

# **Schulexperimente mit Kristallstrukturen aus Latex-Dispersionen**

**Ulrich Will und Hans-Josef Patt**

**Fachbereich 10 - Physik, Universität des Saarlandes, D-66041 Saarbrücken**

## **1. Einleitung**

Wenn im Unterricht experimentelle Grundlagen der modernen Methoden zur Strukturanalyse von kristallinen Festkörpern behandelt werden sollen, dann kommen als Realexperimente im wesentlichen die speziell dazu entwickelte Elektronenbeugungsröhre mit einer polykristallinen Graphitfolie [1,2] und die klassischen Verfahren mit Röntgenstrahlung in Frage [3,4]. Dabei besteht im ersten Falle der Nachteil, daß der Festkörper nicht zugänglich ist und daher auch nicht verändert werden kann. Die letztgenannten Experimente setzen verschiedene spezielle und teure Geräte voraus, sind wegen der notwendigen Sicherheitsvorschriften meist sehr zeitaufwendig und erlauben keine unmittelbare Einsicht in die einzelnen Elementarvorgänge. Aus diesen Gründen wurden Modellversuche [5,6] mit zwei- oder dreidimensionalen Gitterstrukturen entwickelt, die die genannten Nachteile mehr oder weniger gut kompensieren können, ohne dabei wesentliche Aspekte grundlegend zu verändern. In Ergänzung dazu werden im folgenden Realversuche an ladungsstabilisierten Suspensionen aus Latexkugeln mit definierten Durchmessern vorgestellt, die in noch zu diskutierenden Parameterbereichen kubische Kristallite bilden, die eine Größe von einigen Millimetern erreichen und deren Wechselwirkungseigenschaften näherungsweise durch Yukawa-Potentiale [7] beschrieben werden können. Da ihre Gitterkonstanten im Bereich der Wellenlängen des sichtbaren Lichtes liegen, können alle klassischen Verfahren der Strukturanalyse an diesen Realkristallen mit monochromatischem Licht und daher mit sehr geringem experimentellen Aufwand durchgeführt werden. Da dabei die Elementarvorgänge unmittelbar beobachtet werden können, tragen diese Versuche sehr zur Veranschaulichung der für Schüler ansonsten nicht leicht zu verstehenden Problematik bei.

## **2. Vorbereitung und Präparation der Latex-Proben**

Als Ausgangsmaterial wurden Latex-Suspensionen in Wasser verwendet, die in 2,5 ml Gebinden mit 10 % Latexanteil im Handel [8] erhältlich sind (empfohlene Lagertemperatur 4 °C) und aus negativ geladenen Latexkugeln mit einheitlichen Radien bestehen, wobei die Durchmesser im Bereich von 38 nm bis 90,7 µm gewählt werden können. Die genannten Eigenschaften resultieren aus den Herstellungsverfahren [8] der Teilchen (bis 2 µm Emulsionspolymerisation, über 2 µm Suspensions- und Quellungs-polymerisation), wobei über Mizellen als Endprodukt Kugeln mit stabilisierenden Sulfatgruppen und negativen Ladungen auf dem Außenrand entstehen, die sowohl vom Tensid als auch von den Enden der Polymerketten stammen. Diese werden durch positive Ionen in der Lösung kompensiert. Als Verunreinigung treten zusätzlich positive und negative anorganische Ionen auf. In dieser Suspension kann dann ein räumlich quasistationärer Zustand auftreten, wenn das resultierende Potential der benachbarten Teilchen ein Potentialtal am Ort jedes Teilchens erzeugt und dieses Minimum unter der mittleren thermischen Energie des Teilchens liegt. Da dabei die Bindungsenergien in

der Regel kleiner sind als in Festkörpern, können die Kristallite empfindlich auf Erschütterungen der Probe reagieren, rekristallisieren aber andererseits wieder, wenn die Probe erschütterungsfrei gelagert wird. Da die Größe der Wechselwirkungskräfte über die Teilchenkonzentration und die damit verbundene Änderung des mittleren Teilchenabstandes beeinflusst wird, ist diese Größe bei einer vorgegebenen Probe ein wesentlicher Parameter für die Kristallbildung. Da andererseits die genannten Verunreinigungen das lokale Potential durch ihre Abschirmwirkung stark beeinflussen können, müssen diese nach Möglichkeit entfernt werden. Dies kann gemäß der folgenden Anleitung erfolgen.

