

Zeitschrift: Helvetica Physica Acta
Band: 25 (1952)
Heft: I-II

Artikel: Die elastischen Konstanten von Eis-Einkristallen
Autor: Jona, F. / Scherrer, P.
DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-112299>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. [Mehr erfahren](#)

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. [En savoir plus](#)

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. [Find out more](#)

Download PDF: 26.01.2026

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://www.e-periodica.ch>

Die elastischen Konstanten von Eis-Einkristallen
von F. Jona und P. Scherrer (ETH., Zürich).
(30. IX. 1951.)

Summary: Two effective methods for the growing of ice single crystals up to 9 cm in diameter and 6 cm in height are given.

The five elastic constants of ice are determined from the diffraction patterns of crystals vibrating at high frequency (SCHÄFER-BERGMANN method) for a temperature of -16° C.

A comparison of the experimental with the theoretical values of PENNY²¹⁾ shows satisfactory agreement.

I. Einleitung.

Unter den physikalischen Eigenschaften des Eises, die in der Literatur schon ein recht umfangreiches Kapitel für sich beanspruchen, stellen die elastischen Grössen ein besonders interessantes Gebiet dar. Zwar sind verschiedentlich Messungen des Elastizitäts- und des Torsionsmoduls vorgenommen worden, jedoch beziehen sich diese ausschliesslich auf *polykristalline* Komplexe. Niemals ist versucht worden, alle fünf Elastizitätskonstanten c_{ik} , die den Eiskristall charakterisieren, zu bestimmen. Der Einfluss von Verunreinigungen auf die Resultate sowie auch die Wahl der Messmethoden (statisch oder dynamisch) ist schon in Zusammenhang mit anderen Eigenschaften des Eises verschiedentlich diskutiert worden¹⁾. Tatsächlich zeigen die einzelnen bisher gemessenen Grössen keine befriedigende Übereinstimmung. Es ist klar, dass auf Grund der polykristallinen Struktur die Versuchsstücke jeweils so verschiedene Eigenschaften zeigen mussten.

Es ist daher von grösstem Interesse, zunächst in dieser Hinsicht definierte Verhältnisse zu schaffen und die Messungen an grossen, fehlerfreien Einkristallen vorzunehmen. Gelingt es, entsprechende Einkristalle für die Messungen zu züchten, so ist auch der Reinheitsgrad der Substanz definiert.

Die Bestimmung des Elastizitätsmoduls E mit statischen Methoden ist sehr durch die elastischen Nachwirkungen des Eises erschwert. Es erscheint deshalb fraglich, ob durch statische Messungen überhaupt verlässliche Werte des Elastizitätsmoduls zu er-

halten sind. Von einigen Autoren wurde daher der dynamischen Methode der Vorzug gegeben, bei welcher der Wert von E aus der Fortpflanzungsgeschwindigkeit hochfrequenter elastischer Schwingungen bestimmt werden kann¹⁾. Dabei wurde dann als einzige Richtungsabhängigkeit des Elastizitätsmoduls der Winkel ϑ angegeben, den die Längsrichtung des prismatischen Eispräparates mit der Normalen zur Einfrieroberfläche bildete. Auch wenn man Einkristalle voraussetzt, so ist die optische c -Achse nicht immer senkrecht zur Gefrieroberfläche gerichtet. Daraus folgt, dass die Resultate an verschiedenen Präparaten für gleichen Winkel ϑ die gleichen Schwankungen zeigen müssen, die auch beim Winkel zwischen der optischen Achse und der Normalen zur Gefrieroberfläche auftreten (bis zu 15%). Bei polykristallinen Stücken gestalten sich die Verhältnisse naturgemäß noch unübersichtlicher.

Uns scheint es deshalb notwendig, zuerst das Problem der Züchtung grosser Einkristalle des Eises, dann deren Bearbeitung und schliesslich deren elastische Untersuchung in Angriff zu nehmen. Zweck der vorliegenden Arbeit ist die Entwicklung einiger Zuchtmethoden für die Herstellung von *Eis-Einkristallen* und die Bestimmung aller Elastizitätskonstanten des Eises. Als Messmethode wählen wir wiederum die dynamische Methode von SCHÄFER und BERGMANN, bei der die elastischen Daten aus der Beugung des Lichtes an Ultraschallwellen, die im Versuchskristall erregt werden, auszurechnen sind^{2) 3) 4)}.

