur Strukturbestimmung geben muss. So vermutete der japanische Chemiker Eiji Ōsawa bereits 1970 das Vorhandensein der heute sehr bekannten Fullerenen, welche erst im Jahr 1985 von KROTO ET AL. nachgewiesen werden konnten. Seitdem sind in diesem Bereich Meilensteine der Chemie erreicht worden.

Im Alltag finden sich heute in vielen Produkten Stoffe, deren Teilchen im Nanobereich skaliert sind, so etwa in Farben und Lacken, bei abweisenden Oberflächen, in Sonnencremes zur Reflexion von ultravioletten (UV) Strahlen und auch in der Computertechnologie. Zukünftig könnten Nanotechnologien bei der Herstellung von optischen Systemen sowie von patientenspezifizierten Arzneimitteln genutzt werden und Anwendungen in der Aufklärung von bisher schwer zu erforschenden Biostrukturen in Lebewesen finden, wie z.B. Wechselwirkungen vom Erbgut eines Organismus mit der Umwelt. Aber es gibt wie überall bei neuen Technologien militante Gegner, die befürchten, dass die Nanotechnologie mehr schadet als nutzt. Solche Kritiker sollten die Gesellschaft stets daran erinnern, immer auch mögliche Risiken abzuwägen.

Auf Grund dieser gesellschaftlichen Relevanz sollte das Thema "Nanostrukturen" Einzug in den Unterricht finden. SuS werden tagtäglich mit diesem Thema konfrontiert und müssen sich als mündige Bürger mit ihrem Fachwissen und ihrer im Unterricht erlernten Bewertungskompetenz ein fundiertes Urteil bilden können. Wie es schon Heinrich Faust in Johann Wolfgang von Goethes Tragödie "Faust I" schwerfiel, zwischen dem Makrokosmos, welcher hier das Weltall und die Welt meint, und dem Mikrokosmos (soziale Ordnung) zu unterscheiden, fällt es SuS laut BARKE ET AL. (2015, S.9f.) heute genauso schwer, zwischen makroskopischen Phänomenen und ihren mikroskopischen Ursachen auf Teilchenebene zu unterscheiden. Da bieten die Nanostrukturen einen hervorragenden Anknüpfungspunkt, um die Vorstellungen zu diesen beiden Begriffen zu schärfen, welches ein Ziel dieser Arbeit ist.

In der heutigen Forschung ist es nicht mehr schwierig, selbst kleine Nanostrukturen aufzuklären, indem Elektronenmikroskope, Rastertunnelmikroskope und RKM eingesetzt werden, deren Anschaffung sich aber häufig auf siebenstellige Geldbeträge beläuft und deren Bedienung apparativ zu anspruchsvoll für SuS ist. Eine didaktische Reduzierung der Messmethode steht nun Schulen und Schülerlaboren mit dem RKM AFMone vom Technischen Institut für Technische Aus- und Weiterbildung Dr.-Ing. Paul Christiani GmbH & Co. KG zur Verfügung. Dieses RKM wurde auf das Nötigste reduziert, liefert aber unter vertretbarem Messaufwand gute Bilder von Nanostrukturen und Strukturen im µm-Bereich. Die Arbeitsgruppe der Chemiedidaktik Kassel hat dieses Gerät vor einigen Jahren angeschafft und schon im Rahmen einer Examensarbeit von Frau Janina Bode einige Versuche zur Vermessung der Oberflächenstruktur mit dem AFMone erarbeitet. Problem der aktuellen Forschung zum Thema "Nanostrukturen" ist, dass die Versuchsvorschriften apparativ oder theoretisch von SuS nicht zu bewältigen sind. In dieser Arbeit werden einige interessante Versuche aus der aktuellen Forschung soweit reduziert, dass sie als Schülerversuche geeignet sind. Zusätzlich wird bei jedem Versuch gute Erkenntnisse gewonnen werden.

Der erste Teil dieser Arbeit soll einen ausreichenden Überblick über die Welt der Nanostrukturen und deren Eigenschaften geben und gleichzeitig die Methode der RKM erläutern. Daran schließt sich eine didaktische Betrachtung des Themas für Schulversuche an und es wird analysiert, welche Bundesländer das Themenfeld "Nanostrukturen" schon in ihr KC oder ihren LP aufgenommen haben. Der Hauptteil beschäftigt sich mit den konkreten Versuchen und ihrer Einsatzmöglichkeit in der Schule. Abschließend wird ein Resümee gezogen und ein Ausblick in die Zukunft vorgenommen.

2. Grundlagen zu Nanostrukturen und der Rasterkraftmikroskopie

Mit Nanostrukturen werden häufig sehr kleine Strukturen bezeichnet, deren Dimension sich meist tatsächlich oberhalb des Nanobereiches befindet. Die Vorsilbe "Nano" leitet sich aus dem griechischen Wort "nānos" ab, was übersetzt "Zwerg" bedeutet (KUNKEL-RAZUM 2017, S. 680). In der Wissenschaft bezeichnet das Präfix "Nano" den 10⁻⁹ten-Teil einer Einheit. So ist z.B. 1 nm = 10^{-9} m. Diese sehr kleine Größe erschließt sich häufig erst, wenn sie in einem Größenvergleich gesehen wird, was in Abbildung 1 zu sehen ist, wobei die riesige Erdkugel zu einer Orange geschrumpft wird. Danach wird die Orange nochmals gleich stark geschrumpft, sodass die Ebene der Moleküle, zum Beispiel des C₆₀-Moleküls, erreicht wird, der kleinsten atomaren Kohlenstoff-"Kugel".



Abbildung 1: Größenvergleich zur Nanowelt (http://www.webliner.ch/nano/modul1/m_b1.html, abgerufen am 22.06.2019)

Ein sehr gutes interaktives Tool dazu bietet das GENETIC SCIENCE LEARNING CENTER (2019), welches auf seiner Website kostenlos abgerufen werden kann und sehr anschaulich verschiedene Beispiele für Strukturen vom Pikometer- bis zum Meterbereich aufzeigt.

Nanostrukturierte Teilchen weisen sehr häufig unterschiedliche Eigenschaften im Vergleich zu denselben Teilchen auf, die nicht nanostrukturiert sind. Das beruht zum einen darauf, dass die Oberfläche im Verhältnis zum Volumen bei kleineren Teilchen viel größer ist als bei größeren, und zum anderen auf dem Welle-Teilchen-Dualismus von Elementarteilchen, wie z.B. den Elektronen als Fermion und Lepton, und viel wichtiger noch, den Photonen als Eichbosonen. Wechselwirken Photonen mit Materie meist als Teilchen, so wechselwirken sie mit Nanostrukturen meist als elektromagnetische Welle. Somit sind Beschreibungen mit Hilfe der klassischen Newtonschen Mechanik oft nicht genügend und das System muss quantenmechanisch betrachtet werden, da es zu Veränderungen hinsichtlich physikalischer (elektrisch, magnetisch und optisch) und chemischer Eigenschaften kommen kann. Damit sind nicht mehr die Maxwell-Gleichungen, sondern die Schrödinger-Gleichung, bei Berechnungen heranzuziehen (TIPLER & MOSCA 2012, S.1324ff.).

Im Rahmen der Nanotechnologie versuchen die Wissenschaft und die Technik, Nanostrukturen gezielt zu manipulieren bzw. zu produzieren, wobei nach GANTEFÖR (2013, S.7ff.) zwischen zwei grundlegenden Verfahren unterschieden werden muss. Das erste wird Bottom-up-Verfahren genannt, wo teils aus einzelnen Atomen und Molekülen größere Strukturen entstehen. Als zweites Verfahren wird das Bottom-down-Verfahren angewandt, bei dem größere Strukturen durch chemische, biologische oder physikalische Verfahren verkleinert werden. Auf Grund der besseren Handhabung von größeren Strukturen wird zurzeit meistens noch das Bottom-up-Verfahren genutzt.

Als die ersten Strukturen im Nanometerbereich theoretisch vorhergesagt wurden, sahen sich Forschende mit dem Problem konfrontiert, dass alle zu der Zeit verfügbaren Mikroskope diese Strukturen nicht sichtbar machen konnten. Anfang der achtziger Jahre des zwanzigsten Jahrhunderts kam es dann zur Entwicklung erster Rastersondenmikroskope, wie dem Rastertunnelmikroskop oder dem Rasternahfeldmikroskop, welche alle eine Messsonde haben, die die Oberfläche des zu vermessenden Werkstückes abtastet, indem sie mit ihr in Wechselwirkung tritt, welche dann mit einer Messeinheit registriert werden kann. Im Zuge dieser Entwicklungen kam es dann im Jahr 1985 zur Entwicklung des ersten RKMs, dessen Herzstück ein sehr dünnes Federblech ist, an dessen Ende sich eine dünne Messspitze mit einer Spitzenbreite von etwa 500 nm befindet (ATKINS & DE PAULA 2006, S.331). Dieses Federblech samt Messspitze wird Cantilever genannt, hat eine definierte Federkonstante und ist exemplarisch in Abbildung 2 zu sehen.



Abbildung 2: Cantilever eines RKMs (https://de.wikipedia.org/wiki/Rasterkraftmikroskop#/media/Datei:AFM_(used)_cantilever_in_Scanning_Electron_Microscope,_magnification_1000x.GIF, abgerufen am 23.06.2019)

Wird der Cantilever nah genug an die zu vermessende Probe herangefahren, kommt es zu Wechselwirkungen zwischen der Cantileverspitze und den Teilchen in der Probe. Diese Kräfte treten meist in Form von Van-der-Waals-Kräften auf und lenken die Cantileverspitze entweder durch Anziehung in Richtung der Probe, oder durch Abstoßung von der Probe weg (BINNIG 1986, S.930). Diese Bewegungen können mit einem Laser registriert werden, der in einem definierten Winkel auf den Cantilever trifft und von diesem in Richtung einer Photodiode reflektiert wird. Bei Bewegung des Cantilevers ändert sich der Reflexionswinkel zur Photodiode, was mit ihr gemessen werden kann. Wird nun der Probentisch in x- und y-Richtung bewegt, kann eine definierte Oberfläche abgerastert werden, während in z-Richtung die Auslenkung des Cantilevers stattfindet und sie somit die Messrichtung ist. In Abbildung 3 ist das grundlegende Messprinzip der RKM zu sehen.



Abbildung 3: Messprinzip der RKM (https://physik.uni-greifswald.de/ag-helm/methoden/afm-rasterkraftmikroskop/, abgerufen am 23.06.2019)

Bei der Messung können nun drei Messmodi verwendet werden, nämlich der Kontakt-, der Nicht-Kontakt- und der Intermittentmodus, wobei an dieser Stelle nur der Kontaktmodus genauer betrachtet werden soll, weil er bei den Messungen mit dem AF-Mone verwendet wird (BINNIG 1986, S.931). Dieser ist im Modus mit konstanter Höhe (constant height mode) und im Modus mit konstanter Kraft auf den Cantilever (constant force mode) möglich, wobei jeweils die namensgebenden Messgrößen konstant gehalten werden. Beide Messmodi sind in Abbildung 4 im direkten Vergleich zu sehen.



Constant-force mode

Constant-height mode

Abbildung 4: Überblick über die Messmodi im Kontaktmodus eines RKMs (https://www.slideshare.net/anamikabanerjee92/semtem-afm, abgerufen am 23.06.2019)

Störungen können bei der Messung durch Vibrationen der Umgebung auftreten, wenn z.B. Trittschall oder laute Geräusche den Cantilever zum Schwingen bringen. Durch thermische Ausdehnungen zwischen Probe und Cantilever können im Verlauf eines Messintervalls Verschiebungen von einigen Nanometern auftreten, was bei Bildern mit hoher Auflösung als Verzerrung sichtbar wird. Besonders bei RKM-Messungen nichtmetallischer Proben können elektrische Ladungen, die von der Spitze aufgesammelt werden, die Messungen verfälschen oder ganz unmöglich machen. Um diese Aufladungen zu vermeiden, sollten Probe und Cantilever auf dem gleichen Massepotential liegen (EMERSON & Cox 1994, S.267).

3. Allgemeine didaktische Überlegungen zum Themenfeld "Nanostrukturen"

Das Thema "Nanostrukturen" ist in der technischen Anwendung schon sehr präsent und auch Universitäten fördern es durch Spezialisierung von Studentinnen und Studenten oder haben eigenständige Studiengänge. Dieser Prozess lief von der Bevölkerung weitgehend unbemerkt ab. Für Beispiele der aktuellen Forschung und der Anwendungsgebiete im Alltag sei an dieser Stelle auf die Einleitung verwiesen. Leider findet sich das Thema entweder gar nicht oder nur sehr spärlich in KC und LP der Bundesländer. So hat eine Sichtung der KC und LP ergeben, dass die Länder Bayern, Brandenburg, Hessen, Mecklenburg-Vorpommern, Rheinlandpfalz, Saarland, Sachsen, Schleswig-Holstein und Thüringen das Wort "Nanostrukturen" nicht erwähnen. Die übrigen Bundesländer nennen den Begriff mindestens einmal im KC oder LP und bezeichnen ihn als Ziel naturwissenschaftlicher Bildung oder als Anwendungsbeispiel in fakultativen Unterrichtsthemen. Hamburg (LP des Landes Hamburg für die gymnasiale OS im Fach Chemie 2009, S.16), Nordrhein-Westfalen (LP des Landes Nordrhein-Westfalen für die gymnasiale OS 2014, S.27) und Sachsen-Anhalt (LP des Landes Sachsen-Anhalt für die Sekundarstufe 2012, S.17) nennen konkrete Themen, die zu dem Themenbereich behandelt werden müssen. Für genauere Angaben sei an dieser Stelle auf die KC und LP der einzelnen Bundesländer mit dem Stand 2019 verwiesen. Im Weiteren soll nur auf das KC für die gymnasiale Oberstufe des Landes Hessen eingegangen werden.

Der Themenbereich "Nanostrukturen" bietet viele Möglichkeiten, die im KC (2016, S15f.) geforderten Basiskonzepte der Chemie zu verdeutlichen, besonders das Stoff-Teilchen-, das Struktur-Eigenschafts- und das Donator-Akzeptor-Konzept. In der vorliegenden Arbeit werden die Themenfelder "Redoxreaktionen", "Kunststoffe", "Farbstoffe", "Komplexchemie" und "Physikalische Methoden der Strukturaufklärung" besonders behandelt.

Es kann in diesem Themenbereich auch zu Fehlvorstellungen von SuS im Bereich Stoffe als Eigenschaftsträger, Aufbau der Materie, Raumvorstellung und der Erhaltung von Materie kommen (BARKE ET AL. 2015, S.9-19). Wichtig ist also, dass Lehrerinnen und Lehrer (LuL) diese Fehlvorstellungen kennen und didaktisch auf sie reagieren können, indem sie z.B. SuS mit ihrer Vorstellung konfrontieren und sie konstruktiv in die fachlich richtige Richtung leiten. Außerdem empfiehlt es sich hier, dass SuS die Versuche selbst durchführen, denn laut Spörhase-EICHMANN (2013, S.31) ist es *"für das Verstehen von* Zusammenhängen [...] förderlich, wenn Lerner sich einen Sachverhalt ausgehend von einem Problem systematisch erschließen".

Werden die folgenden Versuche in der Schule durchgeführt, so müssen LuL sie zwar nicht mehr an die Altersstufe anpassen, sie sollten sich aber über weitere didaktische Reduzierungen für lernschwache Kurse, und somit über Differenzierungsmöglichkeiten, Gedanken machen. Dies ist laut GROPENGIEßER (2016, S.16f.) im naturwissenschaftlichen Unterricht wichtig, um eine optimale Lernumgebung zu schaffen. Außerdem ist stets darauf zu achten, dass das Thema nicht um des Themas willen erarbeitet wird, sondern weil es in den Unterrichtsverlauf passt.

Eine weitere Möglichkeit, SuS das Thema "Nanostrukturen" näherzubringen, war der "Nanotruck" des Bundesministeriums für Bildung und Forschung, welcher gebucht werden konnte und dann direkt zu der gewünschten Schule kam. Leider ist seine Förderung Ende 2015 ausgelaufen und er steht nicht mehr zur Verfügung. Dieser bot in einem umgebauten LKW-Anhänger die Möglichkeit, u.a. spannende Themen zu folgenden Fragen zu behandeln (WELT DER PHYSIK 2008):

- Wie können Nano-Farbstoffe fälschungssichere Scheckkarten ermöglichen?
- Warum dämmen ausgerechnet Nano-Schaumstoffe besonders gut Wärme und störenden Lärm?
- Wie schafft es eine milchfarbene Mischung aus Nanopartikeln und Eiweißen, erfolgreich Krebs zu bekämpfen?.

4. Entwicklung von schülergeeigneten Experimenten zum Themenfeld "Nanostrukturen"

In dem nun folgenden praktischen Teil werden Versuche zum Themenbereich "Nanostrukturen" aus der aktuellen Forschung auf ihre Einsatzmöglichkeiten in der Schule untersucht und gegebenenfalls so modifiziert, dass sie problemlos von SuS ab der Mittelstufe durchgeführt werden können. Einige Versuche sollten auf Grund ihrer komplexen Durchführung und der theoretischen Hintergründe erst ab der Oberstufe durchgeführt werden, wie z.B. die Synthese von nanostrukturiertem Acrylglas. Die Beschränkungen für den Schuleinsatz ergeben sich aus der Stoffliste zur Regel "Unterricht in Schulen mit gefährlichen Stoffen" von der Deutschen-Gesetzlichen-Unfallversicherung, der auch die Entsorgungshinweise entnommen sind (DEUTSCHE-GESETZLICHE-UNFALLVERSICHE-RUNG 2010). Die Sicherheitsdatenblätter (SDS) sind dem Gefahrstoffinformationssystem der Deutschen-Gesetzlichen-Unfallversicherung (GESTIS) entnommen (DEUTSCHE-GE-SETZLICHE-UNFALLVERSICHERUNG 2019). In der folgenden Tabelle 1 sind die durchgeführten Versuche mit ihrer jeweiligen Zielsetzung für den Unterricht und ihrer Nutzbarkeit für Untersuchungen mit dem AFMone aufgelistet. Die Einstufung nach Mittelstufe (MS) und Oberstufe (OS) erfolgt nach den oben genannten Kriterien. Ein Vergleich von AFMone-Bildern unter Verwendung der gekauften Cantilever und den selbst hergestellten Messspitzen aus Kupferdraht zeigte, dass die Strukturen in beiden Bildern gleich gut zu sehen sind, allerdings bei den gekauften Cantilever die Auflösung meist etwas besser ist. Weil die selbsthergestellten Messspitzen aus Kupfer bei ihrer Verwendung von SuS besser zu handhaben sind und besser das Messprinzip verdeutlichen, sind die im Folgenden gezeigten Bilder des AFMones mit selbsthergestellten Messspitzen aus Kupfer aufgenommen.

| Tabelle 1: | Übersicht | über die | Versuche |
|------------|-----------|----------|----------|
|------------|-----------|----------|----------|

| | Versuch | Zielsetzung | Eignung für | Eignung für AFMone | Seite |
|---|---|---|----------------|--------------------------|-------|
| 1 | Präparation selbsthergestellter Messspitzen aus Kupferdraht | Schaffung einer Alternative zu gekauften Cantilevern | MS, OS | + | 11-16 |
| 2 | Thermochromie von Titandioxid | Verdeutlichung des Phäno- mens der Thermochromie bei nanoskalierten Stoffen | MS, OS | - | 16-19 |
| 3 | Herstellung von elektrisch leitfä- higem Transpa- rentglas | Beschichtung eines Objekt- trägers mit einer transparent leitfähigen Schicht | OS | + | 19-24 |
| 4 | Bau einer organi- schen Solarzelle mit Hibiskustee | Bau einer einfachen Solar- zelle mit einem Leitglas aus Versuch 3 unter Verwendung von Farbstoffen aus dem All- tag | MS, OS | + | 24-35 |
| 5 | Darstellung des Lotuseffektes mit einer nanostruk- turierten Kupfer- oberfläche | Herstellung einer hydropho- ben Oberfläche und Untersu- chung ihres Benetzungsver- haltens | MS, OS | + | 35-42 |
| 6 | Herstellung einer nanostrukturier- ten Silicatoberflä- che | Herstellung einer nanoska- lierten Oberfläche und Unter- suchung ihres Benetzungs- verhaltens | OS | + | 43-48 |
| 7 | Maisstärke-Was- ser-Suspension als nicht- newtonsches Flu- ides | Vergleich von nichtnewtonschen Fluiden mit newtonschen Fluiden und deren Bedeutung für den All- tag | MS, OS | - | 49-52 |
| 8 | Eloxieren von Aluminium | Oxidation von Aluminium mittels Elektrolyse und An- schauung der entstandenen Nanostrukturen | MS, OS | + | 52-56 |
| 9 | Synthese von na- nostrukturiertem Acrylglas | Synthese einer Nanosuspen- sion von Acrylglas in Wasser und Untersuchung ihrer opti- schen Eigenschaften | OS | _ | 56-64 |

4.1 Präparation selbsthergestellter Messspitzen aus Kupferdraht (Versuchsanleitung verändert nach POPADIC 2011)

Einführung:

Käuflich zu erwerbende Cantilever sind verhältnismäßig teuer und sehr empfindlich bei ihrem Einsatz zur Vermessung von Oberflächen mit dem AFMone. Eine günstige und anschauliche Alternative ist die Herstellung eigener Messspitzen aus dünnem Kupferdraht unter Verwendung einer speziellen Vorrichtung mit Hilfe von Elektrolyse. Diese Möglichkeit eröffnet den SuS einen Einblick und ersten Kontakt mit der Messmethode der RKM.