Zur Reinigung einer Suspension wurden handelsübliche Kunstharzaustauscher [8] (Kationen- bzw. Anionenaustauscher Dowex 50WX4 bzw. 1X8 p.A.) verwendet, die jedoch vor ihrer Anwendung ebenfalls einer Reinigungsprozedur unterzogen werden müssen. Dazu sind für beide Austauscher im einzelnen jeweils folgende Schritte erforderlich: 1. 10 g Ionenaustauscherharz abgewogen, in ein 300 ml Becherglas füllen, 2. Harz 30 min in 100 ml ultrareinem Wasser bei etwa 85 °C mit einem Magnetrührer rühren (nicht kochen), 3. nach dieser Zeit Wasser abgießen, Harz mit 50 ml kaltem Methanol versetzen und ebenfalls 30 min rühren, 4. nach dieser Zeit Methanol abgießen. Die genannten Schritte sind in der angegebenen Reihenfolge dreimal zu wiederholen. Nach dem letzten Methanolwaschgang wird das Harz mit mindestens 400 ml kaltem Wasser gespült und in einem Glasfiliertiegel abgesaugt. Da der Reinheitsgrad des Anionenaustauschers auch nach erfolgter Erstreinigung nicht ausreichend ist, muß dieser gemäß folgender Vorschrift [9] zusätzlich behandelt werden: 1. Austauscher mit 200 ml 3N-Natronlauge in ein Becherglas geben, 30 min mit dem Magnetrührer rühren, 2. danach Lauge mit dem Glasfiliertiegel absaugen, 3. Harz mit 300 ml heißem Wasser von etwa 85 °C waschen, umrühren und absaugen, 3. anschließend 50 ml kaltes Methanol einfüllen, umrühren und absaugen, 4. Harz mit 500 ml kaltem Wasser spülen. Nun werden die Schritte 1 bis 4 wiederholt, wobei aber an Stelle von Natronlauge 3N-Salzsäure verwendet wird. Beide Prozeduren müssen jeweils viermal durchgeführt werden. Unmittelbar vor ihrer Anwendung müssen beide Ionenaustauscher formiert werden. Dazu werden der Anionenaustauscher mit 100 ml 3N-Natronlauge und der Kationenaustauscher mit 100 ml 3N-Salzsäure versetzt, etwa je 30 min gerührt, abgesaugt und anschließend mit Wasser solange gewaschen, bis keine Änderung des pH-Wertes mehr feststellbar ist. Danach sollten die Ionenaustauscher innerhalb von 4 Stunden zur Anwendung kommen [8].

Zur Gewinnung beobachtbarer Kristalle müssen die oben genannten Latex-Lösungen mit Hilfe einer Mikropipette im Verhältnis 1:20 bis 1:320 mit ultrareinem Wasser verdünnt werden. Die verdünnten Lösungen wurden dann in rohrförmige Quarzküvetten (Außendurchmesser 10 mm, Innendurchmesser 7 mm, Länge 100 mm) gefüllt, wobei Quarzglas verwendet wird, um ein Ausbluten, wie es bei üblichen Gläsern vorkommt, zu verhindern. Zur Entfernung der Verunreinigungen kommen dann die vorbereiteten Ionenaustauscher zur Anwendung. Dazu wird aus gleichen Gewichtsanteilen der oben genannten Typen ein Mischbettionenaustauscher hergestellt. In jede Probeküvette werden nun mit Hilfe eines Spatels 0,4 g der Mischung eingefüllt. Anschließend wird diese mit einer wasserdichten Folie (z. B. Nescofilm) verschlossen. Läßt man die Proben nun