Im folgenden fassen wir zunächst die wichtigsten experimentellen und theoretischen Ergebnisse der Physik des Eises zusammen.

Die Kristallstruktur des Eises ist mit Hilfe von Röntgenstrahlen verschiedentlich untersucht worden^{5) 6) 7) 8)}, wobei natürlich nur die Lage der Sauerstoffatome ermittelt werden kann. Jedes Sauerstoffatom befindet sich im Zentrum eines Tetraeders, in dessen Ecken wiederum Sauerstoffatome liegen, und zwar so, dass die Struktur des Ganzen hexagonale Symmetrie besitzt, ähnlich denjenigen des Trydimit⁹⁾. Der Abstand zwischen zwei benachbarten Sauerstoffatomen beträgt 2,76 Å und die Dimensionen der Elementarzelle sind bei $T = 0^\circ$ C durch folgende Werte gegeben^{7) 8)}:

$$a = 4,5226 \text{ Å}$$

$$c = 7,3670 \text{ Å}.$$

Als Raumgruppe gibt BARNES⁶⁾ D_{3h}^4 oder D_{6h}^4 als gleichberechtigt an, jedoch mit grösserer Wahrscheinlichkeit für D_{6h}^4 .

In neuerer Zeit berichtet aber ROSSMANN¹⁰⁾ über Versuche, die piezoelektrische und pyroelektrische Erregung des Eises nach-

weisen und demnach auf eine polare Kristallform schliessen lassen. Nach diesen Untersuchungen erweist sich ein nicht verzwillingter Eis-Einkristall immer als kräftig piezoelektrisch und pyroelektrisch erregbar. Der piezoelektrische Effekt soll um etwa eine Zehnerpotenz grösser sein als bei Turmalin. Das Eis würde also nicht der holoeedrischen Klasse D_{6h} , die nicht piezoelektrisch ist, und auch nicht der Klasse D_{3h} , die wohl piezoelektrisch aber nicht pyroelektrisch ist, angehören. ROSSMANN schlägt die dihexagonale-pyramidalen Klasse C_{6v} des hexagonalen Systems vor: Der Eiskristall wäre also damit hemimorph mit polarer sechszähliger Hauptachse.

Die Röntgen-Untersuchungen erlauben, die Stellung der Sauerstoffatome mit Sicherheit festzustellen. Die Lage der Wasserstoffatome hingegen bleibt damit noch völlig ungeklärt. Theoretisch sind hierüber verschiedene Hypothesen aufgestellt worden^{6) 9) 13)}, jedoch fehlte lange die Möglichkeit einer experimentellen Kontrolle. Während es mit Röntgenstrahlen unmöglich ist, die Lagen der Wasserstoffatome festzustellen, geben *Elektronenbeugungsversuche* (die Elektronenstreuung findet ja im wesentlichen am Kern statt) eher Aufschluss über die Lage des Wasserstoffkerns im Kristallgitter. C. E. MONGAN¹¹⁾, der solche Elektronenbeugungsversucheausgeführt hat, hat schon 1935 auf die Existenz der Gruppe C_{6v} geschlossen. Mit der Entwicklung der Technik der Neutronenbeugung ist es in neuerer Zeit möglich geworden, eine direkte Strukturbestimmung der Kristalle, die Wasserstoff enthalten, durchzuführen. Der Wirkungsquerschnitt für die Beugung von Neutronen an Wasserstoff und Deuterium ist nämlich mit demjenigen des Sauerstoffs vergleichbar, so dass Interferenzeffekte von Neutronen, die an diesen Kernen gebeugt werden, zu beobachten sind.

Versuche über die Beugung von Neutronen an pulverförmigem schwerem Eis D_2O sind von WOLLAN, DAVIDSON und SHULL¹²⁾ ausgeführt worden. Die Resultate dieser Untersuchungen bestätigen die von PAULING¹³⁾ aufgestellte Hypothese über die Lage der Wasserstoffatome im Esgitter, die folgendermassen lautet. Auf jeder Linie, die zwei benachbarte Sauerstoffatome verbindet, befindet sich nur ein Wasserstoffatom, das einem der zwei Sauerstoffen näher liegt ($\sim 0,96 \text{ \AA}$) als dem anderen. In der Nähe jedes O-Atoms befinden sich nur 2 ihm benachbarte Wasserstoffe, während die zwei anderen H-Atome weiter von ihm weg liegen; dadurch entstehen also im Eis-Kristall H_2O Moleküle.