Zeitaufwand:

Präparation Kupferdraht: ca. 15-20 Minuten Elektrolyse: ca. 10 Minuten Auf- und Abbau: ca. 10 Minuten

Sicherheitsangaben:

Laborkittel, Schutzbrille



Benötigte Gerätschaften:

• 2 Anpressplatten

Zentimetermaß

- Trägerplatte für Cantilever
- Apparatur zur Herstellung der Messspitze (Galvanisierungsapparat, Gewichtsscheibe und Gefäß für Elektrolyt)

Kabelmaterial (2 Laborkabel, 2 Krokodilklemmen)

- Messschieber
 - Schraubstock
- Schere
- Pinzette
- Sekundenkleber

Labornetzgerät

٠

• 100 ml-Becherglas

Benötigte Chemikalien:

Tabelle 2: Chemikalienliste für Versuch 1

| Chemikalien | H-Sätze | P-Sätze | Gefahren- symbole | Entsorgung | Schul- einsatz | Quelle SDB |
|---|------------------|--------------------------------------|----------------------|------------|-------------------|---------------|
| Kupferdraht ca. 20 µ Durchesser | keine | keine | keine | GE-A | o.E. | GESTIS |
| 5%-Citronen- säurelösung in Wasser (CAS-Nr.: 5949-29-1) | 319 | 280, 305+ 351+338, 337+313 | (!) | GE-A | S4. Klasse | GESTIS |
| Propan-2-on (Aceton) (CAS-Nr.: 67-64-1) | 225, 319, 336 | 210, 240, 305+351+338, 403+233 | | G1 | S4. Klasse | GESTIS |

Durchführung:

Der Kupferdraht wird auf 50 mm gekürzt und möglichst gerade gebogen. Danach wird er zwischen zwei glatte Metallplatten geklemmt, wobei der Draht hier etwa 15 mm an einer Seite aus den Platten herausschauen sollte, damit er noch umgebogen werden kann, was in Abbildung 5 zu sehen ist.



Abbildung 5: Position des Kupferdrahtes zwischen den beiden Anpressplatten

Nachdem die zwei Anpressplatten in einem Schraubstock positioniert und fixiert wurden, wird das mit 15 mm überstehende Ende vorsichtig zu einer Seite bis an die Anpressplatte umgebogen, sodass ein rechter Winkel entsteht. Zusätzlich werden nun die letzten 5 mm des Drahtes mit Hilfe einer Pinzette in Richtung des Drahtes umgebogen, sodass etwa ein 135°-Winkel entsteht. Hierbei muss vorsichtig vorgegangen werden, damit der Draht nicht bricht. Die Form des fertig gebogenen Drahtes ist in Abbildung 6 zu sehen, wobei nun der Draht gepresst werden kann.



Abbildung 6: Kupferdraht während des Pressvorganges mit bereits gebogener Spitze

Der Draht soll so von seinen ursprünglichen 20 μ m auf etwa 100 μ m in die Breite gepresst werden (Abbildung 7), wobei diese Breite vor dem weiteren Schritt mit einem Messschieber geprüft wird.



Abbildung 7: Aufsicht auf den fertig gebogenen Kupferdraht

Danach wird der Draht auf etwa 20 mm nach der rechtwinkeligen Knickstelle eingekürzt und vor dem Aufkleben auf die Trägerplatte durch kurzes Eintauchen in ein 100 ml-Becherglas mit Propan-2-on (Aceton) mit einer Pinzette entfettet. Dann wird auf die Trägerplatte ein kleiner Tropfen Sekundenkleber gegeben und der Kupferdraht mittig so aufgeklebt, dass das gebogene Ende zur selben Richtung absteht wie das gebogene Ende der Trägerplatte, was in Abbildung 8 zu sehen ist.



Abbildung 8: Auf die Trägerplatte aufgeklebter Kupferdraht

Jetzt ist der Kupferdraht bereit für die galvanische Behandlung und wird in die dafür vorgesehene Apparatur eingespannt. Dabei ist die Kathode magnetisch und fixiert so die Trägerplatte. Die Anode bildet ein vergoldeter Kupferdraht, welcher durch den gebogenen Draht hindurch gefädelt wird. In die Glasschale wird 5 %-Citronensäurelösung gegeben und der Ring der Anode in diese eingetaucht, sodass eine Membran aus Citronensäure den Kupferdraht der Kathode umschließt. Zum Schluss wird noch der Gewichtsring an dem gebogenen Ende des Kupferdrahtes eingehängt, sodass die in Abbildung 9 gezeigte Anordnung entsteht. Dabei ist außerdem noch darauf zu achten, dass der Abstand der Membran zum horizontalen Teil des Drahtes 1 mm nicht unterschreitet und 2 mm nicht überschreitet. Nun werden Kathode und Anode an ein Labornetzteil angeschlossen und ein Gleichstrom von etwa 10 V für 3-5 Minuten angelegt.



Abbildung 9: Kupferdraht bereit für die Herstellung der Messspitze

Beobachtung:

Der Kupferdraht lässt sich im Schraubstock nur mit erheblichem Kraftaufwand in Form pressen. Nachdem der auf der Trägerplatte angeklebte Kupferdraht durch die vergoldete Kupferöse der Anode eingefädelt und dieser dann in die Citronensäurelösung eingetaucht ist, ist eine dünne transparente und farblose Membran in der Öse zu sehen. Nachdem die Spannung an den Elektroden angelegt ist, färbt sich diese Membran zunehmend blau bis leicht grün und das Kupfer des Drahtes wird an der Stelle, an der die Membran ihn berührt, zunehmend dünner. Nach etwa 5 Minuten reißt der untere Teil des Drahtes auf Höhe der Membran ab und zurück bleibt der obere Teil, welcher nun eine fast unsichtbare Spitze trägt.

Diskussion:

Das Kupfer wird durch das Pressen im Schraubstock kaltverformt und erhält so seine gewünschte ebene Form. Diese ist notwendig, damit der Laserstrahl des AFMs optimal zur Spaltdiode reflektiert wird, was bei einem runden Querschnitt des Drahtes nicht gegeben wäre. Daher wird der Draht vor dem Aufkleben auf die Trägerplatte entfettet, um eventuelle Fingerabdrücke zu entfernen. Alternativ zum Pressen mit einem Schraubstock könnte der Kupferdraht mit einem Hammer auf einer geeigneten Oberfläche auch kaltgeschmiedet werden. Bei Überprüfung dieser Methode stellte sich aber heraus, dass dabei eine Kaltverfestigung eintritt, welche dafür sorgt, dass es zu einer Erhöhung der Festigkeit und Verringerung der Dehnung bei gleicher Krafteinwirkung im Kupfer kommt. Diese Erhöhung des Elastizitätsmodules ist aber bei der Messung mit dem AFMone nicht gewünscht und zeigte in der Praxis eine gesenkte Empfindlichkeit der Messspitze. Das Phänomen der Kaltverformung ohne Verfestigung bei niedrigem konstantem Kraftaufwand und das Phänomen der Kaltverformung mit Verfestigung des Materials bei hohem schlagartigem Kraftaufwand ist auch bei BARGEL & SCHULZE (2008, S.2ff.) zu finden.

Bei der Elektrolyse kommt es zur Oxidation des elementaren Kupfers des Drahtes an der Kathode und zur Reduktion eines Wasserstoffatoms eines Oxoniumions, welches sich durch Dissoziation der Citronensäure in Wasser gebildet hat.

<u>Oxidation:</u> $Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2e^{-}$

<u>Reduktion:</u> $2 H_3 O^+ + 2 e^- \rightarrow 2 H_2 O + H_2$

<u>Gesamtreaktion:</u> $Cu + 2 H_3 0^+ \rightarrow Cu^{2+} + 2 H_2 0 + H_2$

Nach JANDER ET AL. (2006, S.455ff.) bilden die entstandenen Cu(II)-Ionen mit den Citrationen einen Komplex aus, welcher eine für Kupferkomplexe typische blaue Farbe aufweist. Das so entstehende Kupfer(II)-dicitrat, genauer Dicitrato-Kupfer(II), ist schwer wasserlöslich und fällt so aus der Lösung in der Membran aus und ist verantwortlich für die zunehmende Blaufärbung. Die zusätzliche grüne Färbung deutet auf Kupfer(II)-carbonat hin, welches sich ebenfalls in der Membranfläche bilden kann, wenn sich Kohlendioxid aus der Luft in ihr zu Kohlensäure löst. Kupfer(II)-carbonat ist sogar noch schlechter in Wasser löslich als Kupfer(II)-citrat (JANDER 2006, S.85f.).

Didaktische Überlegungen:

Die Durchführung des vorherigen Versuches macht SuS das Messprinzip der RKM viel verständlicher als mit gekauften Cantilevern, weil sie den grundlegenden Aufbau eines Cantilever selbst gestalten und verstehen. So kann die Reaktion der Elektrolyse samt Betrachtung der Redoxgleichungen z.B. in der E1-Phase im Themenfeld "Redoxreaktionen" (KC 2019, S.27) durchgeführt werden.

Elektrochemische Reaktionen finden die SuS tagtäglich im Alltag vor, z.B. bei Akkumulatoren in Handys, bei der Verbrennung von organischen Substanzen, im Citratzyklus der aeroben Zellatmung von Zellen oder beim Rosten von Eisen. Redoxreaktionen spielen also im Alltag und im Fach Chemie eine bedeutende Rolle und können in diesem Versuch durch eine interessante Anwendung direkt makroskopisch durch die Verdünnung des Kupferdrahtes gesehen werden. Zukünftig wird es immer wichtiger, Redoxreaktion zu verstehen, wenn es um die Speichermöglichkeiten von elektrischer Energie geht, die aus erneuerbaren Ressourcen umgewandelt wurde. Außerdem kann an dieser Stelle auch die Komplexbildung thematisiert werden, denn das entstehende Dicitrato-Kupfer(II) ist eine einfache Komplexverbindung, welche darüber hinaus durch ihren Metall-Ligand-Ladungstransfer eine gut sichtbare Blaufärbung aufweist (Wahlthema in der Q4.3). Die Präparation der Kupfermessspitze kann von SuS ab der 5. Klasse ohne Einschränkung komplett selbstständig durchgeführt werden. Das Fachwissen kann didaktisch soweit reduziert werden, dass keine Redoxgleichungen aufgestellt werden müssen und auch keine Komplexverbindungen zur Sprache kommen. In diesem Fall sollten sich LuL auf das Phänomen der Elektrolyse und den vereinfachten Redoxbegriff der Mittelstufe beschränken.

4.2 Thermochromie von Titandioxid

(Versuchsanleitung verändert nach WAITZ & WILKE 2014, S.5)

Einführung:

Nanostrukturierte Stoffe weisen im Vergleich zum selben Stoff, der nicht nanostrukturiert ist, häufig sehr unterschiedliche Eigenschaften auf. Ein solcher Stoff ist Titandioxid, welcher in vielen Sonnencremes und auch Farben vorhanden ist und dort das Licht reflektieren soll. Außerdem zeigt er das Phänomen der Thermochromie, also die Veränderung seiner Farbe unter Einwirkung von Temperaturänderungen. Bekannt ist dieses Phänomen auch aus dem Alltag, z.B. bei Tassen, die ihre Farbe bei Einfüllung einer warmen Flüssigkeit ändern, und bei sogenannten "Stimmungsringen", die nach dem selben Prinzip funktionieren.

Zeitaufwand:

Auf- und Abbau: ca. 5 Minuten Experiment: ca. 5 Minuten

Sicherheitsangaben:

Laborkittel, Schutzbrille Keine GHS-Gefahrstoffkennzeichnung

Benötigte Gerätschaften:

- Porzellantiegel Tiegelzange
- Gasbrenner Feuerzeug
- Spatel

Benötigte Chemikalien:

 Tabelle 3: Chemikalienliste f
 ür Versuch 2

| Chemikalien | H-Sätze | P-Sätze | Gefahren- symbole | Entsorgung | Schuleinsatz | Quelle SDB |
|--|---------|---------|----------------------|------------|--------------|---------------|
| Nanostruktu- riertes Titan- dioxidpulver (<200 nm) (CAS-Nr. 13463-67-7) | keine | keine | keine | G4 | o.E. | GESTIS |

Durchführung:

Es werden zwei Spatelspitzen Titandioxid in einen Porzellantiegel gegeben und vorsichtig von oben mit dem Gasbrenner erhitzt, welcher auf Vormischflamme (rauschende Flamme) eingestellt ist. Sobald eine Farbänderung zu erkennen ist, wird die Wärmezufuhr gestoppt. Anschließend wird das Pulver weiter beobachtet.

Beobachtung:

Das Titandioxidpulver ist vor dem Erhitzen weiß gefärbt. Während des Erhitzens färbt sich das Pulver gelb und nach Beendigung der Wärmezufuhr färbt es sich nach kurzer Zeit wieder weiß. Beide Zustände sind in Abbildung 10 zu sehen.



Abbildung 10: Titandioxidpulver vor (links) und direkt nach dem Erwärmen (rechts)

Diskussion:

Das weiße Pulver zeigt eine Thermochromie. Titandioxid ist nach RADHAKRISHNAN (1952, S.12f.) auf Grund seiner zwei Sauerstoffatome pro Titanatom ein guter Sauerstoffdonator, wobei dieser Effekt durch die Lockerung des Atomgitters bei Erwärmung verstärkt wird. Werden nun Sauerstoffatome aus diesem Gitter abgegeben, so bleiben Gitterdefekte bzw. Leerstellen zurück, wodurch sich die Wechselwirkung des Atomgitters mit elektromagnetischer Strahlung im sichtbaren Bereich ändert, was die gelbe Farbe erklärt. Kühlt nun das gelbe Pulver unter Einwirkung von Sauerstoff aus der Luft ab, so werden die Leerstellen im Atomgitter wiederbesetzt und das Titandioxid hat folglich seine ursprüngliche weiße Farbe. Abbildung 11 zeigt diesen Vorgang auf Ebene der Atomgitter.



Abbildung 11: Schematische Übersicht über die Bindungsverhältnisse im Titandioxidgitter ohne und mit Gitterdefekt (WAITZ & WILKE 2014, S.5)

Versuche mit unterschiedlichen Einstellungen der Luft- und Gaszufuhr am Gasbrenner zeigten, dass die volle Gaszufuhr in Kombination mit verringerter Luftzufuhr und direktem Kontakt zwischen Pulver und Brennerflamme am besten geeignet ist. Dabei ist darauf zu achten, dass die Flamme nicht mehr rußend ist. Vermutlich wirken sich die reduzierenden Eigenschaften dieser Flamme positiv auf die Abgabe der Sauerstoffatome aus dem Gitter aus, weil in der Flamme ein Mangel an Sauerstoff herrscht.

Es zeigte sich in Versuchen, dass die beschriebenen Effekte auch bei nicht nanostrukturiertem Titandioxidpulver zu beobachten sind, allerdings nicht genauso ausgeprägt wie bei nanostrukturiertem Titandioxidpulver, wobei nanostrukturiert an dieser Stelle eine Partikelgröße von weniger als 200 nm meint.

Didaktische Überlegungen:

Dieser Versuch eignet sich hervorragend, um das Struktur-Eigenschafts-Konzept zu vertiefen, was vom KC (2016, S.16) gefordert wird, denn lediglich die Abgabe von Sauerstoffatomen führt zu einer anderen Farbe. Dabei ist darauf zu achten, dass SuS diesen Prozess als einen chemischen ansehen und nicht einfacherweise annehmen, dass die Veränderung der Farbe des Pulvers einer Eigenschaftsveränderung des Pulvers an sich zuzuschreiben ist (BARKE ET AL. 2015, S.9f.).

Bekannt ist das Phänomen der Thermochromie aus dem Alltag, z.B. bei "Zaubertassen", welche bei Temperaturänderungen ihre Farbe wechseln, oder auch bei

Klebethermometern für Aquarien und Terrarien. Technisch finden solche thermochromen Stoffe häufig Anwendung bei Lacken, welche etwa auf heiße Rohrleitungen hinweisen. In Österreich sind einige Straßen mit thermochromer Farbe in Form von Schneeflocken bestrichen, welche sich blau färben, sobald es unter 0° C sind und somit Glättegefahr besteht. Im Moment finden Forschungsarbeiten statt, die darauf abzielen, mit Hilfe von Thermochromie bessere Sonnenschutzgläser zu entwickeln (z.B. SEEBOTH ET AL. 2000, S.1424).

Im Schuleinsatz kann die Komplexität an die Altersstufe angepasst werden. In der Mittelstufe könnte z. B. das Phänomen der Thermochromie thematisiert werden, wobei lediglich die Summenformel von Titandioxid bekannt sein sollte. Wenn es um die Betrachtung auf Atomgitterebene gehen soll, sollten das Atomgitter bekannt sein und die Bindungsverhältnisse in ihm. Als komplexestes Thema wäre vorstellbar, auf Gitterebene zu betrachten, warum die Gitterdefekte eine Absorption hervorrufen, die das Pulver gelb erscheinen lassen. Hierbei sollten aber einfache Zusammenhänge der Quantenmechanik bekannt sein, wie etwa der harmonische Oszillator, Formen der Atomschwingungen, Wellenlängen von elektromagnetischer Strahlung und deren Zusammenhang zur Energie und das Jablonski-Diagramm für Absorption- und Emissionsprozesse.

4.3 Herstellung von elektrisch leitfähigem Transparentglas

(Versuchsanleitung grundlegend verändert nach SENTHILKUMAR et al. 2010, S.864f.)

Einführung:

Transparente Elektroden und Leitmaterialien erlangen eine immer wichtigere Rolle in der modernen Elektrotechnologie, z.B. bei Displays von Handys oder Fernsehern. Häufig wird für diese Zwecke mit Zinn dotiertes Indiumoxid verwendet, welches neben seiner guten elektrischen Leitfähigkeit eine gute Reflexion von Infrarotstrahlen aufweist und bei der Wärmeabschirmung von Fenstern Verwendung findet. Es wird in der Regel im Hochvakuum, unter Einsatz von Kathodenzerstäubung, auf das Template aufgebracht. Weil diese Methode aber nicht für den Schuleinsatz zu gebrauchen ist, wurde eine deutlich einfachere Präparationsmethode unter der Verwendung von fluordotiertem Zinn(IV)-oxid entwickelt, wobei das entstehende Leitglas eine gute elektrische Leitfähigkeit aufweist.