an einem ruhigen Ort stehen, erfolgt die Kristallisation in der Regel erst nach längerer Zeit, weil in diesem Falle der Reinigungsvorgang nur sehr langsam durch Diffusion und eventuell thermische Konvektion stattfinden kann. In der Literatur sind dazu Zeitangaben von einigen Tagen [10] über einige Wochen [11] bis zu 30 Tagen [12] zu finden. Die Zeitdauer kann auf etwa einen Tag reduziert werden, wenn die Proben mit einem Rührwerk in horizontaler Lage während dieser Zeit langsam (etwa 6 Umdrehungen/min, geregelte Bohrmaschine mit selbst gefertigter Halterung) gedreht werden. Wenn anschließend die Proben an einem erschütterungsfreien Ort aufbewahrt werden, findet die Kristallisation in der Regel nach etwa 15 bis 120 min statt.

### 3. Durchgeführte Versuche und Ergebnisse

Zur Vorbereitung der Versuche wurden zuerst einmal das Kristallisationsverhalten von Latexsuspensionen mit unterschiedlichen Teilchengrößen (Durchmesser 69 nm, 102 nm und 453 nm) untersucht. Im sichtbaren Licht beobachtbare Kristalle wurden nur mit den Teilchen des Durchmessers 102 nm erreicht, so daß alle im folgenden beschriebenen Experimente mit dieser Teilchensorte durchgeführt wurden. Bei den kleineren Teilchen konnte keine Struktur festgestellt werden, was einmal auf eine fehlende Struktur oder zum anderen auf zu kleine Gitterabstände hindeuten könnte. Im Falle der größeren Partikel konnte zwar eine Struktur in der Nähe der Küvettenwand beobachtet werden, andererseits erwiesen sich diese Lösungen wegen der starken Lichtabsorption als ungeeignet für die geplanten Versuche.

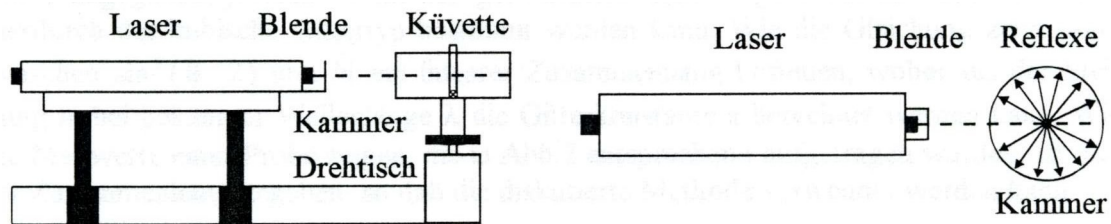


Abb.1: Übersicht über die experimentelle Anordnung für den Debye-Scherrer Versuch

Weil die Proben in polykristalliner Form vorliegen, wurde zur Untersuchung ihrer Struktur das Verfahren nach Debye-Scherrer eingesetzt. Da die Proben ein opalisierendes Aussehen (ähnlich dem Schmuckstein Opal) besitzen und bei geeignetem Lichteinfall verschiedenfarbige Reflexe zu beobachten sind, liegt die Vermutung nahe, daß die Gitterabstände in den Kristalliten von der Größenordnung der Wellenlänge des sichtbaren Lichtes sind. Daher wurden die ersten Versuche mit einem schulüblichen He-Ne-Laser mit einer Wellenlänge  $\lambda$  von 632,8 nm durchgeführt, wobei der prinzipielle Aufbau in Abb.1 dargestellt ist. Die Quarzküvette wird durch eine zentrische Bohrung im Deckel einer zylindrischen Kammer aus Plexiglas (Außendurchmesser 10 cm, Höhe 6 cm) eingeführt und durch eine Vertiefung in der Mitte des Kammerbodens zentriert. Da sich die Kammer auf einem Drehtisch befindet, können sowohl die Probe als auch die Kammer unabhängig um ihre vertikale Achse gedreht werden. Der Laserstrahl trifft die Probe zentrisch in der Kammermitte. Zur Vermeidung von größeren Winkeländerungen beim Durchgang des Lichtes durch die Quarzwand des Probenhalters wird die Plexiglaskammer möglichst ohne Luftblasen mit Wasser gefüllt. Zur Bestimmung der