Natürlich ist diese Konfiguration nur bereichweise möglich. Der Eiskristall kann in irgendwelcher Konfiguration bestehen, die diese

Bedingungen erfüllt. Er kann aber auch die Konfiguration ändern durch Sprünge einiger Wasserstoffkerne von einer Lage in der Nähe eines Sauerstoffatoms in eine entsprechende Lage in der Nähe eines benachbarten Sauerstoffatoms. Solche Sprünge würden viele Wasserstoffatome simultan in grösseren Bereichen ausführen, so dass die Bedingung erfüllt ist, dass in der Nähe eines Sauerstoffatoms immer nur zwei Wasserstoffatome vorhanden sind.

Die Tatsache, dass oberhalb ungefähr 200° K die Dielektrizitätskonstante des Eises von derselben Grössenordnung ist, wie diejenige des Wassers, zeugt für eine beträchtliche Orientierungsfreiheit der Wassermoleküle im Eisgitter. Nach diesem Modell hat ON-SAGER (vgl. ¹³) einen Wert der Dielektrizitätskonstante ausgerechnet, der gut mit dem experimentellen Wert übereinstimmt. Wird der Eiskristall bis zu sehr tiefen Temperaturen abgekühlt, so wird er in irgendeiner der vielen Konfigurationen einfrieren, die alle den oben aufgezählten Bedingungen genügen. Unter diesen Voraussetzungen rechnet PAULING¹³) den Wert von 0,806 cal/Mol Grad für die Nullpunktsentropie des Eises aus, was in sehr guter Übereinstimmung mit dem experimentellen Werte von 0,82 cal/Mol Grad steht.

II. Züchtung grosser Eis-Einkristalle.

Wollen wir eine Methode ausarbeiten, die grosse und fehlerfreie Einkristalle des Eises künstlich herzustellen erlaubt, so liegt es nahe, zu versuchen, im Laboratorium diejenigen Verhältnisse zu reproduzieren, die in der Natur das Wachstum der Eiseinkristalle begünstigen. Gross, orientierte Einkristalle wurden oft in der Eisschicht von Landseen bei langsamem Gefrieren mit der optischen Achse fast normal zur Wasseroberfläche gefunden. Sie hatten einen Durchmesser von 1 cm bis 10 oder 20 cm. In neuerer Zeit wurden auf den Ålandinseln zwischen Finnland und Schweden sehr grosse Einkristalle des Eises beobachtet¹⁴).

Bei diesem natürlichen Wachstum ist die Wasseroberfläche mit Luft in Berührung, die beträchtlich unter 0° abgekühlt ist. Dann liegen im Wasser Schichten mit nach unten zunehmender Temperatur und Dichte. Nimmt die Temperatur allmählich ab, so friert das reine Wasser von oben nach unten und die Schichten werden dadurch nicht verschoben. Wichtig ist dabei der Umstand, dass die Abkühlung sehr langsam vor sich geht, so dass im Wasser selbst, schon bevor die Eisbildung einsetzt und vor allem wenn die Wasseroberfläche ruhig ist, eine sich möglicherweise weit erstreckende, kristallähnliche Anordnung der Wassermoleküle einstellen kann¹⁴).

Versuche, grosse Einkristalle des Eises künstlich herzustellen, sind nach unserem Wissen ausser denjenigen von ADAMS und LEWIS¹⁵⁾ keine mit Erfolg durchgeführt worden. Diese Autoren haben mit der Methode von NACKEN¹⁶⁾ aus destilliertem, ausgekochtem Wasser Einkristalle von Abmessungen bis zu 10 cm gezüchtet.

Wir haben unsere Eiskristalle im Laboratorium nach zwei Verfahren gezüchtet.

a) *Methode der langsamen Abkühlung mit parallel gerichtetem Temperaturgefälle.*

Aus unseren Vorversuchen folgt als erste wichtige Bedingung für das Entstehen grosser Einkristalle des Eises, dass das Temperaturgefälle im Wasser möglichst genau parallel gerichtet und senkrecht zur Wasseroberfläche sein muss. Ferner soll die Temperatur der umgebenden Luft beträchtlich tiefer als 0° sein. Wir führten unsere Versuche bei einer Raumtemperatur von ca. -20° C aus.