Zeitaufwand:

Auf- und Abbau: ca. 5 Minuten Beschichtung des Objektträgers: ca. 20 Minuten

Sicherheitsangaben:

Digestorium, Laborkittel, Schutzbrille, Laborhandschuhe

Signalwort: "Gefahr"

Benötigte Gerätschaften:

- Objektträger
- 100 ml-Erlenmeyerkolben
- Pasteurpipette

- Waage
- pH-Papier

Spatel

- 25 ml-Sprühflasche
- GasbrennerFeuerzeug
- Ceranglasplatte mit Metallgestell •
- Multimeter mit Kabelmaterial

Benötigte Chemikalien:

Tabelle 4: Chemikalienliste für Versuch 3

| Chemikalien H-Sätze P-Sätze | | Gefahren- | Entsor- | Schulein- | Quelle | |
|-----------------------------|-----------|------------------|-----------------|-----------|--------|--------|
| | | | symbole | gung | satz | SDB |
| Zinn(II)- | 290, 302, | 304+340, 280, | $ \land \land $ | G4 | S4. | GESTIS |
| chlorid | 332, 314, | 301+330+331, | | | Klasse | |
| (CAS-Nr.: | 317, 335, | 303+361+353, | | | | |
| 10025-69-1) | 373, 412 | 305+351+338, 310 | | | | |
| Ammonium- | 301, 314 | 260, 280, | | G4 | n.k. | GESTIS |
| hydrogendi- | | 301+330+331+310, | | | | |
| fluorid | | 303+361+353, | • • | | | |
| (Cas-Nr.: | | 304+340+310, | | | | |
| 1341-49-7) | | 305+351+338 | | | | |
| Verd. Salz- | 290, 314, | 260, 280, | | GE-A | S4. | GESTIS |
| säure | 335 | 303+361+353, | | | Klasse | |
| (Cas-Nr.: | | 304+340+310, | • • | | | |
| 7647-01-0) | | 305+351+338 | | | | |
| Destilliertes | keine | keine | keine | GE-A | o.E. | |
| Wasser | | | | | | |

Durchführung:

Zunächst wird die Lösung zur Beschichtung des Objektträgers (OT) hergestellt. Dazu werden 2 g Zinn(II)-chlorid und 1 g Ammoniumhydrogendifluorid in 20 ml destilliertem Wasser in einem 100 ml-Erlenmeyerkolben gelöst und durch einige Tropfen verdünnte Salzsäure leicht angesäuert. Diese Lösung wird nun in die Sprühflasche überführt. Nun

wird ein OT auf der Ceranglasplatte positioniert und von unten vorsichtig mit dem Gasbrenner im Digestorium erwärmt. Dann wird der Gasbrenner ausgeschaltet und mit der Sprühflasche die Beschichtungslösung auf den OT aufgesprüht. Dabei ist genügend Abstand zu halten, damit der OT nicht durch den hohen Temperaturunterschied springt. Hierbei ist unbedingt darauf zu achten, dass Laborhandschuhe getragen werden, weil die Edukte giftig sind. Wenn dieser Schritt erfolgreich gelungen ist, wird der OT auf der Ceranglasplatte mit dem Gasbrenner auf voller Leistung für etwa 5 Minuten erwärmt. Nach dem anschließenden Abkühlen wird der OT mit destilliertem Wasser abgespült, getrocknet und eine Widerstandsmessung mit einem Multimeter durchgeführt. Außerdem empfiehlt es sich, die nicht beschichtete Seite des Glases mit einem wasserfesten Stift zu markieren, damit sie zu identifizieren ist.

Beobachtung:

Die hergestellte Lösung zur Beschichtung ist durchsichtig und farblos. Wird der erwärmte OT mit dieser Lösung besprüht, verdampft diese schlagartig und es entsteht ein feiner Sprühnebel. Nach diesem Schritt ist auf dem OT eine dünne weiße Schicht zu sehen, welche praktisch keine elektrische Leitfähigkeit aufweist. Durch das intensive Erwärmen ändert sich ihre Farbe von weiß zu leicht bräunlich. Diese Schicht weist eine gute Leitfähigkeit auf und hat einen elektrischen Widerstand von etwa 90 Ω . In Abbildung 12 sind beide Schichten im direkten Vergleich auf einem OT zu sehen.



Abbildung 12: OT nach der Beschichtung. Innen ist schon die gewünschte Leitschicht entstanden und außen ist abgeschiedenes Zinn(II)-chlorid zu sehen

Diskussion:

Die Beschichtungslösung wird mit verdünnter Salzsäure angesäuert, weil Zinn(II)-Ionen amphoter sind und sich so in alkalischen bis leicht sauren Lösungen Zinn(II)-hydroxychlorid bilden kann (JANDER 2006, S.498f.):

$$SnCl_2 + H_2O \rightarrow Sn(OH)Cl + HCl$$

Das Zinn(II)-hydroxychlorid ist kaum wasserlöslich und fällt aus der Lösung aus. Durch Ansäuern der Lösung kann dieser Vorgang verhindert werden. Durch Luftsauerstoff erfolgt in wässriger Lösung leicht die Oxidation von Zinn(II)-chlorid zu Zinn(IV)-chlorid. Auch hier würde wieder Zinn(IV)-hydroxychlorid aus der Lösung präzipitieren, aber auch hier verhindert der niedrige pH-Wert das Ausfallen des basischen Zinnsalzes:

$$2 \operatorname{SnCl}_2 + \operatorname{O}_2 + 4 \operatorname{HCl} \rightarrow 2 \operatorname{SnCl}_4 + 2 \operatorname{H}_2 \operatorname{O}_4$$

Auf Grund dieser Tatsache sollte die Lösung bei der Verwendung frisch angesetzt werden.

Beim Besprühen des erwärmten OT kommt es zu einer schlagartigen Verdampfung des Wassers aus der Beschichtungslösung, wodurch ein feiner Sprühnebel entsteht, durch den die Lösung gleichmäßig über die Glasoberfläche verteilt wird. Wenn alles Wasser verdampft ist, bleiben Zinn(II)-chlorid und Ammoniumhydrogendifluorid in fester Form als Rückstand übrig. Es zeigt sich an dieser Stelle, dass noch keine Reaktion stattgefunden hat, da sich dieser Rückstand mit Wasser abwaschen lässt. Wenn das Glas in kaltem Zustand mit der Lösung besprüht und dann erhitzt wird, verteilt sich die Lösung nicht gleichmäßig und es bleiben unbeschichtete Stellen zurück.

Durch das anschließende Erhitzen kommt es zu einer Reaktion zwischen den beiden Verbindungen und es entsteht Zinn(IV)-oxid, das mit Fluoratomen dotiert ist. Das Fluoratom fungiert hier als Elektronendonator im Atomgitter und kann, wenn es ein Sauerstoffatom substituiert, ein freies Elektron freisetzen, wodurch die Konzentration freier Elektronen im Gitter und die elektrische Leitfähigkeit erhöht werden (ZHANG 2017, S.39ff.). Zunächst oxidiert das Zinn(II)-chlorid dabei unter Einwirkung von Luftsauerstoff und starker Wärme zu Zinn(IV)-oxid , wobei der Sauerstoff reduziert wird und die Chloridionen ebenfalls oxidiert werden:

$$SnCl_2 + O_2 \rightarrow SnO_2 + Cl_2$$

Zinndioxid ist auf Grund seiner zwei Sauerstoffatome pro Zinnatom ein guter Sauerstoffdonator, wobei dieser Effekt durch die Lockerung des Atomgitters bei Erwärmung verstärkt wird. Werden nun Sauerstoffatome aus diesem Gitter abgegeben, so bleiben Gitterdefekte bzw. Leerstellen zurück, welche durch die vorhandenen Fluoratome aufgefüllt werden, wodurch eine Dotierung des Zinndioxidatomgitters mit Fluoratomen (F:SnO₂) zustande kommt (ZHANG 2017, S.62f.). Nach dem finalen Erhitzen wird mit destilliertem Wasser gewaschen, damit nicht reagierte Edukte abgewaschen werden, denn von den Produkten gehen, im Vergleich zu den Edukten, keine Gesundheitsgefahren aus.

Der elektrische Widerstand des entstandenen Leitglases ist mit etwa 90 Ω niedrig, wobei das käuflich zu erwerbende Leitglas aus zinndotiertem Indiumoxid eine ähnlich gute elektrische Leitfähigkeit wie hochreines Kupfer aufweist. Grundsätzlich wäre der elektrische Widerstand sicherlich noch geringer, wenn die Beschichtungslösung noch feiner auf die Oberfläche hätte aufgebracht werden können. Dabei wäre die leitende Schicht homogener geworden. Möglich wäre hier der Einsatz einer Airbrushpistole, welche die Beschichtungslösung sehr fein auf der Oberfläche des OTs verteilen könnte.

Im Folgenden wurde die entstandene Oberfläche mit dem AFMone vermessen und die Ergebnisse der Messung sind in Abbildung 13 zu sehen.



Abbildung 13: Messung eines 40x40 µm großen Ausschnitts mit dem AFMone des OTs mit Leitbeschichtung

Es zeigt sich, dass die Oberfläche sehr unregelmäßig ist und keine definierten Strukturen aufweist. Das Höhenniveau der Oberfläche ist auf dem gesamten Messausschnitt etwa gleich, wobei es in Richtung der y-Achse leicht ansteigt. Regelmäßige Strukturen werden bei dieser Messung nicht erwartet, da keine Strukturen im Nanometerbereich entstanden sind.

Didaktische Überlegungen:

Dieser Versuch eignet sich exemplarisch, um SuS mit dem Thema der transparenten elektrischen Leiter bekannt zu machen. Im Alltag werden Geräte genutzt, wie z.B. Handys mit Displays oder Fernseher, welche alle auf transparente Leitoberflächen angewiesen sind. Aus dem regulären Chemieunterricht kennen viele der SuS nur Metalle oder Graphit als elektrisch leitende Materialien, sodass diese weitere Form bestimmt interessant erarbeitet werden kann. Zukünftig werden solche Materialien noch mehr an Bedeutung gewinnen, denn sie machen unter anderem transparente Solarzellen möglich, die auf Fenster geklebt werden können. Sie können aber auch Funkwellen abschirmen, wie SENT-HILKUMAR et al. (2010, S.868) herausgefunden haben. Im KC (2016, S.27) lässt sich das Thema in der E1-Phase im Themenfeld "Redoxreaktionen" verorten, weil der Beschichtungsvorgang eine Redoxreaktion enthält. Sollte der physikalische Zusammenhang zwischen Dotierung mit Fluor und der elektrischen Leitfähigkeit komplett aufgezeigt werden, sollten die SuS Vorwissen zum Thema "Atomgitter und freie Elektronen" haben und diese mit einem Metallgitter vergleichen können. Weil nach BARKE ET AL. (2015, S.20) das räumliche Vorstellungsvermögen von SuS in der 11. und 12. Jahrgangsstufe mit am höchsten ist, bietet sich diese Betrachtung an dieser Stelle an.

Auf Grund der Gesundheitsgefahr, welche vom Ammoniumhydrogendifluorid ausgeht, sollte der Versuch frühstens in der Oberstufe unter der Aufsicht einer Lehrperson erfolgen oder direkt als Demonstrationsexperiment gezeigt werden, weil das Ammoniumhydrogendifluorid keine Klassifizierung für den Schuleinsatz hat. Alternativ kann fertig beschichtetes Leitglas auch käuflich erworben werden, wenn auf die Herstellung nicht direkt eingegangen werden soll.

4.4 Bau einer organischen Solarzelle mit Hibiskustee

(Versuchsanleitung verändert nach FROMME 2004, S.2f.)

Einführung:

Erneuerbare Energien gewinnen immer mehr an Bedeutung, nicht zuletzt wegen der immer weniger gewollten Verbrennung von fossilen Brennstoffen, die die Umwelt schädigen können. Deshalb sollte es im Vordergrund stehen, erneuerbare Energien zu fördern und vor allem bezahlbar zu machen. Bei der Herstellung von konventionellen Solarzellen wird begrenzt zur Verfügung stehendes Silizium verwendet. Hier stellt sich die Frage, wie es Pflanzen schaffen, aus erneuerbaren Rohstoffen die immense Energie der Sonne umzuwandeln und für sich nutzbar zu machen. Diese Frage stellte sich der Chemieprofessor Michael Grätzel, der im Jahre 1991 die so genannte "Grätzel-Zelle" entwickelte. Diese basiert auf dem Prinzip der schon lange bekannten Farbstoffsolarzellen. Wichtigster Unterschied ist die Verwendung einer dünnen Schicht aus Titandioxid, die eine mesoporöse Schicht bildet und die Effektivität der farbstoffsensibilisierten Solarzelle enorm erhöht. Mit dem durchgeführten Versuch sollen farbstoffsensibilisierte Solarzellen aus Hibiskustee, Traubensaft und Heidelbeersaft genauer betrachtet werden.

Zeitaufwand:

Auf- und Abbau: ca. 10 Minuten

Beschichtung des Objektträgers: ca. 60 Minuten und 24 Stunden Farbstoffabsorption

Zusammenbau der organischen Solarzelle: ca. 15 Minuten

Messung der elektrischen Kenngrößen: ca. 20 Minuten

Sicherheitsangaben:

Digestorium, Laborkittel, Schutzbrille, Laborhandschuhe



Benötigte Gerätschaften:

- 2 Leitglas OT
- Graphitstift
- pH-Papier
- Glasstab
- Waage
- Ceranglasplatte mit Metallgestell
- Multimeter mit Krokodilklemmen
- 250 ml-Becherglas
- 150 W-Lampe

- Kleiner Porzellanmörser mit Pistill
- Pasteurpipette
- Klebeband
- Spatel
- Gasbrenner
- Feuerzeug
- 100 ml-Erlenmeyerkolben
- 50 ml-Tropfflasche
- Stativmaterial

Benötigte Chemikalien:

Tabelle 5: Chemikalienliste für Versuch 4

| Chemikalien | H-Sätze | P-Sätze | Gefahren- symbole | Entsor- gung | Schulein- satz | Quelle SDB |
|--|---|--------------------------------------|----------------------|-----------------|-------------------|---------------|
| Nanostrukturier- tes Titandioxid- pulver (<200 nm) (CAS-Nr. 13463-67-7) | keine | keine | keine | G4 | o.E. | GESTIS |
| Verdünnte Salpetersäure (CAS-Nr. 7697-37-2) | 272, 290, 314, 330 | 221, 280, 301+330+331 | | GE-A | S4. Klasse | GESTIS |
| Hibiskustee | keine | keine | keine | GE-A | o.E. | |
| Traubensaft | keine | keine | keine | GE-A | o.E. | |
| Heidelbeersaft | keine | keine | keine | GE-A | o.E. | |
| Destilliertes Wesser | keine | keine | keine | GE-A | o.E. | |
| Ethanol (CAS-Nr. 64-17-5) | 225, 319 | 210, 240, 305+351+338, 403+233 | | G1 | S4. Klasse | GESTIS |
| Kaliumiodid (CAS-Nr. 7681-11-0) | 372 | 314 | | GE-A | o.E. | GESTIS |
| Iod (CAS-Nr. 7553-56-2) | 312+332, 315, 319, 335, 372, 400 | 273, 302+352, 305+351+338, 314 | | V-HAL | S4. Klasse | GESTIS |
| Ethan-1,2-diol (Ethylenglycol) (CAS-Nr. 107-21-1) | 302, 373 | 301+312+330 | | G1 | S4. Klasse | GESTIS |

Durchführung:

Zur Herstellung der Kathode wird ein OT mit Leitbeschichtung aus dem Versuch "Herstellung von elektrisch leitfähigem Transparentglas" mit einem weichen Graphitstift angemalt, sodass auf dem kompletten OT eine Graphitschicht zu sehen ist. Es empfiehlt sich, die nicht beschichtete Seite des Glases mit einem wasserfesten Stift zu markieren, damit sie zu identifizieren ist.

Für die Anode wird direkt in der Mörserschale eine homogene Paste aus 1 g nanostrukturiertem Titandioxidpulver und etwa 1,50 ml Salpetersäure mit der Konzentration von 0,1 mol/l hergestellt. Mit pH-Papier wird dabei der pH-Wert geprüft und auf etwa 3 bis 4 eingestellt, indem die Salpetersäure tropfenweise hinzugegeben wird. Dann wird die leitende Seite des OTs auf den beiden langen und einer kurzen Seite auf einer Breite von etwa 2-3 mm mit Klebeband abgeklebt. Auf der verbleibenden kurzen Seite wird ein Streifen von etwa 1 cm abgeklebt, denn hier soll später die Spannung gemessen werden.
Das Klebeband wird gleichzeitig dazu verwendet, um den OT auf der Laborbank zu fixieren, was in Abbildung 14 zu sehen ist.



Abbildung 14: Zur Beschichtung mit Titandioxidmasse fixierter OT

Nun kann mit der Auftragung der vorbereiteten Titandioxidmasse auf die etwa 2,0 cm breite und 6,0 cm lange Fläche des OTs begonnen werden. Ein paar Tropfen der Masse werden mit Hilfe einer Pipette auf eine der abgeklebten Seiten gegeben und anschließend mithilfe eines Glasstabs durch leichten Druck und gleichzeitigen Zug nach unten auf der Fläche gleichmäßig verteilt, sodass ein homogener Film entsteht. Wegen der verdünnten Salpetersäure sind Laborhandschuhe zu tragen. Nach dem Trocknen des Films kann das Klebeband entfernt werden. Danach wird der OT mit der beschichteten Seite nach oben auf die im Ständer befindliche Ceranglasplatte gelegt und für 30 Minuten mit voller Gasbrennerleitung erwärmt. Nach dieser Zeit wird der Gasbrenner ausgeschaltet, damit der OT langsam auf Raumtemperatur herunterkühlt und nicht reißt. Die mit Graphit beschichtete Platte wird für 10 Minuten genauso erwärmt.

Nach dem Abkühlen wird der OT mit der Titandioxidschicht in noch warmen Hibiskustee getaucht, der aus drei Teebeuteln Hibiskustee in 250 ml heißem Wasser hergestellt ist, und darin für ca. 24 Stunden an einem dunklen Ort aufbewahrt, wodurch der Titandioxidfilm die Farbstoffmoleküle des Tees adsorbiert. Beide OT werden nach dieser Zeit mit destilliertem Wasser abgespült, für zwei Minuten in Ethanol getaucht und luftgetrocknet. Bei den OT mit Trauben- und Heidelbeersaft wird analog vorgegangen.

Nun wird die Elektrolytlösung aus 2,075 g Kaliumiodid und 0,320 g Iod in 25 ml wasserfreiem Ethan-1,2-diol (Ethylenglykol) im Digestorium hergestellt. Dazu wird das Ethan-1,2-diol in einen 100 ml-Erlenmeyerkolben gegeben, zunächst das Kaliumiodid in ihm gelöst und im Anschluss das Iod. Die Lösung wird dann in eine 50 ml-Tropfflasche überführt.

Der mit Graphit beschichtete OT wird so auf die Titandioxidelektrode aufgebracht, dass die breiten unbeschichteten Bereiche an jeder Seite überstehen. Anschließend werden die beiden OT an den Rändern mit Klebeband zusammengeklebt. Nun muss nur noch mit Hilfe der Tropfflasche Elektrolytlösung auf einen Glasrand gegeben werden. Durch die Kapillarwirkung verteilt sich diese gleichmäßig im Zwischenraum der beiden OT. Anschließend werden die Kontakte des Multimeters zur Messung des Stroms und der Spannung an die freien Glasränder der beiden Elektroden angelegt, und die fertige Solarzelle in einem Stativ befestigt, wie in Abbildung 15 zu sehen. Dabei wird der negative Eingang des Multimeters an die Glasplatte mit Titandioxidschicht und der positive Eingang an die Gegenelektroden mit Graphitbeschichtung angebracht. Die Solarzelle ist nun einsatzbereit und kann bestrahlt werden.



Abbildung 15: Fertig präparierte Solarzelle während der Versuchsdurchführung

Beobachtung und Auswertung:

Die Titandioxidpaste hat nach Zugabe von 1,50 ml Salpetersäure den gewünschten pH-Wert erreicht und ist nach dem Mörsern homogen und ohne Pulverklumpen, weshalb sie sich gut auf dem OT auswalzen lässt. Die Paste trocknet an der Luft relativ schnell und verändert ihre Farbe in diesem und allen folgenden Schritten nicht und bleibt weiß. Sie lässt sich vor dem Erwärmen mit dem Gasbrenner einfach mit Wasser vom OT abwaschen und ist nach dem Erhitzen dauerhaft auf ihm fixiert. Beim Eintauchen in Hibiskustee färbt sich die Titandioxidschicht leicht violett. Diese Färbung bleibt auch beim anschließenden Waschen erhalten und ist in Abbildung 16 zu sehen.