Ablenkungswinkel kann wahlweise in der Mitte des äußeren Randes der Kammer eine Winkelskala angebracht werden oder die auftretenden Reflexe können auf transparentem Papier mit dünnem Filzschreiber festgehalten werden. Eine Zusatzhalterung am Drehtisch und ein entsprechend geschaltetes Präzisionspotentiometer erlauben zusätzlich eine winkelabhängige Registrierung der Lichtintensität mit einer Photodiode auf einem X-Y-Schreiber.

Die Auswertung der Messergebnisse erfolgt zuerst einmal unter der Annahme, daß die Kristallite eine kubische Grundstruktur aufweisen. In diesem Falle lautet die Bragg-Bedingung für die bei konstruktiver Interferenz zu erwartenden Reflexe:

$$\sin^2\left(\frac{\vartheta}{2}\right) = \frac{\lambda^2}{4n^2a^2} \cdot (h^2 + k^2 + l^2) = m \cdot \hat{N} \quad \text{mit} \quad m = \frac{\lambda^2}{4n^2a^2} \quad \text{und} \quad \hat{N} = h^2 + k^2 + l^2$$

( $\vartheta$  = Winkel zwischen austretendem und gebeugtem Licht,  $\lambda$  = Wellenlänge des einstrahlenden Lichtes,  $n$  = Brechungsindex des Lösungsmittels der Probe (Wasser:  $n = 1,33$ ),  $h, k, l$  = Miller Indizes,  $a$  = Gitterkonstante des Kristalls).

h	1	1	1	2	2	2		2	2	3	3	2	3	3		4
k	0	1	1	0	1	1		2	2	0	1	2	0	2		0
l	0	0	1	0	0	1		0	1	1	1	2	2	1		0
$\hat{N} = h^2 + k^2 + l^2$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
einfach-kubisch	x	x	x	x	x	x	o	x	x	x	x	x	x	x	o	x
kubisch-raumzentriert	o	x	o	x	o	x	o	x	o	x	o	x	o	x	o	x
kubisch-flächenzentriert	o	o	x	x	o	o	o	x	o	o	x	x	o	o	o	x

Tab.1: Übersicht über die zu den kubischen Gittertypen für entsprechende Millerindizes auftretenden Reflexe (x = Reflex vorhanden, o = Reflex fehlt)

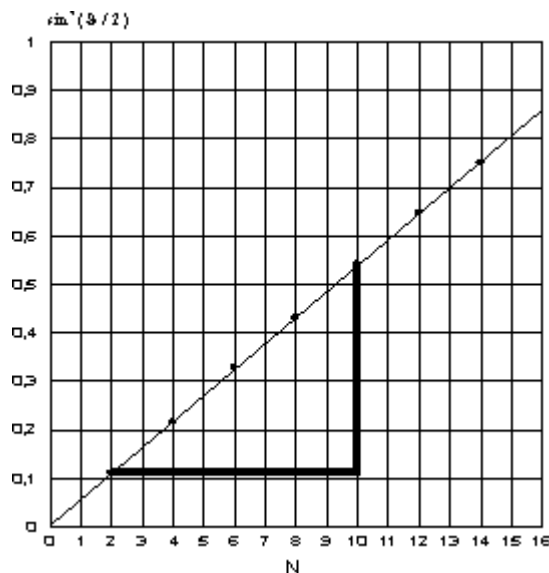


Abb.2: Darstellung der Meßwerte  $\vartheta$  der Reflexe einer Probe ( $18,5 \cdot 10^{11}$  Teilchen/ml) in

der Form  $\sin^2(\vartheta/2)$  als Funktion von  $\hat{N}$  für Laserlicht mit  $\lambda = 632,8 \text{ nm}$  (Aus den beiden gekennzeichneten Messwerten ergibt sich eine Steigung  $m$  von  $0,0539$  und daraus für die Gitterkonstante  $a$  ein Wert von  $1024,7 \text{ nm}$ . Gemäß Tab.1 lassen die 7 Meßwerte weiter den Schluß zu, daß die Probe ein kubisch-raumzentriertes Gitter besitzt.)