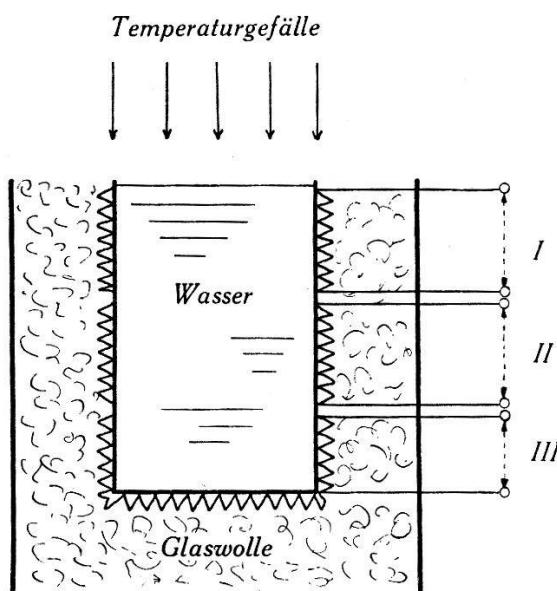


Fig. 1.

Um ein zylindrisches Gefäß (Basisdurchmesser 9 cm, Höhe 12 cm) wurde Konstantandraht dicht gewickelt, so dass mehrere (mindestens 3) voneinander getrennte, senkrecht übereinander liegende Wicklungen gleichen elektrischen Widerstandes resultieren (vgl. Fig. 1). Das Gefäß wurde dann in eine grössere Kartonschachtel mit Glaswolle-Isolation eingebettet (Dicke ca. 6 cm). Um das Temperaturgefälle möglichst parallel von oben nach unten

gerichtet zu halten wurde der Durchmesser des zylindrischen Gefässes nie grösser als 10 cm gewählt. Die Wicklungen I, II und III wurden alle in parallel an dieselbe Spannungsquelle angeschlossen und der fliessende Strom mit einem Milliampèremeter gemessen.

Die günstige Geschwindigkeit des Abkühlungsvorganges wurde durch wiederholtes Ausprobieren gefunden und dann bei allen Versuchen gleich gehalten. Ganz allgemein ergibt eine langsame bessere Resultate als eine schnelle Abkühlung. Die Temperatur des Wassers im Gefäss wird durch Regulieren der an den Wicklungen I, II und III angelegten Spannung auf 1—2° C gebracht und etwa 10 Stunden lang konstant gehalten. Diese Wartezeit ist deshalb günstig, weil sie die Bildung von horizontalen Schichten in der Wassersäule mit nach unten zunehmender Dichte erlaubt (Vermeidung von Konvektionsströmungen). Vielleicht wird dadurch die weiter oben erwähnte kristallähnliche Anordnung der Wassermoleküle möglich gemacht. Daraufhin wird der Strom in der oberen Wicklung I allein mit Hilfe eines Vorschaltwiderstandes langsam und gleichmässig verkleinert. Durch dieses Vorgehen wird das Temperaturgefälle immer vertikal gehalten. Ferner erreicht man dadurch, da zuerst immer das reine Eis kristallisiert, dass die im Wasser enthaltenen Verunreinigungen (gelösten Salze, Luft usw.) nach unten gedrängt werden. Wir haben im allgemeinen den Abkühlungsprozess schon bevor die Wicklung II stromlos wird gestoppt, so dass die Verunreinigungen nicht im Eise mitkristallisieren. Die Höhe der so erhaltenen Eiszyliner war nur etwa 5 bis 6 cm, dafür war aber der Eisblock immer glasklar und fehlerfrei.

Dafür, dass der gezüchtete Eisblock ein Einkristall sei, sind aber obige Bedingungen noch nicht hinreichend. Zuerst stellt man fest, dass die Wahl des Gefässmaterials nicht gleichgültig ist. Bei der Zucht verschiedener Kristalle aus der Schmelze hat man gelernt, dass bestimmte „Verunreinigungen“ in der Schmelze das Wachstum grosser Einkristalle begünstigen¹⁷⁾. So wachsen z. B. Einkristalle von NaCl sehr schlecht aus einer reinen Lösung, sehr leicht hingegen aus einer Lösung, die Spuren von Pb enthält. Die günstig wirkenden „Verunreinigungen“ sind fast immer Spuren von schweren Metallen, wobei die Konzentrationen kleiner als 0,01 Mol% sind. Sehr wahrscheinlich ermöglichen diese Fremdionen eine grössere Unterkühlung, ohne dass dabei die übliche Keimbildung und die darauf folgende mehrfache Kristallisation erfolgt. Bei unseren Versuchen haben wir festgestellt, dass ein metallisches, verzinktes Gefäss sich für die Bildung grosser Eiseinkristalle sehr gut, ein Glasgefäss hingegen gar nicht eignet. In dieser Hinsicht