Abbildung 16: Titandioxidbeschichteter Leitglas-OT. Links nach Eintauchen in Hibiskustee und rechts vor dem Eintauchen

Die OT, welche mit Heidelbeer- und Traubensaft eingefärbt werden, sehen fast identisch aus. Während der Bestrahlung ist kein Verdampfen der Elektrolytlösung festzustellen. Nachdem die organischen Solarzellen präpariert wurden, lässt sich bei Bestrahlung mit der Lampe bei allen drei ein Photostrom *I* messen. Die maximale Spannung *U* wird erst nach jeweils ca. 3 Minuten erreicht. Das Produkt aus Spannung und Strom ergibt die elektrische Leistung P_e der Solarzelle (TIPLER & MOSCA 2012, S.886f.):

$$P_e = U \cdot I \tag{1}$$

Dementsprechend berechnet sich der Größtfehler der Leistung δP_e , indem die Formel (1) partiell nach Spannung und Stromstärke abgeleitet wird und mit dem jeweiligen Fehler $\delta U = 0,01$ mV oder $\delta I = 0,01$ mA multipliziert wird:

$$\delta P_e = \left| \frac{\partial P_e}{\partial U} \cdot \delta U \right| + \left| \frac{\partial P_e}{\partial I} \cdot \delta I \right| = |I \cdot \delta U| + |U \cdot \delta I|$$
⁽²⁾

Die Strahlungsleistung der Lampe P_s beträgt 150 W und wird direkt vor der Lampe (etwa 1 cm) mit 100 % angenommen. Weil die Leistungsangabe der Lampe vom Hersteller stammt, wird sie als fehlerfrei angesehen. Mit Hilfe der Strahlungsleistung der Lampe P_s , dem Abstand direkt vor der Lampe r_0 und dem Abstand des OTs von der Lampe bei der entsprechenden Messung r_1 lässt sich nun näherungsweise die theoretische elektrische Leistung $P_{e,theo}$ berechnen (TIPLER & MOSCA 2012, S.342f.):

$$P_{\rm e,theo} = P_s \cdot \left(\frac{r_0}{r_1}\right)^2 \tag{3}$$

Analog zu oben ergibt sich der Größtfehler der theoretischen elektrischen Leistung $\delta P_{e,theo}$, wobei der Fehler der Strecken auf 1 mm geschätzt wird und der Fehler für die Strahlungsleistung der Lampe δP_s auf Grund der Herstellerangabe als fehlerfrei angenommen wird.

$$\delta P_{\text{e,theo}} = \left| \frac{\partial P_{\text{e,theo}}}{\partial P_s} \cdot \delta P_s \right| + \left| \frac{\partial P_{\text{e,theo}}}{\partial r_0} \cdot \delta r_0 \right| + \left| \frac{\partial P_{\text{e,theo}}}{\partial r_1} \cdot \delta r_1 \right|$$

$$= \left| \left(\frac{r_0}{r_1} \right)^2 \cdot \delta P_s \right| + \left| 2 P_s \cdot \frac{r_0}{r_1^2} \cdot \delta r_0 \right| + \left| - 2 P_s \cdot \frac{r_0^2}{r_1^3} \cdot \delta r_1 \right|$$
(4)

Nun kann noch der Wirkungsgrad berechnet werden, indem die elektrische Leistung P_e durch die theoretische elektrische Leistung $P_{e,theo}$ geteilt wird (TIPLER & MOSCA 2012, S.739):

$$\eta = \frac{P_{\rm e,theo}}{P_e} \tag{5}$$

Für seinen Fehler $\delta\eta$ ergibt sich:

$$\delta\eta = \left|\frac{\partial\eta}{\partial P_{\rm e,theo}} \cdot \delta P_{\rm e,theo}\right| + \left|\frac{\partial\eta}{\partial P_e} \cdot \delta P_e\right| = \left|\frac{1}{P_e} \cdot \delta P_{\rm e,theo}\right| + \left|-\frac{P_{\rm e,theo}}{P_e^2} \cdot \delta P_e\right| \tag{6}$$

Die Ergebnisse aller Rechnungen sind übersichtsartig in der Tabelle 6 zusammengefasst.

Hibiskustee U P_e δP_e $\delta P_{\rm e,theo}$ P_{e,theo} r_1 *I* [mA] η [%] δη [%] [mV][µW] [cm] [µW] [µW] [µW] 5 150 0,31 46,50 1,50 6000000 14,40 2,51E-05 417124 0,20 1,05 1,58E-04 159039 15 105 21,00 666667 1,42 30 90 0,12 10,80 0,90 166667 0,34 5,41E-04 128775 45 74074 79 0,04 3,16 0,79 0,15 1,07E-03 586331 Traubensaft $\delta P_{\rm e,theo}$ U P_e δP_{ρ} r_1 P_{e,theo} *I* [mA] $\delta\eta$ [%] η [%] [cm] [mV][µW] [µW] [µW] [µW] 5 121 0,29 35,09 1,21 6000000 14,40 2,02E-05 591071 15 0,15 1,67E-04 267303 111 16,65 1,11 666667 1,42 30 75 9.00 0,75 0.34 4,51E-04 154572 0,12 166667 45 52 0,02 0,52 74074 0,15 7,02E-04 3562638 1,04 Heidelbeersaft U δP_{ρ} $\delta P_{\rm e.theo}$ P_e P_{e,theo} r_1 *I* [mA] η [%] δη [%] [µW] [cm] [mV][µW] [µW] [µW] 2,92E-05 5 175 0,35 61,25 1,75 6000000 14,40 280467 15 152 0,29 44,08 1,52 1,42 2,28E-04 52255 666667 30 129 0,17 21,93 1,29 0,34 7,75E-04 44766 166667 45 99 0,09 8,91 0,99 74074 0,15 1,34E-03 92459

Tabelle 6: Übersicht der Kenndaten der drei unterschiedlichen Solarzellen

Diskussion:

Als Elektrode kommt in diesem Versuch das Leitglas aus dem Versuch "Herstellung von elektrisch leitfähigem Transparentglas" zum Einsatz, welches mit fluordotiertem Zinnoxid beschichtet ist. Dieses weist im Vergleich zu Indium-Zinnoxid eine höhere Temperaturstabilität auf, was wichtig ist, denn die Solarzelle erwärmt sich durch die Bestrahlung beträchtlich (SENTHILKUMAR et al. 2010, S.867). Die Titandioxidpaste wird nach ihrem Auftragen durch die hohe Temperatur beim Erhitzen gesintert, wobei ihre Oberflächenstruktur verfestigt, aber nicht zerstört wird, weil das Titandioxid dabei nicht schmilzt. Das Kaliumiodid bildet durch Anwesenheit von elementarem Iod Polyiodidionen aus, was auch an dieser Stelle die Löslichkeit des Iodes in Ethan-1,2-diol erklärt:

$$2 I_2 + I^- \leftrightarrow I_2 + I_3^- \leftrightarrow I_5^-$$

Die Titandioxidschicht der Halbleiterphotoelektrode vergrößert durch ihre kolloidalen Eigenschaften die Oberfläche und kann dadurch eine wesentlich höhere Anzahl an Farbstoffmolekülen binden. Die Gegenelektrode besteht aus graphitbeschichtetem Glas, welches lediglich eine Katalysefunktion hat. Bei einer Beschichtung aus Platin wären die Katalyseeigenschaften der Oberfläche noch besser. Zwischen den beiden beschichteten OT befindet sich Kaliumiodid, das als Redox-Elektrolyt fungiert und in oxidierter Form aus Triiodidionen und in reduzierter Form aus Iodidionen besteht. Als zusätzlicher Katalysator für die ablaufenden Redoxreaktionen im Elektrolyten dient die Gegenelektrode. Die beiden Elektroden sind über elektrische Kontakte miteinander verbunden (ZEPP 2017, S.24ff).

Der OT mit der Titandioxidschicht fungiert in der Farbstoffsolarzelle als Photoanode, die die einstrahlenden Photonen mit Hilfe des auf ihr aufgetragenen Farbstoffes absorbiert, wodurch der Farbstoff angeregt wird. Dabei wird ein Elektron aus dem Grundzustand (HOMO = Höchstes besetztes Energieniveau) in einen energiereicheren, angeregten Zustand (LOMO = Niedrigstes unbesetztes Energieniveau) übergehen. Der in diesem Versuch verwendete Delphinidinfarbstoff aus Hibiskus verursacht dabei einen Metall-Ligand-Ladungstransfer. Es folgt die Übertragung eines Elektrons vom angeregten Farbstoff in das Leitungsband des Halbleiters, wobei der Farbstoff oxidiert wird. Der Farbstoff stellt die Donator-, das Leitungsband des Halbleiters die Akzeptorkomponente dar. Die im Elektrolyten vorhandenen Triiodidionen werden zu elementarem Iod oxidiert. Die dabei freiwerdenden Elektronen werden dann vom Farbstoff wieder aufgenommen, sodass dieser in den Grundzustand übergehen kann (Reduktion). Es kommt zu einem Ladungstransport und damit zum elektrischen Strom, indem die Elektronen des Titandioxids über die Elektrode in einen externen Stromkreis gelangen. Der Elektrolyt, ein System aus Iodid/Triiodid, schließt den Stromkreis, indem ihm über den geschlossenen Stromkreislauf Elektronen zugeführt werden. Es kommt zur Reduktion der oxidierten Form des Redoxpaares am Katalysator, wodurch das Elektronenloch im Grundzustand des Farbstoffs wieder geschlossen wird (ZEPP 2017, S.24ff).

Im Folgenden sind alle ablaufenden Reaktionen noch einmal schematisch dargestellt und in Abbildung 17 übersichtsartig zu sehen:

| Farbstoffanregung: | Farbstoff + Licht \rightarrow Farbstoff* |
|--------------------------|--|
| Elektroneninjektion: | Farbstoff* + TiO ₂ \rightarrow e ⁻ (TiO ₂) + oxidierter Farbstoff |
| Farbstoffregenerierung: | oxidierter Farbstoff + $3/2 \text{ I}^- \rightarrow \text{Farbstoff} + \frac{1}{2} \text{ I}_3^-$ |
| Regenerierung von Iodid: | $\frac{1}{2}$ I ₃ ⁻ + e ⁻ (Gegenelektrode) $\rightarrow 3/2$ I ⁻ |



Abbildung 17: Funktionsweise einer farbstoffsensibilisierten Solarzelle (STANGL 1999, S.5)

In erster Näherung lässt sich die Zellspannung als Differenz der Quasi-Fermi-Energie der Leitungsbandelektronen $(E_{\text{Fermi,LB}}^{\text{El}})$ und der Redoxenergie des Elektrolyten $(E_{\text{Redox}}^{\text{El}})$ beschreiben. Dabei ist es wichtig zu berücksichtigen, dass es sich beim Redoxelektrolyten um eine flüssige Phase und bei der Photoelektrode um ein festes Medium handelt (STANGL 1999, S.5f.).

Als Farbstoffe können, wie im Rahmen der vorliegenden Arbeit, Anthocyankomplexe aus Lebensmitteln verwendet werden oder auch Übergangsmetallkomplexe, wie Rutheniumkomplexe (z.B. [Ru(4,4'-Dicarboxy-2,2'-bipyridin)₂(NCS)₂]). Für den effizienten Betrieb der Zelle ist zwingend erforderlich, dass der Farbstoff eine hohe Absorption im sichtbaren Bereich des Lichts aufweist. Diese gute Absorptionsfähigkeit ist auf die Metall-Ligand–Ladungstransfer-Übergänge zurückzuführen. Ohne diesen Farbstoff wäre die Solarzelle sehr ineffizient, da die Titandioxidschicht lediglich eine Bandlücke von ca. 3 eV aufweist. Der Farbstoff aus Hibiskus liegt im Versuch als Delphinidin-Eisen-Komplex vor, welcher in Abbildung 18 zu sehen ist. In dem verwendeten Heidelbeer- und Traubensaft ist Cyanidin als Farbstoff enthalten.



Abbildung 18: Dephinidin-Eisen-Komplex aus Hibiskus

Die genaueren Betrachtungen der umgewandelten Strahlungsenergie in eine Photospannung und einen Photostrom durch die Farbstoffsolarzelle zeigen einen sehr geringen Wirkungsgrad auf, wobei keine großen Unterschiede in den Wirkungsgraden bei Verwendungen der unterschiedlichen Farbstoffe auszumachen sind. Auffällig ist hier der um viele Potenzen größere Fehler des Wirkungsgrades, der zustande kommt, weil theoretische und tatsächliche Leistung der Solarzellen so unterschiedlich groß sind. Wenn hier bei den Berechnungen nicht nur grobe Abschätzungen vorgenommen werden sollen, muss eine andere Rechnung durchgeführt werden. Dabei bleiben die Teile für die tatsächliche Leistung und den Wirkungsgrad identisch. Für die theoretische Leistung muss angenommen werden, dass die Lampe in einem angeschnittenen Kegel mit bekanntem Winkel abstrahlt. Dabei stellt die abgeschnittene Kegelspitze die Lampe mit einer definierten Abstrahlfläche dar. Die Höhe des Kegels bildet den Abstand der Solarzelle zur Lampe. Die Solarzelle befindet sich dann auf einer Ebene mit der Grundseite des Kegels, wobei sie der Einfachheit halber ihren Mittelpunkt im Mittelpunkt des Lichtkegels hat. Weil die am Rand der Solarzelle auftreffenden Strahlen auf Grund der Abstrahlung in Kegelform und der Tatsache, dass kein Vakuum vorliegt, eine weitere Strecke von der Lampe bis zur Oberfläche der Solarzelle zurücklegen, sind sie energieärmer als jene, die weiter am Mittelpunkt die Oberfläche treffen. Deshalb liegt ein Energiegradient auf der Oberfläche der Solarzelle vor, der nicht homogen ist, weil die Solarzelle eine eckige Form hat. Deshalb muss mit der bekannten Formel (3) über die aktive Fläche der Solarzelle integriert werden und dabei der Energiegradient berücksichtigt werden, der durch die unterschiedliche Strahlungsleistung zustande kommt. Außerdem empfiehlt sich dazu die Transformation von kartesischen Koordinaten in Kugelkoordinaten.

Im Folgenden wurde die entstandene Oberfläche mit dem AFMone vermessen und die Ergebnisse der Messung sind in der Abbildung 19 zu sehen.



Abbildung 19: Messung eines 40x40 µm großen Ausschnitts mit dem AFMone des OTs mit Leit- und Titandioxidbeschichtung

Im Vergleich zur Vermessung des OTs ohne Titandioxidbeschichtung zeigt sich ein deutlicher Unterschied. Es zeigen sich regelmäßige Strukturen, die definiert sind durch rundliche Vertiefungen in der Oberfläche und gerade in den ersten zwei Dritteln in Orientierung der y-Achse sehr symmetrisch sind. Im letzten Drittel in dieser Orientierung lassen sich diese Strukturen ebenfalls identifizieren, wobei die gesamte Oberfläche hier etwas erhaben ist. Es wird vermutet, dass diese Erhebung durch das Auftragen der Paste aus Titandioxid mit Hilfe des Glasstabes entstanden ist, da dieses nicht immer ganz gleichmäßig erfolgen konnte, oder durch einen Temperaturdrift während der Messung. Somit ist anzunehmen, dass die Oberfläche aus Titandioxid nanostrukturiert ist.

Didaktische Überlegungen:

Der gewählte Versuch verdeutlicht auf eindrucksvolle Weise eine neuere Form der Solarzelle unter Einsatz von erneuerbaren Rohstoffen und fördert so das Verständnis von SuS im Hinblick auf nachhaltige Entwicklungen in der technischen Anwendung. Dieser Art von Solarzellen wird ein hohes Potential zugemessen, denn auch in anderen Anwendungsgebieten, z.B. bei OLED-Displays (organic light emitting diode, organische Leuchtdiode), ersetzen organische Stoffe zunehmend anorganische Stoffe auf Grund ihrer hohen strukturierten Vielfalt. Im Schuleinsatz bietet sie eine hervorragende Alternative zu konventionellen Siliciumsolarzellen, weil diese nicht komplett selber gebaut werden können. Die organische Solarzelle in diesem Versuch kann komplett selber hergestellt und zusammengebaut, oder auch im Bausatz bei Man Solar (https://www.mansolar.nl/, abgerufen am 21.06.2019) gekauft werden, welcher dann lediglich zusammengebaut werden muss.

Inhaltlich kann das Thema z.B. in der Q4.1-Phase im Themenbereich "Farbstoffe – Grundlagen, Farbstoffgruppen und Färbeverfahren" behandelt werden (KC 2016, S.40). Durch das vorhandene Wissen der SuS zum Thema "Farbstoffe und Redoxreaktion" aus der E1-Phase lässt sich das Thema auch theoretisch gut erarbeiten, besonders in einem Leistungskurs. Das Thema lässt sich inhaltlich auch reduzieren, wenn lediglich eine Alternative zur konventionellen Solarzelle aufgezeigt werden soll. Dabei kann die Solarzelle zusammengebaut, und mehr auf die Kennwerte eingegangen werden. Damit in dieser Vorgehensweise auch chemische Aspekte thematisiert werden, könnte auf die Ausbildung der Polyiodidionen eingegangen werden, sowie auf die Frage, warum sich elementrares Iod schlecht in Wasser oder polaren Flüssigkeiten wie Ethan-1,2-diol löst. In jedem Fall sollte aber, gerade bei der Umwandlung von elektromagnetischer Energie in chemische und dann elektrische Energie, sprachlich darauf geachtet werden, dass Verbrauchsvorstellungen von SuS zu fachlich richtigen Energieerhaltungskonzepten gelenkt werden (BARKE ET AL. 2015, S.10ff.).

4.5 Darstellung des Lotuseffektes mit einer nanostrukturierten Kupferoberfläche

(Versuchsanleitung verändert nach BETHKE et al. 2017, S.35f.)

Einführung:

Oberflächen weisen für jede sie behaftende Flüssigkeit einen spezifischen Kontaktwinkel auf, welcher sich durch die physikalischen und chemischen Wechselwirkungen zwischen der Oberfläche und der Flüssigkeit ergibt. Je größer dieser ist, desto besser perlt die Flüssigkeit ab, und je kleiner er ist, desto besser haftet sie an der Oberfläche an. Im Pflanzenreich macht sich die Lotusblume diesen Effekt mit ihren Blättern zu Nutze, wodurch diese stets sauber bleiben und sich deswegen keine Pilze oder anderen Organismen auf ihnen ausbreiten können, die der Pflanze schaden könnten. Die Lotusblume ist hier namensgebend für den Lotuseffekt. Dieser Effekt kommt auch bei Insekten im Tierreich vor, um ihre Flügel selbst im Regen trocken zu halten.

Der Mensch versucht diesen Effekt im Rahmen der Bionik für technische Anwendung zu verwenden, z.B. für Beschichtungen von Fenstern und Gebäudefassaden, um diese sauber

zu halten, oder auch für Oberflächen von Wasserfahrzeugen, um ihren Strömungswiderstand im Wasser zu verringern.

Das folgende Experiment soll den Lotuseffekt auf einfache Weise zeigen und mit Hilfe der kostenlosen Software "ImageJ" quantitativ beschreiben.

Zeitaufwand:

Auf- und Abbau: ca. 5 Minuten

Präparation des Kupferbleches: ca. 45 Minuten

Auswertung mit der Software "ImageJ": ca. 15 Minuten

Sicherheitsangaben:

Laborkittel, Schutzbrille



Signalwort: "Gefahr"

Benötigte Gerätschaften:

- Blechschere
- Pinzette

Waage

- 2 Pasteurpipetten
- 2 Glasstäbe
- Spatel
- Kamera
- Zwei 400 ml-Bechergläser

Zwei 50 ml-Bechergläser

• Software "ImageJ" (kostenlos verfügbar unter: https://imagej.nih.gov/ij/, abgerufen am 02.06.2019)

Benötigte Chemikalien:

| Chemikalien | H-Sätze | P-Sätze | Gefahren- symbole | Entsorgung | Schuleinsatz | Quelle SDB |
|--|--|---|----------------------|------------|--------------|---------------|
| Natrium- hydroxid (CAS-Nr.: 1310-73-2) | 290, 314 | 280, 301+330+331, 305+351+338, 308+310 | | GE-A | S4. Klasse | GESTIS |
| Kaliumper- oxodisulfat (CAS-Nr.: 7727-21-1) | 272, 302, 315, 317, 319, 334, 335 | 220, 261, 280, 305+351+338, 342+311 | | GE-A | S4. Klasse | GESTIS |
| Destilliertes | keine | keine | keine | GE-A | o.E. | |
| Wasser | | | | | | |
| Propan-2-on | 225, 319, | 210, 240, | | G1 | S4. Klasse | GESTIS |
| (Aceton) | 336 | 305+351+338, | | | | |
| (CAS-Nr.: | | 403+233 | | | | |
| 67-64-1) | | | | | | |
| Ethanol | 225, 319 | 210, 240, | $\wedge \wedge$ | G1 | S4. Klasse | GESTIS |
| (CAS-Nr. | , | 305+351+338. | | | | |
| 64-17-5) | | 403+233 | | | | |
| Nonansäure | 315, 319, | 280, | \wedge | G1 | n.k. | GESTIS |
| (Pelargon- | 412 | 303+361+353. | | | | |
| säure) | | 305+351+338. | | | | |
| (CAS-Nr.: | | 310 | | | | |
| 112-05-0) | | | | | | |
| Kupferblech | keine | keine | keine | GE-A | o.E. | |

Tabelle 7: Chemikalienliste für Versuch 5

Durchführung:

Als erster Schritt wird die Kupferoberfläche präpariert, indem ein etwa 3x3 cm großes Stück Kupferblech mit Hilfe der Blechschere zurechtgeschnitten wird. Danach wird es mit der Pinzette in ein 50 ml-Becherglas mit Propan-2-on (Aceton) gegeben und zum Entfetten etwas in der Flüssigkeit geschwenkt. In den folgenden Schritten wird das Blechstück stets mit der Pinzette berührt. Danach wird es zum Trocknen auf ein Papiertuch gegeben und währenddessen eine Lösung von 4 g Natriumhydroxid und 1,35 g Kaliumperoxodisulfat in 50 ml Wasser in einem 400 ml-Becherglas angesetzt, wobei die Feststoffe durch Rühren mit einem Glasstab gelöst werden. Das Benetzungsverhalten der Kupferoberfläche wird getestet, indem ein Tropfen Wasser aufgetragen wird und ein Foto von dem Tropfen angefertigt wird. Jetzt wird das gereinigte Kupferblech für etwa 15 Minuten in diese Lösung gegeben, bis die Oberfläche komplett mit der entstehenden Schicht bedeckt ist und kein Kupfer mehr durchscheint. Es wird dann aus der Lösung entnommen, mit einer Pasteurpipette und destilliertem Wasser abgespült und getrocknet. Erneut wird wie zuvor das Benetzungsverhalten beobachtet.