Dabei fehlen, wie in der Tab.1 angegeben, jeweils die zu den gekennzeichneten  $\hat{N}$  gehörenden Reflexe, so daß hierdurch der kubische Gittertyp bestimmt werden kann. Wie die Gleichung zeigt, muß zwischen  $\sin^2(\vartheta/2)$  und  $\hat{N}$  ein linearer Zusammenhang bestehen, wobei aus der Steigung  $m$  bei bekannter Wellenlänge  $\lambda$  die Gitterkonstante  $a$  berechnet werden kann. Wie die Meßwerte einer Probe zeigen, die in Abb.2 entsprechend aufgetragen wurden, ist dieser Zusammenhang gegeben, so daß die diskutierte Methode verwendet werden kann. Die Bestimmung der Konstanten  $m$  kann natürlich auch für alle gemessenen Winkel durchgeführt werden, wobei aus der Steigung der Bestgeraden eine mittlere Gitterkonstante und ein mittlerer Fehler berechnet werden können. Für die in Abb.2 dargestellten Messpunkte ergeben sich dabei folgende Größen:  $\bar{a} = 1021,6 \text{ nm} \pm 6,2 \text{ nm}$ . Mit dem geschilderten Verfahren können nun die Gitterkonstanten für Proben mit verschiedenen Teilchenkonzentrationen ermittelt werden. Für Proben mit kubischer Struktur können dann die experimentellen Werte mit den Abschätzungen verglichen werden, die unter der Voraussetzung eines

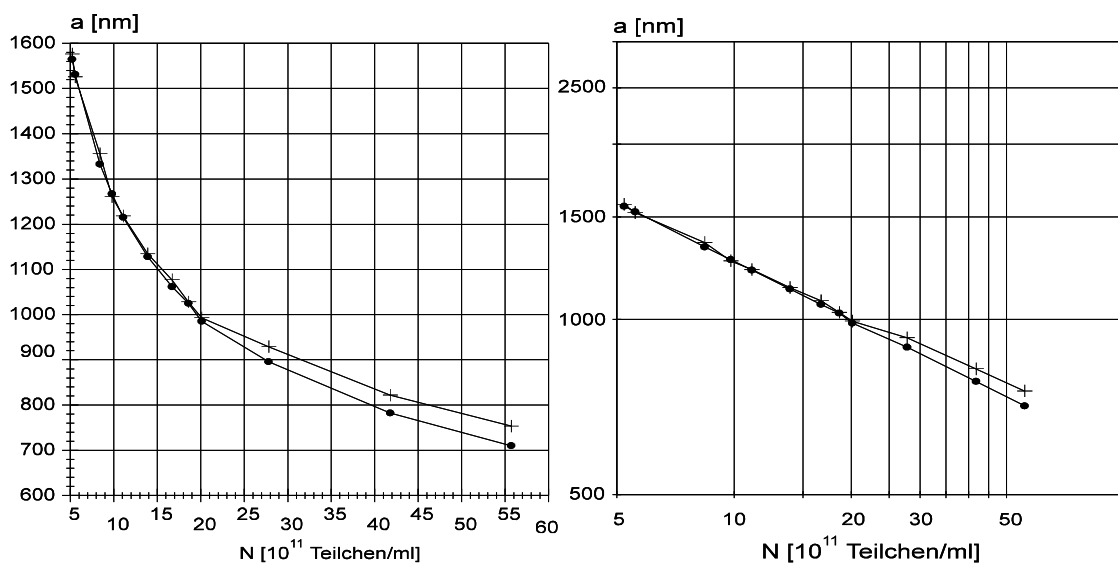


Abb 3: Darstellung der für die untersuchten kristallisierten Proben experimentell ermittelten Gitterkonstanten in linearer und logarithmischer Form als Funktion der Teilchendichte  $N$  und ihr Vergleich mit theoretischen Werten (+).