spielt auch der Reinheitsgrad des gebrauchten Wassers eine gewisse Rolle. Mehrmals destilliertes, in Vakuum ausgekochtes Wasser im Glasgefäß eingefroren ergibt sehr kleine Einkristalle. Dasselbe Wasser ergibt, im metallischen Gefäß eingefroren, nur dann viel grössere Einkristalle, wenn es eine Zeitlang im Gefäß war, d. h. wenn Metallionen von den Wänden in das Wasser abgegeben wurden. Die besten Resultate erreichten wir mit gewöhnlichem Brunnenwasser in metallischen Gefässen nach dem oben beschriebenen Vorgang.

Der ganze Kristallisationsprozess wird vorwiegend in absoluter Dunkelheit vollzogen. Extreme Erschütterungsfreiheit des Gefäßes ist nicht notwendig: Kleinere Vibrationen dürfen sogar

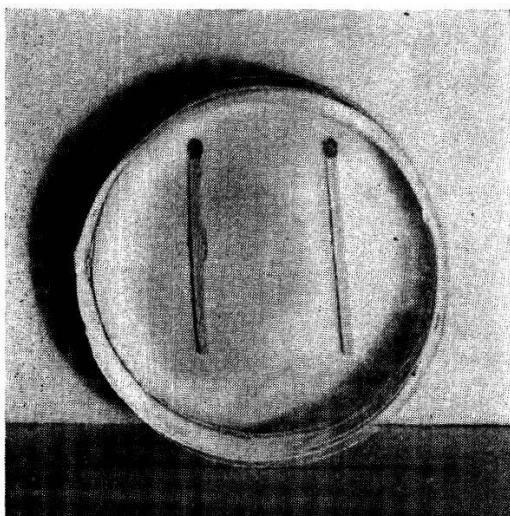


Fig. 2.

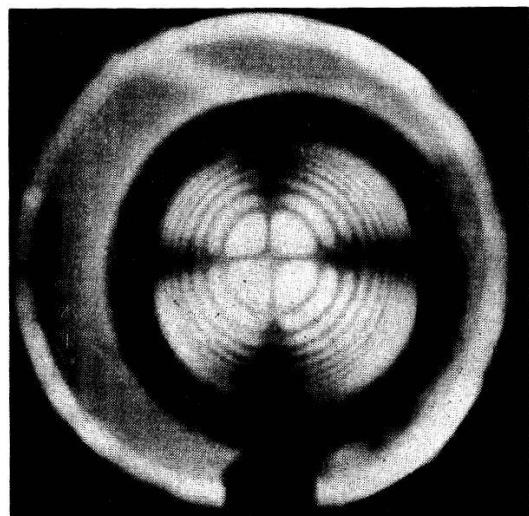


Fig. 3.

günstig sein, da damit die Unterkühlung des Wassers im ersten Moment vermieden wird.

Die gezüchteten Eiskristalle werden zwischen zwei grossen Polaroiden beobachtet und somit leicht identifiziert. Figur 2 zeigt einen Eiszyylinder von 9 cm Durchmesser und 6 cm Höhe, der aus einem einzigen Kristall besteht. Die zwei Zündhölzer befinden sich *unterhalb* des Eisblockes. In Figur 3 ist derselbe Kristall zwischen zwei Polaroiden nach Vorschaltung einer Linse photographiert worden. Das charakteristische Achsenbild beweist, dass die optische Achse des Kristalles fast parallel zur Zylinderachse, also ungefähr senkrecht zur ursprünglichen Wasseroberfläche liegt. Dies ist für alle grösseren Einkristalle der Fall, die wir mit dieser Methode erhalten haben, was die Vermutung bestätigt, dass die optische Achse eine bevorzugte Wachstumsrichtung darstellt.

b) *Methode nach Kyropoulos.*

Speziell günstig für die Zucht derjenigen Kristalle aus der Schmelze, die eine bevorzugte Wachstumsrichtung aufweisen, ist die Technik von KYROPOULOS¹⁸⁾¹⁹⁾. Nach dieser Methode konnte man u. a. NaCl-Einkristalle von 30 cm Durchmesser züchten! Sie besteht im wesentlichen darin, dass ein geeignet orientierter Keim mit Hilfe eines Trägers zuerst in Kontakt mit der Kristallschmelze gebracht und dann langsam herausgezogen wird.