Für den nächsten Schritt wird 1 ml Nonansäure in 50 ml Ethanol in einem 400 ml-Becherglas durch Rühren mit einem Glasstab gelöst. In diese Lösung wird das zuvor behandelte Kupferblech für 15 Minuten gelegt, im Anschluss mit der Pinzette entnommen und mit einer Pasteurpipette und Propan-2-on abgespült. Nach der folgenden Trocknung wird zum dritten Mal das Benetzungsverhalten beobachtet.

Mit Hilfe der Software ImageJ und den gemachten Fotos werden nun die Kontaktwinkel der drei Zustände der Oberfläche bestimmt.

Beobachtung:

Bei der Herstellung der Lösung erwärmt sich das Wasser, nachdem Natriumhydroxid in das Wasser gegeben wurde, und es tritt keine Veränderung der Farbe ein. Nachdem das Kupferblech in die Lösung aus Natriumhydroxid und Kaliumperoxodisulfat gegeben wurde, bildet sich nach kurzer Zeit ein schwarzer Film an der Oberfläche, welcher mit zunehmender Zeit immer intensiver wird, bis die rötliche Färbung des Kupferbleches nicht mehr durchscheint. Dieser entstandene Film ist sehr empfindlich und lässt sich mit einem Spatel vom Kupferblech abschaben. Nach der Behandlung mit Nonansäure ist optisch kein Unterschied zu vorher auszumachen.

Erst bei der Betrachtung des Benetzungsverhaltens mit Wasser ist ein deutlicher Unterschied zwischen den drei Oberflächen zu beobachten. Bei der unbehandelten Kupferoberfläche ist eine deutliche Benetzung zu beobachten und ein Kontaktwinkel von etwa 56° wird gemessen, was in Abbildung 20 zu sehen ist.



Abbildung 20: Messung des Benetzungswinkels der unbeschichteten Kupferoberfläche

Wie in Abbildung 21 zu sehen ist, ist nach der Behandlung mit Natriumhydroxid und Kaliumperoxodisulfat eine deutliche Veränderung des Kontaktwinkels auf etwa 10° zu beobachten, wobei fast keine Tropfenform des Wassers zu sehen ist und dieser Tropfen kaum von der Oberfläche abfließt, wenn das Blech etwas gekippt wird.



Abbildung 21: Messung des Benetzungswinkels der beschichteten Kupferoberfläche

Die Behandlung mit Nonansäure erhöht diesen Kontaktwinkel auf etwa 118°, sodass sich ein fast runder Tropfen aus Wasser ausbildet. Dieser perlt beim Kippen des Bleches rückstandsfrei von der Oberfläche ab (Abbildung 22). Die Ergebnisse sind in Tabelle 8 zusammengefasst.



Abbildung 22: Messung des Benetzungswinkels der hydrophobierten Kupferoberfläche

Tabelle 8: Übersicht der beobachteten Benetzungsverhalten

| Behandlung | Farbe | Kontaktwinkel | Benetzungsverhalten |
|---|---------|---------------|---------------------|
| unbehandelt | rötlich | 56° | gut |
| Natriumhydroxid und Kalium- peroxodisulfat | schwarz | 10° | sehr gut |
| Natriumhydroxid, Kaliumper- | schwarz | 118° | schlecht |
| oxodisulfat und Nonansäure | | | |

Diskussion:

Durch die negative Lösungsenthalpie von Natriumhydroxid in Wasser von -44,4 kJ/mol (ATKINS & DE PAULA 2006, S.1109) lässt sich die deutliche Erwärmung der Lösung im Versuch erklären. Bei einem Benetzungswinkel deutlich unter 90° wird bei Wasser von einer hydrophilen Oberfläche gesprochen, um die 90° von einer hydrophoben Oberfläche und bei deutlich über 90° von einer superhydrophoben Oberfläche (ATKINS & DE PAULA 2006, S.710ff.). Das Benetzungsverhalten von reinem Kupfer ist erwartungsgemäß hydrophil, weil die Kupferatome im Metallgitter mit den Dipolen des Wassers wechselwirken und so der Benetzungswinkel bei etwa 56° liegt.

Das verwendete Peroxodisulfation ist ein starkes Oxidationsmittel, welches das elementare Kupfer zu Kupfer(II)-Ionen oxidiert und dabei selber zu zwei Sulfationen reduziert wird:

<u>Oxidation:</u> $Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2e^{-}$

Reduktion:

$$S_2 0_8^{2-} + 2 e^- \rightarrow 2 S 0_4^{2-}$$

<u>Gesamtreaktion:</u> $Cu + S_2 O_8^{2-} \rightarrow Cu^{2+} + 2 SO_4^{2-}$

Die bei dieser Reaktion entstehenden Kupfer(II)-Ionen verbinden sich sofort mit den vorhanden Hydroxidionen und lagern sich als schwerlösliches Kupfer(II)-hydroxid auf der Kupferoberfläche ab (PAN ET AL., 2007, S.2f.):

$$Cu^{2+} + 2 OH^- \rightarrow Cu(OH)_2$$

Nun ist bei Kupfer(II)-hydroxid eine blaue Farbe zu erwarten, allerdings ist die Oberflächenfarbe schwarz, was laut JANDER ET AL. (2006, S.129) auf eine nanostrukturierte Oberfläche schließen lässt, an welcher sämtliches Licht absorbiert wird.

Das Benetzungsverhalten dieser Oberfläche deutet ebenfalls auf eine Nanostruktur hin, weil sie nicht mehr hydrophil ist, sondern mit einem Kontaktwinkel von etwa 10° superhydrophile Eigenschaften aufweist.

Im zweiten Versuchsschritt kommt es zu einer Anlagerung der Nonansäure an die zuvor behandelte Oberfläche. Die Nonansäure deprotoniert dazu in der ethanolischen Lösung und es lagern sich jeweils zwei Carbonsäureanionen an jeweils ein Kupfer(II)-Ion aus dem abgeschiedenen Kupfer(II)-hydroxid an. So entstehen Cu(CH₃C₇H₁₄COO)₂-Agglomerate, welche durch starke elektrostatische Wechselwirkungen fest mit der Oberfläche verankert sind. Infrarotspektroskopische Untersuchungen von PAN ET AL. (2007, S.2f) bestätigen die Bildung dieser Agglomerate. Durch die langen unpolaren Fettsäurereste bildet sich eine superhydrophobe Oberfläche aus, was den hohen Kontaktwinkel von etwa 118° erklärt. Je größer der Kontaktwinkel ist, desto besser ist auch die Selbstreinigungsfähigkeit der Oberfläche, weil auftreffende Tropfen von der Oberfläche besser abperlen und Schmutzpartikel abspülen.

Unterschiedliche Versuchsanordnungen zeigen, dass längere Einwirkzeiten in beiden Lösungen zu einer besseren Oberflächenmodifikation führen und tendenzielle kürzere Einwirkzeiten zu einer schlechteren. Auch können in Modifikationsschritt II unterschiedliche Alkansäuren verwendet werden, wobei bei langkettigen eine bessere Hydrophobierung zu erwarten ist. So verwendeten BETHKE ET AL. (2017, S.35) Dodecansäure (Laurinsäure) und erzielten damit leicht höhere Kontaktwinkel, wie in diesem Versuch.

Im Folgenden wird die entstandene Oberfläche mit dem AFMone vermessen und die Ergebnisse der Messung sind in den Abbildungen 23 und 24 zu sehen.



Abbildung 23: Messung eines 40x40 µm großen Ausschnitts mit dem AFMone des unbeschichteten Kupferbleches

Es zeigt sich, dass die Oberfläche sehr unregelmäßig ist und keine definierten Strukturen aufweist. Das Höhenniveau der Oberfläche ist auf dem gesamten Messausschnitt sehr unterschiedlich und es wechseln sich Erhebungen und Vertiefungen unregelmäßig ab. Bei dieser Messung werden keine regelmäßigen Strukturen erwartet, weil keine Strukturen im Nanometerbereich vorhanden sein sollten.



Abbildung 24: Messung eines 40x40 µm großen Ausschnitts mit dem AFMone des superhydrophobierten Kupferbleches

Nach der Beschichtung mit Kupfer(II)-hydroxid und Nonansäure sieht die Struktur regelmäßiger aus. In Richtung y-Achse wechseln sich tiefe Furchen mit erhabenen Graden ab. Dabei bleibt ihre Tiefe in x-Richtung etwa gleich. Lediglich die Erhebungen eines Grades schwanken etwa in der Höhe, wobei vermutet wird, dass sich die Beschichtung auf der Kupferoberfläche an manchen Stellen besser angehaftet hat als an anderen. Weil die Schichtdicke mit zunehmender Zeit konstant wuchs, sind bei schlechter Anfangsanhaftung geringere Schichtdicken zu erwarten.

Didaktische Überlegungen:

Im KC (2016, S.27) lässt sich das Thema in der E1-Phase im Themenfeld "Redoxreaktionen" und in den Basiskonzepten Struktur-Eigenschaft und Donator-Akzeptor verorten, wenn es um die Oxidation der Kupferatome und die Reduktion der Peroxodisulfationen geht. Außerdem bietet sich hier sehr gut an, Polaritäten und ihre Ursachen auf atomarer Ebene genauer zu betrachten. Hier kann besonders darauf hingewiesen werden, warum jede der drei Oberflächen unterschiedliche Benetzungswinkel hat und warum die Nonansäure ohne kovalente Bindung an der nanostrukturierten Oberfläche anhaftet, ohne sich im Wasser zu lösen. Dazu sollte grundlegendes Verständnis von Polaritäten vorhanden sein, welches im Versuch vertieft werden kann. Dies ist im Hinblick auf die darauf anschließende Einführung in die Chemie organischer Verbindungen wichtig.

Im Alltag treffen SuS auf hydrophobe Beschichtungen, z.B. bei Regenjacken oder antihaftbeschichtetem Kochgeschirr, welches darüber hinaus lipophob ist. Technisch oder im Labor finden solche Beschichtungen Anwendung, wann immer die Substanz die Oberfläche nicht benetzen soll, z.B. bei Chemikalien, welche mit der Oberfläche reagieren würden, oder bei Oberflächen, die einfach zu reinigen sein müssen, wie beispielsweise Oberflächen von Messgeräten, die direkten Kontakt mit Chemikalien haben. In der Biotechnologie wird Nahtmaterial häufig beschichtet, damit es einfach zu entfernen ist und sich keine Mikroorganismen anhaften können.

Die SuS sollten in diesem Themenzusammenhang auch über die Entsorgung solcher Beschichtungen nachdenken und diskutieren, was passieren kann, wenn sie unkontrolliert in die Umwelt gelangen und nicht durch Mikroorganismen abgebaut werden können. Hier könnte die Fehlvorstellung der Personifikation aufkommen, wenn SuS denken, dass die Oberfläche sich nicht abbauen möchte (BARKE ET AL. 2015, S.9). Wenn dies der Fall ist, sollte die Lehrperson darauf hinweisen, dass sich die Oberfläche nicht selber abbaut, sondern durch biologische, chemische oder physikalische Faktoren verändert wird. Der Versuch ist in allen Teilen von SuS ab der Mittelstufe durchführbar.

4.6 Herstellung einer nanostrukturierten Silicatoberfläche

(Versuchsanleitung verändert nach DENG ET AL. 2012, S.67f.)

Einführung:

Nanostrukturierte Oberflächen bieten im Verhältnis zu ihrer Schichtdicke eine sehr hohe aktive Oberfläche, die mit anderen Stoffen physikalisch und chemisch wechselwirken kann. Es wird versucht, diese Effekte bei sogenannten metallorganischen Gerüstverbindungen (metal organic frameworks, MOF) in technischen Anwendungen zu verwenden. So besteht z.B. bei Gasen, die sich nur unter sehr großem Aufwand verflüssigen lassen (Wasserstoff oder Argon), das Problem, dass sie selbst unter hohem Druck pro Volumen eine deutlich geringere Stoffmenge haben als im flüssigen Zustand unter vergleichbaren Bedingungen. Lagern sich nun Gasmoleküle oder -atome in das Gitter der Poren solcher Verbindungen ein, wechselwirken die Teilchen des Gases sehr wenig, weil sie durch die Gitterstruktur des MOFs gegeneinander abgeschirmt sind. So kann auf selbem Volumen eine höhere Gasspeicherfähigkeit erreicht werden als unter hohem Druck im gasförmigen Zustand und teilweise sogar im flüssigen Zustand (BAUER & STOCK 2008, S.18f.). Der folgende Versuch soll einen ersten Einblick in die Eigenschaften und Oberflächenbeschaftenheiten von Nanostrukturen geben. Weil metallorganische Verbindungen häufig

sauerstoff- und feuchtigkeitsempfindlich sind, wird eine mit vergleichbaren Eigenschaften ausgestattete, rein organische Verbindung eingesetzt.

Zeitaufwand:

Auf- und Abbau: ca. 10 Minuten

Beschichtung mit Kohlenstoffpartikeln: ca. 10 Minuten

Beschichtung mit Silicat: 48 Stunden Einwirkzeit und ca. 30 Minuten für das Erhitzen

Sicherheitsangaben:

Digestorium, Laborkittel, Schutzbrille



Benötigte Gerätschaften:

- 400 ml-Becherglas
- 2 Pasteurpipetten
- Zwei 50 ml-Bechergläser

Pinzette

- 50 ml-Messzylinder
- Exsikkator
- Feuerzeug
- Tiegelzange

Benötigte Chemikalien:

Tabelle 9: Chemikalienliste für Versuch 6

| Chemikalien | H-Sätze | P-Sätze | Gefahren- | Entsorgung | Schuleinsatz | Quelle |
|---------------|-----------|----------------|------------------------|------------|--------------|--------|
| | | | symbole | | | SDB |
| Tetraethyl- | 226, 332, | 210, 261, 280, | | GE-A | n.k. | GESTIS |
| orthosilicat | 319, 335 | 303+361+353, | | | | |
| (CAS-Nr.: | | 304+340+312, | | | | |
| 78-10-4) | | 370+378, | | | | |
| | | 403+235 | | | | |
| Konz. Am- | 290, 314, | 260, 273, 280, | $ \land \land $ | GE-A | S4. Klasse | GESTIS |
| moniak- | 335, 400 | 301+330+331, | | | | |
| lösung | | 303+361+353, | | | | |
| (CAS-Nr.: | | 305+351+338 | ¥2 | | | |
| 1336-21-6) | | | | | | |
| Destilliertes | keine | keine | keine | GE-A | o.E. | |
| Wasser | | | | | | |
| Propan-2-on | 225, 319, | 210, 240, | $\mathbf{A}\mathbf{A}$ | G1 | S4. Klasse | GESTIS |
| (Aceton) | 336 | 305+351+338, | | | | |
| (CAS-Nr.: | | 403+233 | | | | |
| 67-64-1) | | | | | | |
| Olivenöl | keine | keine | keine | G1 | o.E. | |

- Gasbrenner
- Ceranglasplatte mit Metallgestell
- Objektträger

Durchführung:

Vor dem eigentlichen Versuch wird ein OT gereinigt und entfettet, indem er in ein 400 ml-Becherglas gegeben wird, welches mit wenig Propan-2-on (Aceton) gefüllt ist. Im Anschluss wird er mit einer Pinzette entnommen und luftgetrocknet. Auf den sauberen OT werden dann ein Tropfen Wasser und ein Tropfen Olivenöl gegeben und das Benetzungsverhalten beobachtet. Anschließend wird der Gasbrenner bei niedriger Gaszufuhr auf die rußende Flamme eingestellt und eine Seite des OTs mit Hilfe einer Tiegelzange leicht in die Flamme gehalten, bis er komplett mit einer Rußschicht bedeckt ist. Auch hier wird das Benetzungsverhalten untersucht.

Im Digestorium werden in ein 50 ml-Becherglas etwa 20 ml Tetraethylorthosilicat gegeben und in ein weiteres etwa 20 ml konzentrierte Ammoniaklösung. Der beschichtete OT wird, mit der beschichteten Seite nach oben, zusammen mit den beiden Bechergläsern in einen Exsikkator gegeben und dieser dann für 48 Stunden luftdicht verschlossen. Nach dieser Einwirkzeit wird der OT mit der Pinzette aus dem Exsikkator entnommen.

Nun wird der OT auf der Ceranglasplatte positioniert und von unten auf voller Leistung mit dem Gasbrenner für etwa 30 Minuten im Digestorium erwärmt, bis er komplett seine schwarze Färbung verloren hat. Nach dem Abkühlen wird er mit Hilfe einer Pasteurpipette zunächst mit destilliertem Wasser und danach mit Propan-2-on abgespült und luftgetrocknet. Anschließend werden seine Benetzungseigenschaften mit Wasser und Olivenöl getestet.

Beobachtung:

Als der OT in die rußende Flamme des Gasbrenners gehalten wird, lagert sich auf seiner Oberfläche eine sehr einfach zu beschädigende, schwarze Schicht ab. Nach der Einwirkzeit im Exsikkator mit Tetraethylorthosilicat und konzentrierter Ammoniaklösung ist auf der schwarzen Oberfläche ein weißer Film zu sehen, allerdings scheint die schwarze Unterschicht noch deutlich durch. Während des Erhitzens mit dem Gasbrenner verschwindet die schwarze Farbe mit der Zeit und es bleibt eine weiße, undurchsichtige Schicht auf der Oberfläche des OTs zurück. In Abbildung 25 sind beide Schichten im Vergleich zu sehen.



Abbildung 25: Erwärmen der Beschichtung des OTs. In der Mitte ist der Kohlenstoff bereits verglüht und außen noch nicht

Der unbeschichtete OT zeigt bei beiden Flüssigkeiten eine leichte Benetzung, allerdings haben diese noch eine erkennbare Kugelform. Nach der Beschichtung mit den Kohlenstoffpartikeln ist eine schlechte Benetzung mit Wasser und eine sehr gute Benetzung mit Olivenöl zu beobachten. Dabei ist aber anzumerken, dass das Wasser nach etwa einer Sekunde die Kohlenstoffpartikel von der Glasoberfläche ablöst und die Glasoberfläche dann benetzt. Nach der Beschichtung zeigt sich eine sehr starke Benetzung mit beiden Flüssigkeiten und es ist nur noch ein dünner, leicht plankonvexer Film auf der Oberfläche zu sehen. Alle Benetzungen der Oberflächen sind im direkten Vergleich in der Abbildung 26 zu sehen, wobei überall exakt gleichviel Flüssigkeit auf die Oberfläche gegeben wurde.



Abbildung 26: Vergleich der unterschiedlichen Oberflächenbenetzungsverhalten mit Wasser und Olivenöl. Oben ist der unbeschichtete OT zu sehen, in der Mitte der mit Kohlenstoffpartikeln beschichtete und unten der mit Silicat beschichtete. Links ist jeweils ein Wassertropfen auf die Oberfläche gegeben und rechts ein Tropfen Olivenöl

Diskussion:

Wird der OT in die rußende Flamme des Gasbrenners gehalten, so lagern sich die Kohlenstoffpartikel auf der Oberfläche des OTs an, wobei DENG ET AL. (2012, S.67) durch Transmissionselektronenmikroskopie herausfanden, dass diese im Mittel um die 30 nm große Kugeln bilden.