idealen Kristalls aus der Teilchendichte  $N$  und der Kenntnis des Gittertyps ableitbar sind (einfach:  $1/a^3$ , raumzentriert:  $2/a^3$ , flächenzentriert:  $4/a^3$ ). Wie aus Abb.3 ersichtlich ist, ergeben sich im untersuchten Bereich von  $5,22 \cdot 10^{11}$  bis  $5,57 \cdot 10^{12}$  Teilchen/ml gute Übereinstimmungen zwischen den experimentellen und theoretischen Werten ( $\pm 10\%$ ). Diese Abweichungen sind vergleichbar mit in der Literatur [13] angegebenen Werten ( $\pm 15\%$ ).

Die Analyse des Gittertyps der Proben ergab durchgehend kubisch-raumzentrierte Gitter. Nur bei einer Konzentration von  $8,35 \cdot 10^{12}$  Teilchen/ml zeigte sich eine flächenzentrierte Gitterstruktur. Die experimentell bestimmten Gitterkonstanten ergaben Werte zwischen 739,5 nm und 1580 nm. Bei starken Verdünnungen wird die Kristallentstehung immer unwahrscheinlicher. Die größte Gitterkonstante wurde mit 1657 nm gemessen. Diese Probe war jedoch schon nach wenigen Stunden geschmolzen und konnte nicht mehr vermessen werden.

Um die Wellenlängenabhängigkeit der Beugungsmaxima zu demonstrieren, wurden die geschilderten Experimente auch mit einer Quecksilberhochdrucklampe mit vorgeschalteten, auf die Quecksilberlinien abgestimmten Interferenzfiltern durchgeführt. Um dabei ein möglichst paralleles Lichtbündel mit geringem Durchmesser und ausreichender Intensität zu erzeugen, erfolgte das Experiment dabei in Anlehnung an die aus der Mikroskopie bekannte Köhler-Beleuchtung, deren prinzipielle Anordnung in Abb.4 dargestellt ist. Damit konnten die Proben mit den Wellenlängen 578 nm, 546 nm und 436 nm vermessen werden. Ein Vergleich mit den Laserdaten in Tab.2 zeigt die Gleichwertigkeit der Resultate.

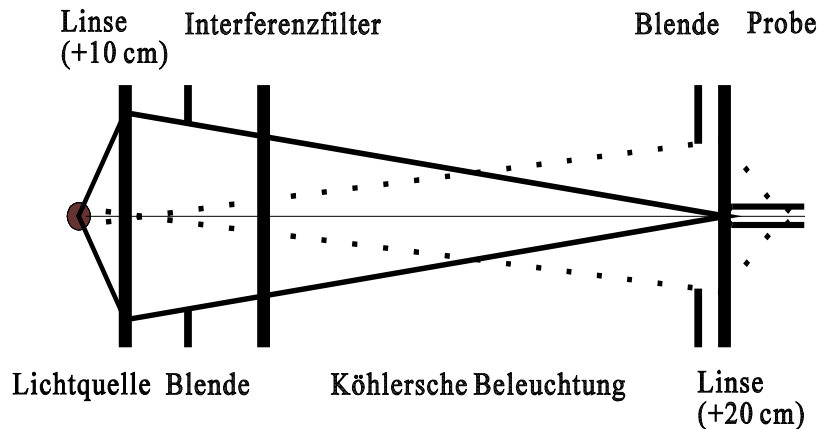


Abb.4: Beleuchtungsanordnung bei Verwendung einer Quecksilberhochdrucklampe

Wellenlänge [nm]	Gitterkonstante [nm]	Wellenlänge [nm]	Gitterkonstante [nm]
Laser 632,8	$1164 \pm 10,5$	Laser 632,8	$1262 \pm 4,6$
Hg-L.578	$1167 \pm 12,8$	Hg-L. 578	$1254 \pm 8,3$
Hg-L.546	$1178 \pm 10,8$	Hg-L. 546	$1247 \pm 2,0$
Hg-L.436	$1175 \pm 2,9$	Hg-L. 436	$1257 \pm 5,3$