Um die Kyropoulos-Methode auf die Zucht von Einkristallen des Eises anzuwenden, bauten wir eine Apparatur, die in Figur 4 schematisch wiedergegeben ist. Am unteren Ende eines 50 cm langen

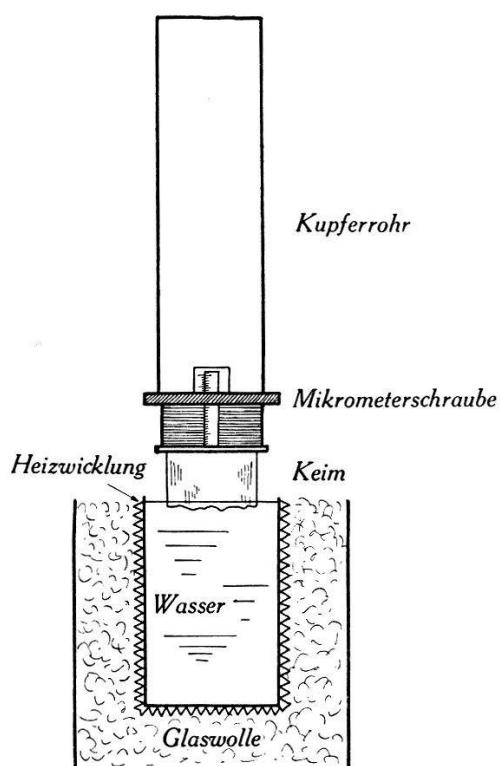


Fig. 4.

Kupferrohres von 7 cm Durchmesser ist eine Mikrometerschraube angebracht, die das feine Hin-und-Her-Schieben eines inneren Gewindes erlaubt. An der unteren kreisförmigen metallischen Platte dieses Gewindes wird ein kleinerer Einkristall aus einer anderen Zucht so angeschmolzen, dass die optische Achse vertikal liegt.

Die Aussentemperatur ist — 20° C. Die Wassertemperatur wird einige Stunden lang auf ca. 8° C konstant gehalten.

Nun wird der Keim mit der Wasseroberfläche in Berührung gebracht, wobei man dafür sorgt, dass am Keim eine Eisschicht von etwa 1 bis 2 mm abschmilzt. Daraufhin wird die Wassertemperatur

durch Verminderung des Heizstromes langsam gesenkt und gleichzeitig der Keim mit Hilfe der Mikrometerschraube langsam herausgezogen. Selbstverständlich muss dabei der Kontakt mit der Wasseroberfläche immer gewahrt bleiben. Der Wärmeentzug geschieht hier zum grössten Teil durch Leitung durch den Keim und das grosse gut leitende Kupferrohr, dessen Temperatur gleich derjenigen der umgebenden Luft, d. i. — 20° C, ist.

Durch das Fortschreiten der Kristallisation wird das Niveau der Wasseroberfläche im Gefäß sinken, vor allem dann merklich, wenn der Gefässdurchmesser nur wenig grösser als der Keimdurchmesser ist. Im allgemeinen benutzten wir Keime mit rundem Querschnitt von 4 bis 6 cm Durchmesser. Der Gefässdurchmesser war 10 cm. Infolgedessen war die Geschwindigkeit, mit welcher der Keim gehoben wurde, eine sehr geringe. Im Mittel betrug sie 0,5 mm pro Stunde.

Der Prozess wird sehr langsam fortgesetzt: In etwa 6 Tagen ist die Temperatur des noch im Gefäß bleibenden Wassers etwa 2 bis 3° C.

Man erhält somit grosse Eisblöcke von 10 cm Länge und etwa 6 cm Durchmesser, die sich zwischen gekreuzten Polaroiden als vollständig homogene, glasklare Einkristalle erweisen.

Diese Methode hat gegenüber der vorhergehenden den Vorteil, dass sie reproduzierbarer ist, den Nachteil, dass die Zuchtdauer beträchtlich länger wird.