Im zweiten Schritt verdampfen der Ammoniak und das Tetraethylorthosilicat aus den Bechergläsern im Exsikkator und bilden dort eine gesättigte Gasphase. Durch Gasphasenabscheidung bildet sich auf den Kohlenstoffpartikeln eine Schicht aus Tetraethylorthosilicat. Der Ammoniak hydrolysiert zunächst das Tetraethylorthosilicat, sodass es zu einer Polymerisation und Ausbildung der Schicht kommt. Bei der Polyveresterung kommt es zur Freisetzung der Hydrolyseprotonen, welche der Ammoniak wieder aufnimmt. Diese entstandene Schicht ist sehr empfindlich und weist zu dieser Zeit keine besonderen Eigenschaften auf. Im Anschluss kommt es zu einer Silicatisierung dieser Schicht durch das Erwärmen mit dem Gasbrenner. Hierbei bildet sich Siliciumdioxid, welches eine beständige Oberfläche aufweist. Während der Erwärmung reagieren die Kohlenstoffpartikel mit dem Sauerstoff aus der Umgebungsluft und entweichen als Kohlendioxid, wobei in der Siliciumdioxidschicht die Hohlräume erhalten bleiben, die die reagierenden Kohlenstoffpartikel hinterlassen, sodass hohle Kugeln entstehen:

$C + O_2 \rightarrow CO_2$

Tetraethylorthosilicatmoleküle, welche nicht verestert sind, verdampfen einfach. Das Benetzungsverhalten von Wasser und Olivenöl ist für Glas gut, weil es weder besonders hydrophil, noch hydrophob ist. Bei einer Kohlenstoffoberfläche sieht das schon anders aus, diese ist nämlich hydrophob, weshalb das Wasser sie schlecht benetzt und das Olivenöl gut. Die Silicatschicht weist sehr hydrophile und sehr lipophile Eigenschaften auf, was auf eine Nanostrukturierung der Oberfläche hinweist (DENG ET AL. 2012, S.67) Im Folgenden wurde die entstandene Oberfläche mit dem AFMone vermessen und die Ergebnisse der Messung sind in den Abbildungen 27 und 28 zu sehen.



Abbildung 27: Messung eines 40x40 µm großen Ausschnitts mit dem AFMone des unbeschichteten OTs



Abbildung 28: Messung eines 40x40 µm großen Ausschnitts mit dem AFMone der Nanosilicatoberfläche

Das Bild des AMFones von dem unbeschichteten OT zeigt, dass dieser eine sehr homogene Oberfläche hat, was auch zu vermuten ist, denn er muss sehr glatt sein, damit er in der Mikroskopie nicht das Bild verzerrt. Trotz mehrfacher Messungen kam es immer wieder zu einem Temperaturdrift während der Messung, was im Bild durch die konstante Abnahme der Messfläche in z-Richtung zu sehen ist. Nach der Beschichtung mit Tetraethylorthosilicat sieht die Struktur ebenfalls regelmäßig aus. In Richtung y-Achse wechseln sich Furchen mit erhabenen Strukturen ab, dabei bleibt ihre Tiefe in x-Richtung etwa gleich. Auch hier wird ein Temperaturdrift währen der Messung vermutet, weil die gemessene Höhe mit fortschreitender Zeit abfällt. Auf Grund der sich abwechselnden Gräben und Erhöhungen wird hier eine nanostrukturierte Oberfläche vermutet.

Didaktische Überlegungen:

Eine direkte Zuordnung zu einem Thema im KC ist schwierig. Es bietet sich an Polaritäten und ihre Ursachen auf atomarer Ebene genauer zu betrachten. Es kann besonders darauf hingewiesen werden, warum jede der drei Oberflächen unterschiedliche Benetzungswinkel hat und warum die Kohlenstoffpartikel ohne kovalente Bindung an der Glasoberfläche anhaften. Dazu sollte grundlegendes Verständnis von Polaritäten vorhanden sein, welches im Versuch vertieft werden kann, was im Hinblick auf die darauf anschließende Einführung in die Chemie organischer Verbindungen wichtig ist. Interessant für SuS ist sicherlich, dass sie eine MOF-ähnliche Oberflächenstruktur im Versuch herstellen. Theoretisch können die in der Einleitung genannten Eigenschaften dieser erarbeitet und diskutiert werden. Sehr nützlich wäre z.B. die Gasspeicherung von Wasserstoff, wenn es um die Elektromobilität mit Brennstoffzellenfahrzeugen geht. In der Forschung werden zurzeit Einsatzmöglichkeiten von MOFs bei der Katalyse und der Gastrennung erforscht (BAUER & STOCK 2008, S.17f.), was für SuS sicherlich einen interessanten Ausblick in die Zukunft darstellt.

Als Vorwissen sollten sich die SuS mit komplexeren organischen Verbindungen auskennen und ein gutes räumliches Vorstellungsvermögen haben, wenn es um die räumlichen Strukturen des MOFs und ihre Struktur-Eigenschaftsbeziehung geht (BARKE ET AL. 2015, S.19f.). Zusätzlich ist ein Verständnis von Kontaktwinkeln und ihren Ursachen hilfreich, wenn der Fokus in diesem Experiment auf die Nanostrukturen gelegt werden soll. Aus diesem Gründen und den gesundheitsgefährlichen Edukten empfiehlt sich der Versuch für SuS der Oberstufe.

4.7 Maisstärke-Wasser-Suspension als nichtnewtonsches Fluid

Einführung:

Im Alltag tritt häufig das Phänomen des Ketchups auf, der schlagartig fließfähiger wird, wenn auf die Flasche geklopft wird. Wird die Flasche hingegen vorsichtig gedreht und gewartet, fließt er langsamer heraus. Es fällt also auf, dass Ketchup sich anders als andere Flüssigkeiten verhält, denn er zeigt eine Verdünnung bei Krafteinwirkung und wird deshalb als nichtnewtonsches Fluid bezeichnet. Ist eine Flüssigkeit scherverdickend, wird sie ebenfalls als nichtnewtonsches Fluid bezeichnet. Der folgende Versuch soll diese Eigenschaft im Experiment auf einfache Weise greifbar machen.

Zeitaufwand:

Auf- und Abbau: ca. 5 Minuten Versuchsdurchführung: ca. 5 Minuten

Sicherheitsangaben:

Laborkittel, Schutzbrille

Keine GHS-Gefahrstoffkennzeichnung

Benötigte Gerätschaften:

- Löffelspatel Glasstab
- 250 ml-Becherglas

Benötigte Chemikalien:

Tabelle 10: Chemikalienliste für Versuch 7

| Chemikalien | H-Sätze | P-Sätze | Gefahren- symbole | Entsorgung | Schuleinsatz | Quelle SDB |
|-------------|---------|---------|----------------------|------------|--------------|---------------|
| Wasser | keine | keine | keine | GE-A | o.E. | |
| Maisstärke | keine | keine | keine | GE-A | o.E. | |

Durchführung:

Zunächst werden etwa 50 ml Wasser in ein 250 ml-Becherglas gegeben und dann nach und nach die Maisstärke unter Rühren mit dem Glasstab hinzugegeben, bis sich die Flüssigkeit bei starkem Rühren verfestigt und bei langsamem Rühren wie eine Flüssigkeit verhält. Zu Anfang ist nicht zu viel Maisstärke zu verwenden, weil diese im Wasser quillt. Nun kann weiterhin untersucht werden, wie sich die Maisstärke-Wasser-Suspension bei langsamem und schnellem Rühren verhält, wie sie auf schnelle Stöße von oben reagiert und was passiert, wenn man das Becherglas schnell auf den Kopf dreht. Hierbei sollte anstelle des Glasstabes ein Löffelspatel verwendet werden, weil dieser nicht so leicht abbricht.

Beobachtung:

Bei Zugabe von wenig Maisstärke nimmt die Viskosität mit der zugegebenen Menge an Maisstärke proportional zu und die Viskosität verändert sich nicht bei größerer Krafteinwirkung auf die Flüssigkeit. Irgendwann ist ein Punkt erreicht, an dem sich die Flüssigkeit scheinbar verfestigt, sobald eine größere Kraft auf die Flüssigkeit wirkt, wie z.B. kraftvolles Rühren, schnelle Stöße mit dem Löffelspatel in die Flüssigkeit oder ruckartiges Umdrehen des Becherglases. Bei kleineren Krafteinwirkungen, wie langsamem Rühren, verhält sie sich wie eine normale Flüssigkeit. Wie in Abbildung 29 zu sehen ist, bildet das Fluid bei schnellem Herausziehen des Glasstabes für eine kurze Zeit eine scheinbar feste Masse, die in der Verlängerung des Glasstabes zu sehen ist.



Abbildung 29: Verhalten der Mais-Wasser-Suspension bei raschem Herausziehen des Glasstabes

Diskussion:

In der Regel folgen Fluide, also Gase und Flüssigkeiten, den Navier-Stokes-Gleichungen, das heißt, ihr Fließverhalten ist linear zu ihrer Viskosität. Aus diesen Gleichungen folgt, dass ihre Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}$ proportional zu ihrer Scherspannung τ ist und durch die Proportionalitätskonstante der dynamischen Viskosität η gegeben ist (TIPLER & MOSCA 2012, S.525):

$$\tau = \eta \cdot \dot{\gamma} \tag{7}$$

Beispiele für solche Fluide sind Wasser, Stickstoff oder Olivenöl. Lässt sich dieser Zusammenhang nicht beobachten, wird von einem nichtnewtonschen Fluid gesprochen, wie z.B. Blut, Stärke-Wasser-Suspension oder Ketchup. Bei einer Stärke-Wasser-Suspension tritt bei zunehmender Schergeschwindigkeit eine Scherverdickung ein, welche auch Dilatanz genannt wird. Diese Dilatanz tritt im Versuch nach Erreichen einer Grenzkonzentration von Maisstärke in Wasser ein und erklärt die augenscheinliche Verfestigung bei größerer Krafteinwirkung auf die Flüssigkeit (BÖHME 2000, S.23). Die Abbildung 30 zeigt den Zusammenhang zwischen Scherspannung und Schergeschwindigkeit.



Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}$

Abbildung 30: Zusammenhang zwischen Scherspannung und Schergeschwindigkeit bei unterschiedlichen Fluiden (Вöнме 2000, S.51)

Versuche mit unterschiedlichen nichtnewtonschen Fluiden zeigten, dass die Stärke-Wasser-Suspension diesen Effekt am besten verdeutlicht. Im Gegensatz dazu sind Ketchup oder künstliches Blut, bei dem Eisen(III)-chlorid-hexahydrat und Calciumcarbonat in Wasser gegeben werden, strukturviskos. Beide Experimente zeigen beide Möglichkeiten von nichtnewtonschen Fluiden.

Didaktische Überlegungen:

Von der Komplexität eignet sich dieser Versuch am besten für die Mittelstufe und verdeutlicht sehr gut das Stoff-Teilchen-Konzept, wobei gut die Herstellung einer wechselseitigen Beziehung zwischen makroskopischer und submikroskopischer Sicht auf das Fluid erzeugt werden kann. Dabei kann gezeigt werden, dass es Fluide gibt, die sich unterschiedlich zu den bekannten Fluiden verhalten. Soll das Verhalten mathematisch beschrieben werden, eignet sich der Versuch nur für einen guten Oberstufenkurs mit hohem physikalischem Verständnis, weil schwierige Differentialgleichungen gelöst werden müssen. Chemisch ist das Phänomen der nichtnewtonschen Fluide nicht abschließend geklärt und lässt sich in der Schule zufriedenstellend mit der Erklärung der porigen Oberfläche der Stärkekörner erklären, welche im Ruhezustand mit Wasser gefüllt sind. Tritt nun eine Scherspannung ein, so leeren sich diese Poren und die rauen Oberflächen der Körner reiben nun bei weiterer Bewegung aneinander, sodass sich das Fluid verfestigt.

Im Alltag kennt jeder das nichtnewtonsche Fluid Ketchup, welches bei falscher Handhabung zu schnell aus der Flasche fließt. Außerdem wurde dieser Effekt schon in diversen TV-Sendungen (z.B. The Big Bang Theory, Staffel 2, Episode 3) gezeigt, ohne ihn zu klären. Dies ruft bei SuS möglicherweise eine Motivation hervor zur Klärung der Zusammenhänge hinter dem Phänomen hervor. Bei technischen Anwendungen muss dieser Effekt ebenfalls berücksichtig werden.

Dieser Versuch kann von SuS jeglicher Altersstufe durchgeführt werden und die thematische Komplexität ist vollkommen variabel, je nachdem, auf was die Lehrperson in der geplanten Stunde abzielt.

4.8 **Eloxieren von Aluminium**

(Versuchsanleitung verändert nach BLUME 1994, S.217)

Einführung:

Das unedle Metall Aluminium wird im Alltag sehr häufig verwendet, weil es witterungsbeständig ist und außerdem eine geringere Dichte als Stahl hat. Doch diese Beständigkeit erlangt es erst durch eine spezielle Behandlung, bei der seine Oberfläche vergütet wird. Das Verfahren heißt Eloxalverfahren (elektrolytische Oxidation des Aluminiums), dient zum Auftragen einer Schutzschicht auf Aluminiumoberflächen und wird z. B. bei Fensterrahmen aus Aluminium angewandt. Die Oberfläche kann dann noch in etlichen Farben eingefärbt werden, indem Farbstoffe in die entstandene Oxidschicht eingelagert werden. In diesem Versuch soll gezeigt werden, wie das Eloxalverfahren funktioniert und warum sich Farbstoffe in die Oxidschicht einlagern können.

Sicherheitsangaben:

Digestorium, Laborkittel, Schutzbrille, Laborhandschuhe

* Signalwort: "Gefahr"

Benötigte Gerätschaften:

- 2 Experimentierkabel mit Krokodilklemmen

- Netzgerät
- 250 ml-Becherglas, hohe Form
- Kohleelektrode

Blechschere

Benötigte Chemikalien:

Tabelle 11: Chemikalienliste für Versuch 8

| Chemikalien | H-Sätze | P-Sätze | Gefahren- symbole | Entsorgung | Schuleinsatz | Quelle SDB |
|-------------|-----------|--------------|----------------------|------------|--------------|---------------|
| Aluminium- | keine | keine | keine | GE-A | o.E. | |
| blech | | | | | | |
| Verd. | 290, 314 | 280, | \land | GE-A | S4. Klasse | GESTIS |
| Schwefel- | | 301+330+331, | | | | |
| säure | | 305+351+338, | | | | |
| (CAS-Nr.: | | 308+310 | | | | |
| 7664-93-9 | | | | | | |
| Propan-2-on | 225, 319, | 210, 240, | | G1 | S4. Klasse | GESTIS |
| (Aceton) | 336 | 305+351+338, | | | | |
| (CAS-Nr.: | | 403+233 | | | | |
| 67-64-1) | | | | | | |

Durchführung:

Zuerst werden mit der Blechschere etwa 2x4 cm große Streifen Aluminiumblech ausgeschnitten. Die zwei Aluminiumbleche werden mit Propan-2-on (Aceton) entfettet, bis die Oberflächen glänzend sind. Eines der Bleche wird als Kathode (Pluspol) und die Kohleelektrode als Anode (Minuspol) geschaltet und in ein 250 ml-Becherglas mit verdünnter Schwefelsäure als Elektrolyt gegeben. In der nun folgenden Elektrolyse soll ein elektrischer Gleichstrom von etwa 1 A für etwa 15 Minuten anliegen. Anschließend wird das Aluminiumblech mit Wasser abgespült und mit der Oberfläche des unbehandelten Bleches verglichen.

Beobachtung:

Während des Versuchs kam es zu einer leichten Gasentwickelung an der Anode und der Elektrolyt erwärmte sich mit der Zeit. Das elektrolysierte Blech hat einen dünnen, weißgrauen Belag, der fest mit der Oberfläche verbunden ist, während das unbehandelte Blech metallisch grau glänzt. Beide Bleche sind in Abbildung 31 im direkten Vergleich zu sehen.



Abbildung 31: Aluminiumbleche im direkten Vergleich. Links das unbehandelte Blech und rechts das eloxierte

Diskussion:

Auf dem Aluminium wird durch die Elektrolyse eine Schicht aus Aluminiumoxid aufgetragen. Diese ist sehr widerstandsfähig, selbst gegen starke Säuren, und schützt so das darunter liegende unedle Aluminium vor Oxidation. Laut ASSELBORN (2009, S.213) werden dabei Oxoniumionen der Säure an der Kathode unter Elektronenaufnahme zu Wasserstoff und Wasser reduziert. Am Aluminiumblech oxidieren die Aluminiumatome unter Elektronenabgabe zu Al(III)-Ionen. Diese reagieren mit dem Wasser aus dem Elektrolyten und bilden Aluminium(III)-oxid. Gleichzeitig werden dabei wieder Oxoniumionen frei.

| Oxidation: | $2 \text{ Al} \rightarrow 2 \text{ Al}^{3+} + 6 \text{ e}^{-}$ | | | |
|-----------------|---|--|--|--|
| | $2 \text{ Al}^{3+} + 9 \text{ H}_2\text{O} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + 6 \text{ H}_3\text{O}^+$ | | | |
| Reduktion: | $6 \text{ H}_3\text{O}^+ + 6 \text{ e}^- \rightarrow 6 \text{ H}_2\text{O} + 3 \text{ H}_2$ | | | |
| Gesamtreaktion: | $2 \text{ Al} + 3 \text{ H}_2\text{O} \rightarrow \text{ Al}_2\text{O}_3 + 3 \text{ H}_2$ | | | |

Die aufgebrachte Überspannungsenergie der Elektrolysezelle wird in Wärmeenergie umgewandelt, trägt also nicht zum Stoffumsatz bei, und erwärmt so den Elektrolyten nach und nach. Bei längeren Elektrolysezeiten wird die gebildete Oxidschicht entsprechend dicker und bei kürzeren dünner.

Im Folgenden wurde die entstandene Oberfläche mit dem AFMone vermessen und die Ergebnisse der Messung sind in den Abbildungen 32 und 33 zu sehen.



Abbildung 32: Messung eines 40x40 µm großen Ausschnitts mit dem AFMone des unbehandelten Aluminiumbleches



Abbildung 33: Messung eines 40x40 µm großen Ausschnitts mit dem AFMone des eloxierten Aluminiumbleches

Wie auf dem AFM-Bild der unbehandelten Aluminiumoberfläche zu sehen ist, ist diese unstrukturiert und es lässt sich keine genaue Oberflächenstruktur erkennen. Das behandelte Blech zeigt eindeutig eine sehr gleichmäßige Oberflächenstruktur mit regelmäßigen porenartigen Vertiefungen. Diese Mikro- und Nanostrukturen entstehen typischerweise bei dem elektrischen Oxidieren von Aluminium. Die Poren können mit Farbstoffen gefüllt werden, indem das eloxierte Blech in geeignete Farbstoffe getaucht wird. Diese Farbstoffe verbleiben dann dauerhaft in der Oberflächenstruktur (ASSELBORN 2009, S.213).

Didaktische Überlegungen:

Im KC (2016, S.27) lässt sich das Thema in der E1-Phase im Themenfeld "Redoxreaktionen" und im Basiskonzept Struktur-Eigenschaft und Donator-Akzeptor verorten, wenn es um die Oxidation der Aluminiumatome und Reduktion der Oxoniumionen geht. Exemplarisch eignet sich der Versuch sehr gut, weil ein großtechnischer Prozess der Industrie auf einfache Weise verdeutlicht wird. Elektrochemische Reaktionen finden die SuS im Alltag vor, z.B. bei Akkumulatoren in Handys, bei der Verbrennung von organischen Substanzen, im Citratzyklus der aeroben Zellatmung von Zellen oder beim Rosten von Eisen. Redoxreaktionen spielen also im Alltag und im Fach Chemie eine bedeutende Rolle und können in diesem Versuch durch eine interessante Anwendung direkt makroskopisch, durch sichtbare Veränderung des Aluminiumbleches, wahrgenommen werden. Zukünftig wird es immer wichtiger, Redoxreaktionen zu verstehen, wenn es um die Speichermöglichkeiten von elektrischer Energie geht, die aus erneuerbaren Ressourcen umgewandelt wurde. Der Versuch kann bereits von SuS der Mittelstufe durchgeführt werden, wenn der vereinfachte Redoxbegriff verwendet wird. Hier würde der Versuch eine einfache chemische Redoxreaktion eindrucksvoll vermitteln. In der Oberstufe kann er verwendet werden, um erzwungene Redoxreaktionen aufzuzeigen und den erweiterten Redoxbegriff zu verwenden. Weitergehend könnte noch versucht werden, das eloxierte Blech einzufärben, was SuS sicherlich motivieren würde, sich weiter mit dem Thema zu beschäftigen.

4.9 Synthese von nanostrukturiertem Acrylglas

(Versuchsanleitung verändert nach RÖDER ET AL. 2003, S.2205ff.)