Tab.2: Vergleich der Messergebnisse bei Verwendung unterschiedlicher Wellenlängen

Bezüglich der Haltbarkeit der Proben wurde festgestellt, daß diese generell bei täglichem Rühren etwa 10 Tage lang für Untersuchungen brauchbar sind. Läßt man die Proben ohne Rühren stehen, so zerfallen die Kristalle nach etwa 3 Tagen. Eine zerfallene

ne Probe kann jedoch durch Ersetzen bzw. Hinzufügen von frischem Ionenaustauscher wieder kristallisieren. Dabei wurde die interessante Feststellung gemacht, daß die Gitterkonstante nach diesem Vorgang um bis zu 44 nm größer als bei der ersten Messung war. Die wiederholte Messung der Gitterkonstanten einer Probe über eine Zeitdauer von mehreren Tagen hin ergab keine einheitlichen Ergebnisse. Bei einigen Proben war ein Anstieg der Gitterkonstanten festzustellen, andere Proben veränderten sich jedoch nicht.

#### 4. Literatur

- [1] Leybold-Didactic (Hrsg.): Elektronenbeugungsröhre. Leybold-Didactic, Hürth, 1992.
- [2] Phywe (Hrsg.): Elektronenbeugungsröhre. Phywe, Göttingen, 1993.
- [3] Babinecz, W. u. A. Rex: Röntgengerät 42 kV - 100 Demonstrations- und Praktikumsversuche. Leybold-Didactic, Hürth, 1992.
- [4] Phywe (Hrsg.): Röntgengerät mit Schreiberanschluß und Zubehör. Phywe, Göttingen, 1993.
- [5] Koppelman, G.: Lichtoptische Analogieversuche zur Kristallgitterbeugung. Teil I u. II. *PhuD* 9, 314-329, 1981 u. 10, 47-66, 1982.
- [6] Trautmann, J.: Experimente zur Beugung von Schall-, Ultraschall- und Mikrowellen an Modellkristallen und ihre Simulation. Universität des Saarlandes, Saarbrücken, 1987.
- [7] Kremer, K. M. O. Robbins a. G. S. Grest: Phase Diagramm of Yukawa Systems: Model for Charge-Stabilized Colloids. *Phys. Rev. Lett.* 57, 2694-2697, 1986.
- [8] Seradyn Inc. (edit.): Uniform Latex Particles. edition 4. Seradyn Inc., Indianapolis, 1987
- [9] Vanderhoff, J. W. a. H. J. Van Den Hul: The Characterization of Latex Particle Surfaces by Ion Exchange and Conductometric Titration. *J. Electroanal. Chem.*, 37, 161-182, 1972.
- [10] Vermold, H. a. C. Segscheider: A Simple Bragg Diffraction Experiment with Harmless Visible Light. *Journ. Chem. Educ.* 67, 11, 967-970, 1990.
- [11] Carlson, R. J. a. S. A. Asher: Characterization of Optical Diffraction and Crystal Structure in Monodisperse Polystyrene Colloids. *Appl. Spectr.* 38, 297-304, 1984.
- [12] Udo, M. K. a. M. F. Souza: The Ordering of Aqueous Suspensions of Polystyrene Spheres. *Sol. stat. com.* 35, 907-910, 1980.
- [13] Ise, N., T. Okubo, K. Ito a. H. J. Nolte: Ordered Structure in Dilute Solutions of Highly Charged Polymer Latices as Studied by Microscopy. *J. Chem. Phys.* 78, 536-540, 1983.