Alle Versuche, den Keim in der Richtung senkrecht zur optischen *c*-Achse wachsen zu lassen, scheiterten vollständig. Man erhält keine Einkristalle, sondern trübe Eisblöcke voll Störungen. Nur Keime, die in der *c*-Richtung wachsen können, ergeben beliebig lange, glasklare Einkristalle.

III. Bearbeitung der Kristalle.

a) Schneiden.

Die gewöhnlichen Schneide- und Sägemethoden erweisen sich für Eis als ungünstig. Das Material ist ausserordentlich weich für statische Belastungen (Härte 1,5 der Mohrschen Skala), hingegen spaltet es mit grösster Leichtigkeit bei schlagartiger Beanspruchung. In Anbetracht der Grösse der gezüchteten Eiskristalle hatten wir genügend Material zur Verfügung, um eine Methode anzuwenden, die eine absolute Schnittsicherheit mit einem verhältnismässig grossem Materialverlust verbindet.

Eine Messerschneide von 0,5—1 mm Dicke, 8 cm Länge und 10 cm Höhe wird durch ein Gerüst quadratischen Querschnittes geführt und mit einer Heizwicklung auf 1—2° C geheizt. Sie wird in vertikaler Stellung auf den zu schneidenden Kristall gebracht und mit einem geeigneten Gewicht darauf gedrückt. Kristalle von ca. 10 cm Höhe konnten somit in der Zeit von 2—3 Stunden geschnitten werden. Auf den beiden Seiten der Schneide schmilzt während dieser Zeit das Eis bis zu 1—1,5 mm Tiefe, die Schnittfläche selber jedoch bleibt unverletzt und eben.

b) *Schleifen und orientieren.*

Der Schleifprozess wird der Reihe nach auf einer groben Feile und dann auf immer feinerem Schmirgelpapier ausgeführt. Die Haltung der zu schleifenden Kristalle mit Klemmen, Zangen u. dgl. bewährte sich nicht. Man verliert dabei das Gefühl dafür, wie der Druck des Kristalls auf die schleifende Unterlage zu verteilen ist. Die Bearbeitung erfolgte deshalb von Hand (Handschuhe!) und musste selbstverständlich mit Unterbrechungen ausgeführt werden.

Die zu untersuchenden Kristalle wurden mit Hilfe eines Polarisationsmikroskops jeweils parallel und senkrecht zur optischen *c*-Achse mit einer Genauigkeit von $\pm 20'$ bis $\pm 1^{\circ}$ orientiert.

c) *Polieren.*

Die Anforderungen, die die Schäfer-Bergmann-Technik an die Politur der Versuchskristalle stellt sind bekanntlich sehr hoch. Eine punktförmige Lichtquelle von etwa $3/100$ mm Durchmesser muss mit Hilfe eines Objektivs durch den polierten Kristall hindurch auf einem Schirm sauber abgebildet werden können, der rund 150 cm vom Kristall entfernt ist.

Eine gute optische Politur einer Eisoberfläche von 4 bis 9 cm^2 ist mit einiger Sorgfalt dadurch zu erreichen, dass man den Kristall mit geeignetem Druck auf sauberem Filterpapier analog dem Schleifprozess poliert. Die so erhaltene polierte Oberfläche ist aber innerhalb höchstens einer Minute vollständig zerstört. Es findet eine Sublimation der polierten Eisschicht in die wasserarme Atmosphäre bei -20° C statt, und die Oberfläche wird fast augenblicklich trüb und undurchsichtig. Wir durften deshalb die polierte Fläche nicht in Kontakt mit der umgebenden Luft lassen. Eine Öl- oder Lackschicht, die auf der zu schützenden Oberfläche mit einem Pinsel gestrichen oder gespritzt worden war, erwies sich immer als zu wenig gleichmäßig und homogen, um die oben er-

wähnte Abbildung zu ermöglichen. Die Schwierigkeit wurde überwunden, indem man auf die polierte Fläche Tetralin dicht auftrug (eine Flüssigkeit, die das Eis nicht löst) und darauf ein feines mikroskopisches Deckglas geeigneter Dimension drückte. Die Abbildung der feinen Lochblende ist damit ohne weiteres sauber zu erhalten. Bei der Anregung der vorbereiteten Eiskristalle mit Ultraschall wirkte aber leider die dünne Flüssigkeitschicht oft störend. Die ausserordentlich schnelle Erwärmung der Schicht ist auf dem Schirm durch die starke Schlierenbildung direkt zu verfolgen und die Abbildung wird dadurch wesentlich verschlechtert.