Einführung:

Die Einsatzmöglichkeiten von Kunststoffen sind nahezu unendlich, wobei jeder Kunststoff für seinen gewünschten Einsatzbereich angepasst werden kann. Ein viel verwendeter Kunststoff ist Acrylglas oder chemisch korrekt Polymethacrylsäuremethylester (Polymethylmethacrylat, PMMA), welcher transparent und farblos ist. Er kann dort eingesetzt werden, wo Quarzglas durch mechanische Belastungen zerstört würde. In diesem Versuch soll gezeigt werden, dass nanoskaliertes PMMA andere Eigenschaften aufweist als nichtnanoskaliertes PMMA.

Zeitaufwand:

Auf- und Abbau: ca. 30 Minuten Versuchsdurchführung: ca. 90 Minuten Untersuchung des Produktes: ca.15 Minuten

Sicherheitsangaben:

Digestorium, Laborkittel, Schutzbrille, Laborhandschuhe

. Signalwort: "*Gefahr*"

Benötigte Gerätschaften:

- 250 ml-Dreihalsrundkolben
- Blasenzähler
- Große Glasschale
- 2 kleine Glastrichter
- Magnetheizrührer mit Temperaturfühler und Halter
- 2 Stativfüße
- 2 Stativmuffen
- Rührmagnet
- Filterpapier
- Zwei 25 ml-Messpipetten
- Waage
- 250 ml-Erlenmeyerkolben
- Pasteurpipette

- Rückflusskühler
- Anschlussstopfen für Gas
- Glasstopfen
- 100 ml-Erlenmeyerkolben
- 4 Schlauchklemmen
- 2 Stativklemmen
- Schlauchmaterial
- 4 Schliffklemmen
- Kleines Uhrglas
- Peleusball
- Spatel
- 2 kleine Schnappdeckelgläser
- Laserpointer

| Chemikalien | H-Sätze | P-Sätze | Gefahren- | Entsorgung | Schuleinsatz | Quelle |
|---------------|-----------|----------------|-----------|------------|--------------|--------|
| | | | symbole | | | SDB |
| Methacryl- | 225, 315, | 210, 233, 280, | | G1 | S4. Klasse | GESTIS |
| säureme- | 317, 335 | 302+352, | | | | |
| thylester | | 304+340, | | | | |
| (CAS-Nr.: | | 403+235 | | | | |
| 80-62-6) | | | | | | |
| Toluol | 225, 304, | 210, 240, | | G1 | S4. Klasse | GESTIS |
| (CAS-Nr.: | 315, 336, | 301+310+330, | | | | |
| 108-88-3) | 361d, | 302+352, 314, | × _ ` | | | |
| | 373 | 403+233 | | | | |
| | | | | | | |
| Kaliumper- | 272, 302, | 220, 261, 280, | | GE-A | S4. Klasse | GESTIS |
| oxodisulfat | 315, 317, | 305+351+338, | | | | |
| (CAS-Nr.: | 319, 334, | 342+311 | | | | |
| 7727-21-1) | 335 | | | | | |
| | | | | | | |
| Destilliertes | keine | keine | keine | GE-A | o.E. | |
| Wasser | | | | | | |
| Alumini- | keine | keine | keine | GE-A | o.E. | GESTIS |
| umoxid | | | | | | |
| (CAS-Nr.: | | | | | | |
| 1344-28-1) | | | | | | |
| Argon | 280 | 403 | | GE-A | o.E. | GESTIS |
| (CAS-Nr.: | | | | | | |
| 7440-37-1) | | | | | | |

Benötigte Chemikalien:

Tabelle 12: Chemikalienliste für Versuch 9

Durchführung:

Vor dem Starten des Versuches ist es wichtig, die Stabilisatoren aus dem Methacrylsäuremethylester (Methylmethacrylat, MMA) zu entfernen. Dazu wird in einen kleinen Glastrichter ein gefaltetes Filterpapier gegeben und der Trichter etwa zu einem Drittel mit pulverförmigem Aluminium(III)-oxid gefüllt. Dieser Trichter wird in einen 100 ml-Erlenmeyerkolben gestellt und im Abzug etwas MMA hinein gegeben und gewartet, bis es durch das Aluminium(III)-oxid gesickert ist. Das wird solange wiederholt, bis sich etwa 20 ml MMA im Erlenmeyerkolben befinden. Dieser wird dann mit einem Uhrglas abgedeckt.

Danach wird die Syntheseapparatur aufgebaut, indem ein 250 ml-Dreihalsrundkolben mit einem Stativ eingespannt und in ein Wasserbad getaucht wird, das sich in einer großen Glasschale auf einem Magnetheizrührer befindet. Wenn diese Konstruktion stabil steht, wird der Rückflusskühler mit aufgesetztem Blasenzähler montiert, wobei hier und im Folgenden darauf zu achten ist, dass die Feinschliffe mit ausreichendem Schlifffett behandelt sind. Der Rückflusskühler wird zusätzlich durch ein Stativ stabilisiert und danach an den Wasserkreislauf angeschlossen, wobei die Schläuche mit Schlauchklemmen gesichert werden. In das zweite Loch des Kolbens wird ein Glasstopfen gesteckt, denn über diesen werden später die Chemikalien eingeführt. In das dritte Loch wird ein Schlauchanschluss gesteckt und über einen Schlauch mit der Argongasflasche verbunden. Zur Sicherung werden auch an dieser Stelle Schlauchklemmen verwendet. Abschließend werden die Feinschliffverbindungen mit Schliffklemmen gesichert und der Rückflusskühler mit einem gemäßigten Wasserdurchfluss in Gang gesetzt. Im Anschluss wird die Argonflasche geöffnet und ein leichter Inertgasstrom durch die Apparatur geleitet. Die Apparatur soll aufgebaut werden, wie es in Abbildung 34 zu sehen ist.



Abbildung 34: Versuchsaufbau für die Synthese von nanostrukturiertem PMMA

In einem 200 ml-Messzylinder werden 140 ml destilliertes Wasser abgemessen und durch das mit dem Stopfen verschlossene Loch des Kolbens mit Hilfe eines kleinen Glastrichters eingefüllt, wobei gleichzeitig ein Rührmagnet in den Kolben gegeben wird. Nun wird die Apparatur wieder verschlossen und das Wasserbad auf 70° C erwärmt, wobei der Magnetheizrührer so eingestellt wird, dass dieser die Temperatur konstant hält. Gleichzeitig wird eine kräftige Durchmischung eingestellt.

Nach einer Wartezeit von etwa 30 Minuten werden mit den Messpipetten 15 ml Toluol und 15 ml gereinigtes MMA zum Wasser hinzugegeben und nach dem Verschließen der Apparatur erneut 15 Minuten gewartet. Während dieser Zeit werden 0,8 g Kaliumperoxodisulfat in 20 ml destilliertem Wasser durch Schwenken in einem 50 ml-Erlenmeyerkolben gelöst. Diese Lösung wird nach der Wartezeit mit Hilfe eines Glastrichters zu dem Reaktionsgemisch gegeben, die Apparatur wieder verschlossen und darauf geachtet, dass konstant kräftig gerührt wird. Der Versuchsansatz wird 60 Minuten reagieren gelassen und danach durch Entfernen des Wasserbades auf Raumtemperatur abgekühlt. Erst jetzt werden der Argonstrom und der Rückflusskühler ausgestellt und der Rundkolben vorsichtig entfernt. Durch kräftiges Schwenken wird der entstandene Bodensatz aufgeschlämmt und das Reaktionsgemisch in einen 250 ml-Erlenmeyerkolben überführt.

Der Erlenmeyerkolben wird nun offen im Abzug für 24 Stunden stehengelassen. Von der Suspension werden danach etwa 10 ml mit Hilfe einer Pasteurpipette in ein kleines Schnappdeckelglas überführt. Danach wird ein kleiner Tropfen der Lösung entnommen und um ein Tausendfaches verdünnt und diese Lösung in einem weiteren Schnappdeckelglas mit Hilfe eines Laserpointers untersucht.

Weil das Reaktionsprodukt in Propan-2-on (Aceton) löslich ist, können verschmutzte Glasgeräte mit ihm gereinigt werden.

Beobachtung:

Alle Edukte des Versuches weisen keine Färbung auf und sind transparent. Trotz des Digestorium ist bei der Handhabung mit dem MMA ein typischer Geruch zu vernehmen. Nach der Zugabe von Toluol und MMA in das Wasser im Rundkolben tritt eine milchige Trübung ein und es kommt zu einem Rückfluss im Rückflusskühler. Bei der Zugabe des Kaliumperoxodisulfates ist keine Veränderung zu beobachten.

Nach den 24 Sunden Ruhezeit im Erlenmeyerkolben hat sich am Boden ein Niederschlag abgesetzt und die Suspension ist weiterhin milchig trüb. Bei einer Verdünnung von 1:1000 ist sie augenscheinlich transparent und farblos. Als der Strahl des Lasers diese Suspension passiert, ist eine deutliche Streuung des Lichtes zu sehen, was in Abbildung 35 zu sehen ist.



Abbildung 35: Nanostrukturiertes PMMA streut Licht in wässriger Suspension

Diskussion:

Das Entfernen des Stabilisators Hydrochinon aus dem Monomer MMA ist zwingend notwendig, weil es sonst im Versuch nicht polymerisieren würde. Dieser Stabilisator ist dem MMA zugegeben, damit es in den Vorratsflaschen nicht polymerisiert, was sonst in der Anwesenheit von Sauerstoff passieren würde. Sauerstoff ist im elementaren Zustand ein Diradikal und würde deshalb eine Startreaktion zu einer unkontrollierten Polymerisierung auslösen, weshalb die Reaktion unter Inertgasatmosphäre stattfinden muss. Aluminiumoxid eignet sich zur Entfernung des Stabilisators, weil es ihn absorbiert und das MMA passieren kann, ähnlich wie bei einer Säulenchromatographie.

Die milchige Trübung nach der Zugabe von Toluol und MMA in das Wasser im Rundkolben lässt sich erklären, weil sich MMA in Toluol löst und beide Substanzen unlöslich in Wasser sind und somit die organische Phase bilden, welche sich über der wässrigen befindet. Durch das kräftige Rühren mit dem Magnetheizrührer kommt es zu einer ständigen Durchmischung beider Phasen und zur Ausbildung von kleinen Monomer-Lösungsmittel-Tröpfchen, welche laut SLOMKOWSKI ET AL. (2011, S.2245) eine Größe von etwa 10 µm haben. In diesen Tröpfchen polymerisiert das MMA nach Zugabe von Kaliumperoxodisulfat zu PMMA. Alternativ kann auch Dibenzoylperoxid als Radikalbildner genutzt werden.

Zunächst kommt es durch die hohe Temperatur in der wässrigen Lösung zu einem Zerfall des Peroxodisulfations in zwei Sulfatradikale:



Abbildung 36: Ein Peroxodisulfation zerfällt bei hoher Temperatur zu zwei Sulfatradikalen

Nun reagiert das entstandene Sulfatradikal mit MMA zu einem neuen, größeren Radikal, was den Kettenstart kennzeichnet:



Abbildung 37: Reaktion von einem Sulfatradikal mit einem MMA-Molekül

Beim sogenannten Kettenwachstum reagiert das beim Kettenstart entstandene Radikal erneut mit einem MMA-Monomer. Diese Reaktion läuft immer wieder ab, sodass ein immer größeres Radikal entsteht:


Abbildung 38: Kettenwachstum des PMMA-Moleküls

Das Kettenwachstum kann auf verschiedene Weisen abbrechen. So können zwei wachsende Ketten aufeinandertreffen und kombinieren oder disproportionieren, oder eine wachsende Kette kann mit einem Starterradikal reagieren. Im Folgenden ist die erste Möglichkeit dargestellt:



Abbildung 39: Reaktion zweier Radikale führt zum Kettenabbruch

Ein Radikal kann auch mit dem Lösungsmittel Toluol reagieren, dieses bildet dann ebenfalls ein Radikal und kann so unerwünschter Weise in die Monomerkette aus MMA integriert werden.

Nach dem Reaktionsende und dem Sedimentieren im Erlenmeyerkolben kommt es zur Auftrennung von makroskopischen und mikroskopischen PMMA-Teilchen. Die makroskopischen Teilchen sind mit dem bloßen Auge zu sehen, haben sich am Boden des Erlenmeyerkolbens abgesetzt und sind transparent farblos. Die milchige Suspension ist die Suspension von mikroskopischen PMMA-Teilchen in Wasser, wobei sich diese nur unter Zentrifugation aus dem Wasser absetzen würden. Der Kolben wird während der Sedimentationszeit nicht abgedeckt, damit das Toluol und nicht polymerisiertes MMA verdampfen können und so von der Suspension keine Gesundheitsrisiken mehr ausgehen. Die mikroskopischen Teilchen sind in starker Verdünnung in Wasser nicht mehr zu sehen, streuen aber während des Durchdringens der Suspension Licht, sodass der Laserstrahl sichtbar ist. Mit Hilfe einer optischen Winkelmessapparatur kann die Teilchengröße der PMMA-Teilchen durch Messung des Streuwinkels in Bezug zur Strahlebene bestimmt werden. Die Streuintensität wird an zwei beliebigen Winkeln gemessen, z.B. 60° und 120°, und damit die Unsymmetrie bestimmt, indem der Messwert für den kleineren Winkel durch den für den größeren Winkel dividiert wird. Die Unsymmetrie wird nun für unterschiedliche Konzentrationen bestimmt und gegen die Konzentration aufgetragen, um aus der Regressionsgeraden die Unsymmetrie für unendliche Verdünnung zu bestimmen, welche der Schnittpunkt mit der y-Achse ist. Es müssen hier keine genauen Konzentrationen verwendet werden, sondern es reicht aus, eine genaue Verdünnungsreihe zu verwenden (HIEMENZ & RAJAGOPALAN 1997, S.208ff.).

Im nächsten Schritt wird aus der Streuintensität und den beiden Messwinkeln ein Graph erstellt, der die Unsymmetrie Z in Abhängigkeit von dem Teilchendurchmesser d geteilt durch die Wellenlänge des Lasers λ darstellt (HIEMENZ & RAJAGOPALAN 1997, S.208ff.):

$$Z = \frac{P_{60}}{P_{120}}$$

$$= \frac{\left[\frac{3}{2\pi \cdot \frac{d}{\lambda} \cdot \sin\left(\frac{60^{\circ}}{2}\right)} \cdot \left(\sin\left(2\pi \cdot \frac{d}{\lambda} \cdot \sin\left(\frac{60^{\circ}}{2}\right)\right) - \left(2\pi \cdot \frac{d}{\lambda} \cdot \sin\left(\frac{60^{\circ}}{2}\right) \cdot \cos\left(2\pi \cdot \frac{d}{\lambda} \cdot \sin\left(\frac{60^{\circ}}{2}\right)\right)\right)\right)\right]^{2}}{\left[\frac{3}{2\pi \cdot \frac{d}{\lambda} \cdot \sin\left(\frac{120^{\circ}}{2}\right)} \cdot \left(\sin\left(2\pi \cdot \frac{d}{\lambda} \cdot \sin\left(\frac{120^{\circ}}{2}\right)\right) - \left(2\pi \cdot \frac{d}{\lambda} \cdot \sin\left(\frac{120^{\circ}}{2}\right) \cdot \cos\left(2\pi \cdot \frac{d}{\lambda} \cdot \sin\left(\frac{120^{\circ}}{2}\right)\right)\right)\right)\right]^{2}}$$

$$(8)$$

Für den Wert von $\frac{d}{\lambda}$ werden hier beliebige Werte eingesetzt, sodass der Wert für die Unsymmetrie etwa zu dem berechneten Wert passt. Nun wird aus dem Diagramm ein Wert für $\frac{d}{\lambda}$ bestimmt, bei dem der theoretische Unsymmetriewert am besten zur ermittelten Unsymmetrie passt. Dieser Wert wird mit der Wellenlänge des Lasers multipliziert, um den Teilchendurchmesser zu erhalten:

$$d = \frac{d}{\lambda} \cdot \lambda \tag{9}$$

Die lichtmikroskopische Untersuchung der entstandenen PMMA-Teilchen zeigt, dass nicht wie erwartet Kugeln entstanden sind, sondern eher längliche Gebilde, die insgesamt keine definierte Struktur aufzeigen. In Abbildung 40 ist ein solches Gebilde in 400x-Vergrößerung zu sehen. Hier wird vermutet, dass ungünstige Reaktionsbedingungen, wie z.B. Restsauerstoff in der Emulsion oder eine zu langsame Rührgeschwindigkeit, dazu geführt haben, dass sich keine Teilchen in Kugelform gebildet haben.



Abbildung 40: Lichtmikroskopische Aufnahme eines entstandenen PMMA-Teilchens in 400x-Vergrößerung

Didaktische Überlegungen:

Im KC (2016, S.27) lässt sich das Thema in der Q2.2-Phase im Themenfeld "Grundlagen der Kunststoffchemie" und im Basiskonzept Struktur-Eigenschaft verorten.

Kunststoffe sind allen SuS aus dem Alltag bekannt, obwohl einige nicht wissen, dass sie zuvor schon mit PMMA in Kontakt gekommen sind. So findet es sich z.B. in Plexiglasscheiben, Kunststoffklebern oder in sogenannten Acrylnägeln in der Maniküre, weil es durch unterschiedliche Additive sehr vielseitig ist. Im Labor werden häufig Gegenstände in Acrylglas eingegossen, wenn sie dauerhaft konserviert werden müssen, oder Glasgeräte aus dem Labor können mit einer dünnen Schicht Acrylglas überzogen werden, um eine bessere Widerstandsfähigkeit bei Schlagbelastungen zu erreichen. Aus diesem Grund wird es auch in der Zukunft viel Verwendung im Alltag finden. An diesem Versuch kann exemplarisch der Mechanismus der radikalischen Polymerisation verdeutlicht werden und gleichzeitig aufgezeigt werden, dass Teilchen in der Nanowelt andere Eigenschaften zeigen als in der makroskopischen Anwendung.

In diesem Zusammenhang kann auch über Nachhaltigkeit beim Einsatz von PMMA diskutiert werden und ob es bei allen Anwendungen als Ersatz für Mineralglas unter Umweltaspekten verwendet werden sollte. Unter dem Gedanken der Vermeidung von Gefahrenstoffen, hier Kaliumperoxodisulfat, könnte ebenfalls nanostrukturiertes Titandioxid mit UV-Licht bestrahlt werden, welches dann eine photokatalytische Radikalbildung bei geeigneten Stoffen zeigt, z.B. bei MMA.

5. Zusammenfassung der Experimente und ein Ausblick in die Zukunft

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die durchgeführten Versuche gut funktioniert haben und es bei Beachtung der genauen Versuchsvorschriften zu keinen größeren Schwierigkeiten kommen sollte. Interessant ist nun zu sehen, wie SuS oder Studentinnen und Studenten die Versuche durchführen und mit ihnen die gezeigten Phänomene begreifen. Denkbar wäre z.B. an ausgewählten Stellen im Unterricht abzuwägen, ob Versuche zu Nanostrukturen gut in den Sequenzplan der Unterrichtseinheit passen und besonders darauf hinzuweisen, dass es sich hierbei um eine interdisziplinäre Thematik handelt. Der Schuleinsatz des AFMone ist kompliziert, da es zum einen in der Anschaffung kostspielig ist und zum anderen auch nur an speziellen Stellen im Unterricht einsetzbar wäre. Hier bietet sich an, eine Projektwoche zum Thema Nanostrukturen zu veranstalten oder ein Schülerlabor an der Universität Kassel anzubieten, wo das AFMone verfügbar ist. Der Einsatz der RKM ist ebenfalls Thema im Physikunterricht, weshalb auch ein Physikkurs mit dem AFMone arbeiten könnte.

Die Versuche 2 (Thermochromie von Titandioxid) und 7 (Maisstärke-Wasser-Suspension als nichtnewtonsches Fluid) sind einfachste Versuche, die zwei interessante Effekte von nanostrukturierten Materialien zeigen, die aber auch bei größer strukturierten Teilchen zu beobachten sind. Etwas anspruchsvoller ist der Versuch 1 (Präparation selbsthergestellter Messspitzen aus Kupferdraht), der SuS einen Einblick in den Aufbau von Cantilevern gewährt und sie dabei gleichzeitig anleitet, eigene Messspitzen aus Kupferdraht herzustellen. Die Versuche 5 (Darstellung des Lotuseffektes mit einer nanostrukturierten Kupferoberfläche) und 6 (Herstellung einer nanostrukturierten Silicatoberfläche) bieten einen Einblick in Oberflächeneffekte und den damit verbundenen Benetzungswinkel, der darüber entscheidet, ob die Oberfläche benetzt wird, oder ob die Substanz abperlt. Der Bau einer einfachen organischen Solarzelle stand bei den Versuchen 3 (Herstellung von elektrisch leitfähigem Transparentglas) und 4 (Bau einer organischen Solarzelle mit Hibiskustee) im Fokus, wobei die SuS sämtliche Komponenten selbst herstellen können, wodurch das Verständnis des Aufbaus viel besser vermittelt wird als mit einem fertigen Baussatz. Ein Standardversuch aus dem Schulalltag wird mit Versuch 8 (Eloxieren von Aluminium) durchgeführt, wobei es an sich weniger um die Redoxreaktion geht, als vielmehr um das Entstehen von kleinen Poren auf der Oberfläche, die ein Einfärben des Werkstücks ermöglichen. Als komplexester Versuch wird der Versuch 9 (Synthese von nanostrukturiertem Acrylglas) angesehen, der aber einen guten Einblick in das optische Verhalten von Nanoteilchen bietet und gleichzeitig eine wichtige Reaktion in der Kunststoffchemie behandelt. Durch den anspruchsvollen Aufbau der Syntheseapparatur erhalten die SuS gleichzeitig einen Einblick in den Laboralltag eines Chemikers.

Etwas schwieriger war die Vermessung der Oberflächen mit dem AFMone, wobei das Einrichten des RKMs vor der eigentlichen Messung am meisten Erfahrung benötigt. Hier sollte auf jeden Fall eine geschulte Person den SuS Hilfestellungen geben, damit sie die richtigen Einstellungen finden und die empfindlichen Cantilever und Messspitzen nicht beschädigt werden. Es kann durchaus auch vorkommen, dass eine Probe mehrfach vermessen werden muss, bis ein zufriedenstellendes Messbild erhalten wird, was immer eingeplant werden sollte. Wenn die Messung gelingt, bieten der einfache Aufbau des AFMone und das erhaltene Messbild den SuS einen guten Einblick in eine Messmethode der modernen Oberflächenstrukturaufklärung.

Das Themengebiet "Nanostrukturen" bietet jetzt schon viele Anwendungsmöglichkeiten und wird in Zukunft weiterhin an Bedeutung gewinnen. So wird zurzeit an Additiven im Nanomaßstab für Kunststoffe, Textilien und Farben geforscht, welche die Eigenschaften der Hauptprodukte spezifizieren. Außerdem ist es Forschern gelungen, ein Nanorobotersystem zu produzieren, mit welchem gezielt Moleküle auf der DNA eines menschlichen Genoms angebracht werden konnten (TOKURA 2018, S.2808). Spannend bleibt die Frage, inwieweit die Nanotechnologie in Zukunft Lösungen für die großen Probleme der Zeit findet, wie Klima- und Umweltschutz, Vermeidung von Kunststoff oder Energiewende. Aus diesen Gründen ist zu vermuten, dass SuS durch diese Versuche zum Themenbereich "Nanostrukturen" motiviert werden, weiteres Wissen über diese zu erlangen und dabei Chancen und Risken abwägen lernen, und dass das Thema Einzug in die KC der Länder findet.

6. Literaturverzeichnis

- ASSELBORN, W. (Hrsg.) (2009). Chemie heute: S II Gesamtband. 1.Auflage. Braunschweig: Schroedel-Verlag.
- ATKINS, P.W., DE PAULA, J. (2006). *Physikalische Chemie*. 4. Auflage. Weinheim: Wiley-VCH-Verlag.
- BARGEL, H.-J., SCHULZE, G. (2008). *Werkstoffkunde*. 10.Auflage. Heidelberg: Springer-Vieweg-Verlag.
- BARKE, H.-D., HARSCH, G., MAROHN, A., KREES, S. (2015). *Chemiedidaktik kompakt: Lernprozesse in Theorie und Praxis*. 2.Auflage. Berlin: Springer-Spektrum-Verlag.
- BAUER, S., STOCK, N. (2008). MOFs Metallorganische Gerüststrukturen. Funktionale poröse Materialien. *Chemie in unserer Zeit*. 1/42, 12–19. DOI:10.1002/ciuz.200800434.
- BETHKE, C., ADELUNG, R., SCHWARZER, S. (2017). Generierung einer mikround nanostrukturierten Kupferoberfläche mit Lotos-Effekt – Ein Versuch für die Sekundarstufen I und II. *Chemkon*. 1/24, 31-38. DOI: 10.1002/ckon.201710290.
- BINNIG, G., QUATE, C., GERBER, C. (1986). Atomic Force Microscope. *Physical Review Letters*. 9/56, 930–933. DOI:10.1103/PhysRevLett.56.930
- BLUME, R. (1994). Chemie für Gymnasien. 1. Auflage. Berlin: Cornelsen Verlag.
- BÖHME, G. (2000). *Strömungsmechanik nichtnewtonscher Fluide*. 2. Auflage. Leipzig: Teubner-Verlag.
- DENG, X., MAMMEN, L., BUTT, H.-J., VOLLMER, D. (2011). Candle Soot as a Template for a Transparent Robust Superamphiphobic Coating. *Science*. 335/67, 67–70. DOI: 10.1126/science.1207115.
- DEUTSCHE-GESETZLICHE-UNFALLVERSICHERUNG (2010). Stoffliste zur Regel "Unterricht in Schulen mit gefährlichen Stoffen". https://www.sichereschule.de/_docs/pdf/guv-sr_2004.pdf (abgerufen am 19.06.2019).
- DEUTSCHE-GESETZLICHE-UNFALLVERSICHERUNG (2019). *GESTIS-Stoffdatenbank*. https://www.dguv.de/ifa/gestis/gestis-stoffdatenbank/index.jsp (abgerufen am 19.06.2019).
- EMERSON, L., COX, G. (1994). Charging artefacts in atomic force microscopy. *Micron.* 3/25, 267–269. DOI:10.1016/0968-4328(94)90032-9.

- FROMME, B. (2004). *Bau einfacherer Solarzellen*. Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf: https://www.physik.uni-bielefeld.de/didaktik/Experimente/So-lar1.pdf (abgerufen am 01.06.2019).
- GANTEFÖR, G. (2013). *Alles Nano oder was? Nanotechnologie für Neugierige*. (1.Auflage). Weinheim: Wiley-VCH-Verlag.
- GENETIC SCIENCE LEARNING CENTER (2019). *Cell Size and Scale*. https://learn.genetics.utah.edu/content/cells/scale/ (abgerufen am 22.06.2019).
- GROPENGIEBER, H. (Hrsg.) (2016). *Fachdidaktik Biologie*. 10.Auflage. Hallbergmoos: Aulis-Verlag.
- HIEMENZ, P., RAJAGOPALAN, R. (1997). *Principles of colloid and surface chemistry*. 3.Auflage. New York: Marcel Dekker-Verlag.
- JANDER, G., SCHWEDA, E., ROSSI, R., BLASIUS, E., STRÄHLE, J. (2006). Lehrbuch der analytischen und präparativen anorganischen Chemie. 16.Auflage. Stuttgart: Hirzel-Verlag.
- Kerncurriculum (KC) des Landes Hessen f
 ür die gymnasiale Oberstufe im Fach Chemie (2016). https://kultusministerium.hessen.de/sites/default/files/media/kcgo-ch.pdf (abgerufen am 19.06.2019).
- KROTO, H., HEATH, J., O'BRIEN, J, CURL, R., SMALLEY, R. (1985). C₆₀: Buckminsterfullerene. *Nature*. 318/1985, 162–163. DOI:10.1038/318162a0.
- KUNKEL-RAZUM, K. (Hrsg.) (2017). Duden, die deutsche Rechtschreibung auf der Grundlage der aktuellen amtlichen Rechtschreibregeln. 27.Auflage. Berlin: Dudenverlag.
- LP des Landes Hamburg für die gymnasiale Oberstufe im Fach Chemie (2009). http://www.hamburg.de/contentblob/1475194/data/chemie-gyo.pdf (abgerufen am 19.06.2019).
- LP des Landes Nordrhein-Westfalen f
 ür die gymnasiale Oberstufe im Fach Chemie (2014). https://www.schulentwicklung.nrw.de/lehrplaene/upload/klp_SII/ch/KLP_GOSt_Chemie.pdf (abgerufen am 19.06.2019).
- LP des Landes Sachsen-Anhalt für die Sekundarstufe im Fach Chemie (2012). https://www.bildung-lsa.de/pool/RRL_Lehrplaene/Endfassungen/lp_sks_chemie.pdf (abgerufen am 19.06.2019).

- PAN, Q., JIN, H., WANG, H. (2007). Fabrication of superhydrophobic surfaces on interconnected Cu(OH)₂ nanowires via solution immersion. *Nanotechnology*. 18/35, 1-4. DOI: 10.1088/0957-4484/18/35/355605.
- POPADIC, R. (2011). AFMone Handbuch. 1.Auflage. Konstanz: Christiani GmbH & Co. KG.
- RADHAKRISHNAN, T. (1952). The optical properties of titanium dioxide. *Proceedings of the Indian Academy of Sciences Section A*. 3/35, 117–125. DOI:10.1007/BF03172227.
- RÖDER, T., KRAMER, T., HUBER, K., KITZEROW H.-S. (2003). Preparation of positively and negatively charged organic colloids from a single precursor. *Macromolecular Chemistry and Physics*. 204/18, 2204-2211. DOI: 10.1002/macp.200300017.
- SEEBOTH, A., KRIWANEK, J., VETTER, R. (2000): Novel chromogenic polymer gel networks for hybrid transparency and color control with temperature. *Advanced Materials*. 12/19, 1424–1426. DOI: 10.1002/1521-4095(200010)12:193.0.CO;2-N.
- SENTHILKUMAR, V., VICKRAMAN, P., JAYACHANDRAN, M., SANJEEVIRAJA, C. (2010). Structural and optical properties of indium tin oxide (ITO) thin filmswith different compositions prepared by electron beam evaporation. *Vakuum*. 84/2010, 864-869. DOI: 10.1016/j.vacuum.2009.11.017.
- SLOMKOWSKI, S., ALEMÁN, J., GILBERT, R., HESS, M., HORIE, K. (2011). Terminology of polymers and polymerization processes in dispersed systems (IUPAC Recommendations 2011). *Pure and Applied Chemistry*. 83/12, 2229-2259. DOI:10.1351/PAC-REC-10-06-03.
- SPÖRHASE-EICHMANN, U. (Hrsg.) (2013). *Biologie-Didaktik: Praxishandbuch für die Sekundarstufe I und II.* 6.Auflage. Berlin: Cornelsen-Verlag.
- STANGL, R. A. (1999). Elektrische Modellierung und Vermessung von farbstoffsensibilisierten Solarzellen: ein analytisches Modell zur Berechnung der stationären Kennlinien und Impedanzen. Universität Freiburg: https://freidok.uni-freiburg.de/dnb/download/29 (abgerufen am 01.06.2019).
- TIPLER, P. A., MOSCA, G. (2012). *Physik für Wissenschaftler und Ingenieure*.
 6.Auflage. Heidelberg: Springer-Spektrum-Verlag.

- TOKURA, Y., HARVEY, S., XU, X. (2018). Polymer tube nanoreactors via DNAorigami templated synthesis. *Chemical Communication*. 54/2018, 2808-2811. DOI: 10.1039/C7CC09620H.
- WAITZ, T., WILKE, T. (2014). Nanomaterialien im Alltag Experimente mit TiO₂. Georg-August-Universität Göttingen: http://unterrichtsmaterialien-chemie.unigoettingen.de/nano/mnu_kassel.pdf (abgerufen am 21.05.2019).
- WELT DER PHYSIK (2008). *Die Nanotechnologie geht auf Deutschland-Tournee*. https://www.weltderphysik.de/gebiet/technik/news/2008/die-nanotechnologie-geht-auf-deutschland-tournee/ (abgerufen am 25.06.2016).
- ZEPP, M. (2017). *Organische Photovoltaik für Unterricht und Lehre*. Universität Wuppertal: http://elpub.bib.uni-wuppertal.de/servlets/DerivateServlet/Derivate-6962/dc1718.pdf (abgerufen am 01.06.2019).
- ZHANG, S.-T. (2017). *Study of fluorine-doped tin oxide (FTO) thin films for photovoltaics applications*. Technische Universität Darmstadt: http://tuprints.ulb.tudarmstadt.de/6126/1/Thesis_Shan-Ting.Zhang.pdf (abgerufen am 01.06.2019).

7. Eidesstattliche Erklärung

"Ich versichere, dass ich diese Arbeit selbstständig verfasst, keine anderen als die angegebenen Hilfsmittel verwendet und sämtliche Stellen, die benutzten Werken dem Wortlaut oder dem Sinn nach entnommen sind, mit Quellenangaben kenntlich gemacht habe. Dies gilt auch für Zeichnungen, Skizzen, Notenbeispiele und bildliche Darstellungen."

Tim Göbel, Melsungen, den 27. Juni 2019

8. Anhang

Messinformationen zu der AFMone-Messung in Abbildung 13:

| System-Information | Nutzer-Information |
|--------------------------------------|--|
| XAuflösung 128 | Spitze: Kupferspitze selbsthergestellt |
| YAuflösung 128 | Kondensator: PI Einstellungen |
| XRange: 40.0 | Benutzer: Tim Göbel |
| YRange: 40.0 | Probe: Leitglas ohne Beschichtung |
| Messgeschwindigkeit: 8.0 | Untersuchung: Ermittlung Topografie |
| Messmodus: Normal Scan | Kommentar: Messung 1. 128*128, 40*40, fein |
| Mittelung: 1 | Speicherdatum: 03.06.2019 |
| Vergröberung: 1 | Speicherzeit: 10:37:14 |
| Z-Auflösung: Fein -2V bis +2V | Messstart: 09.58.56 |
| X-Y- Spannungsbereich: USB 0V bis 5V | Messende: 10.35.07 |
| | Messdauer: 00.36.11 |

Messinformationen zu der AFMone-Messung in Abbildung 19:

| System-Information | Nutzer-Information |
|--------------------------------------|--|
| XAuflösung 128 | Spitze: Kupferspitze selbsthergestellt |
| YAuflösung 128 | Kondensator: PI Einstellungen |
| XRange: 40.0 | Benutzer: Tim Göbel |
| YRange: 40.0 | Probe: Leitglas mit TiO2-Beschichtung |
| Messgeschwindigkeit: 9.0 | Untersuchung: Ermittlung Topografie |
| Messmodus: Normal Scan | Kommentar: Messung 1. 128*128, 40*40, fein |
| Mittelung: 1 | Speicherdatum: 03.06.2019 |
| Vergröberung: 1 | Speicherzeit: 09:54:49 |
| Z-Auflösung: Fein -2V bis +2V | Messstart: 09.09.46 |
| X-Y- Spannungsbereich: USB 0V bis 5V | Messende: 09.46.03 |
| | Messdauer: 00.36.17 |

Messinformationen zu der AFMone-Messung in Abbildung 23:

| System-Information | Nutzer-Information |
|--------------------------------------|--|
| XAuflösung 128 | Spitze: Kupferspitze selbsthergestellt |
| YAuflösung 128 | Kondensator: PI Einstellungen |
| XRange: 40.0 | Benutzer: Tim Göbel |
| YRange: 40.0 | Probe: Kupfer ohne Hydrophobbeschichtung |
| Messgeschwindigkeit: 8.0 | Untersuchung: Ermittlung Topografie |
| Messmodus: Normal Scan | Kommentar: Messung 1. 128*128, 40*40, fein |
| Mittelung: 1 | Speicherdatum: 03.06.2019 |
| Vergröberung: 1 | Speicherzeit: 11:20:49 |
| Z-Auflösung: Fein -2V bis +2V | Messstart: 10.42.04 |
| X-Y- Spannungsbereich: USB 0V bis 5V | Messende: 11.18.21 |
| | Messdauer: 00.36.16 |

| System-Information | Nutzer-Information |
|--------------------------------------|--|
| XAuflösung 128 | Spitze: Kupferspitze selbsthergestellt |
| YAuflösung 128 | Kondensator: PI Einstellungen |
| XRange: 40.0 | Benutzer: Tim Göbel |
| YRange: 40.0 | Probe: Kupfer mit Hydrophobbeschichtung |
| Messgeschwindigkeit: 8.0 | Untersuchung: Ermittlung Topografie |
| Messmodus: Normal Scan | Kommentar: Messung 1. 128*128, 40*40, fein |
| Mittelung: 1 | Speicherdatum: 03.06.2019 |
| Vergröberung: 1 | Speicherzeit: 12:05:19 |
| Z-Auflösung: Fein -2V bis +2V | Messstart: 11.25.25 |
| X-Y- Spannungsbereich: USB 0V bis 5V | Messende: 12.01.37 |
| | Messdauer: 00.36.12 |

Messinformationen zu der AFMone-Messung in Abbildung 24:

Messinformationen zu der AFMone-Messung in Abbildung 27:

| System-Information | Nutzer-Information |
|--------------------------------------|--|
| XAuflösung 128 | Spitze: Kupferspitze selbsthergestellt |
| YAuflösung 128 | Kondensator: PI Einstellungen |
| XRange: 40.0 | Benutzer: Tim Göbel |
| YRange: 40.0 | Probe: OT unbeschichtet |
| Messgeschwindigkeit: 8.0 | Untersuchung: Ermittlung Topografie |
| Messmodus: Normal Scan | Kommentar: Messung 1. 128*128, 40*40, fein |
| Mittelung: 1 | Speicherdatum: 24.06.2019 |
| Vergröberung: 1 | Speicherzeit: 09:34:35 |
| Z-Auflösung: Fein -2V bis +2V | Messstart: 08.57.08 |
| X-Y- Spannungsbereich: USB 0V bis 5V | Messende: 09.33.27 |
| | Messdauer: 00.36.18 |

Messinformationen zu der AFMone-Messung in Abbildung 28:

| System-Information | Nutzer-Information |
|--------------------------------------|--|
| XAuflösung 128 | Spitze: Kupferspitze selbsthergestellt |
| YAuflösung 128 | Kondensator: PI Einstellungen |
| XRange: 40.0 | Benutzer: Tim Göbel |
| YRange: 40.0 | Probe: OT mit Silicat beschichtet |
| Messgeschwindigkeit: 8.0 | Untersuchung: Ermittlung Topografie |
| Messmodus: Normal Scan | Kommentar: Messung 1. 128*128, 40*40, fein |
| Mittelung: 1 | Speicherdatum: 24.06.2019 |
| Vergröberung: 1 | Speicherzeit: 10:16:47 |
| Z-Auflösung: Fein -2V bis +2V | Messstart: 09.39.07 |
| X-Y- Spannungsbereich: USB 0V bis 5V | Messende: 10.15.25 |
| | Messdauer: 00.36.18 |

| Messinformationen zu der AFMone-Messung in Abbildung 32: | |
|--|--|
| | |

| System-Information | Nutzer-Information |
|--------------------------------------|--|
| XAuflösung 128 | X-Y- Spannungsbereich: USB 0V bis 5V |
| YAuflösung 128 | Spitze: Kupferspitze selbsthergestellt |
| XRange: 40.0 | Kondensator: PI Einstellungen |
| YRange: 40.0 | Benutzer: Tim Göbel |
| Messgeschwindigkeit: 8.0 | Probe: Aluminium elementar |
| Messmodus: Normal Scan | Untersuchung: Ermittlung Topografie |
| Mittelung: 1 | Kommentar: Messung 1. 128*128, 40*40, fein |
| Vergröberung: 1 | Speicherdatum: 14.06.2019 |
| Z-Auflösung: Fein -2V bis +2V | Speicherzeit: 12:30:04 |
| X-Y- Spannungsbereich: USB 0V bis 5V | Messstart: 11.52.32 |
| | Messende: 12.28.43 |

Messinformationen zu der AFMone-Messung in Abbildung 33:

| System-Information | Nutzer-Information |
|--------------------------------------|--|
| XAuflösung 128 | Spitze: Kupferspitze selbsthergestellt |
| YAuflösung 128 | Kondensator: PI Einstellungen |
| XRange: 40.0 | Benutzer: Tim Göbel |
| YRange: 40.0 | Probe: Aluminium eloxiert |
| Messgeschwindigkeit: 9.0 | Untersuchung: Ermittlung Topografie |
| Messmodus: Normal Scan | Kommentar: Messung 1. 128*128, 40*40, fein |
| Mittelung: 1 | Speicherdatum: 27.05.2019 |
| Vergröberung: 1 | Speicherzeit: 10:42:09 |
| Z-Auflösung: Fein -2V bis +2V | Messstart: 10.07.17 |
| X-Y- Spannungsbereich: USB 0V bis 5V | Messende: 10.40.59 |
| | Messdauer: 00.33.42 |