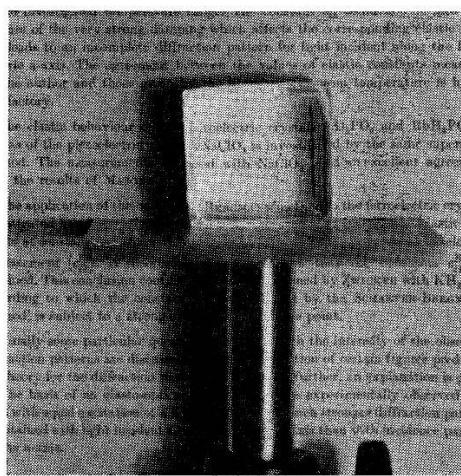


Fig. 5.

Sehr bewährt hat sich folgende Methode: Auf einer gleichmässig erwärmten (etwa 1—2°) ebenen Glasplatte wird ein sauberes, entfettetes, plan paralleles Glasstück geeigneter Abmessung gelegt. Die fein geschliffene Fläche des Eiskristalls wird so lange auf das Glasstück leicht gedrückt, bis alle Luftblasen verschwinden. Bei sorgfältiger Ausführung wird dies schon dann erreicht, wenn eine Eisschicht von weniger als 0,5 mm geschmolzen ist. Daraufhin wird die Heizung der Unterlage entfernt und der Kristall friert auf dem Glasstück fest (Aussentemperatur — 20°). Wir haben jeweils mit dem Polarisationsmikroskop kontrolliert, ob die Regelation der geschmolzenen Schicht die Homogenität des Eiskristalles nicht stört. Bei langsamem Abkühlen war dies sehr selten der Fall: Der Eiskristall erschien meist einheitlich und vollkommen mit der gewünschten Orientierung.

Der Eiskristall, den wir auf den erregenden Piezoquarz legen, trägt also auf den zwei Flächen senkrecht zum Lichtdurchgang zwei planparallele Glasstücke. Die erwünschte Abbildung ist somit sehr gut zu erreichen. Damit taucht aber die Frage auf, ob die zwei, im

Vergleich mit der weichen Eissubstanz starren Gläser die Schwingung des Eiskristalls verhindern oder irgendwie beeinflussen können.

Sehr dünn dürfen diese Gläser nicht sein. Die mikroskopischen Deckgläser werden z. B. bei der Regelation verbogen und der Eiskristall wirkt im Strahlengang dann als zylindrische Linse. Am besten bewährten sich Gläser von 0,8—1 mm Dicke.

Nun beträgt die Länge der untersuchten Eiskristalle in Richtung des Lichtdurchgangs etwa 2,2 bis 3,5 cm. Das für das Entstehen der Beugungsfigur verantwortliche Schallwellengitter ist bekanntlich im wesentlichen im inneren Teil des schwingenden Körpers anzunehmen⁴⁾. Der hemmende Einfluss der seitlichen Glasplättchen ist also sicher gering. Schliesslich erbrachten einige Aufnahmen, die teils nach diesem Verfahren, teils nach der Methode der Tetralin-Netzung gemacht wurden, den Beweis, dass jener Einfluss unterhalb der Grenze unserer Messgenauigkeit liegt. Dieselbe Kontrolle führten wir mit der Beugungsfigur bei Bestrahlung in der X-Richtung eines Quarzwürfels durch, der einmal frei und einmal zwischen zwei Glasplättchen, die mit Canada-Balsam aufgekittet waren, erregt wurde.

Figur 5 zeigt einen für unsere Zwecke bearbeiteten Eiskristall, dessen polierte Flächen senkrecht zur optischen Achse liegen.

IV. Apparatives.

Auf die Beschreibung der Apparatur verzichten wir an dieser Stelle und verweisen auf die diesbezüglichen Literaturarbeiten²⁾³⁾⁴⁾.

Ein Thermostat, wie etwa bei ⁴⁾ verwendet, kam für diese Messungen nicht in Frage. Die Untersuchung der Eiskristalle muss notwendigerweise bei tieferer Temperatur erfolgen: Will man nun den polierten Kristall aus der Kälte in ein Laboratorium bei normaler Zimmertemperatur bringen, so wird er selbstverständlich augenblicklich beschlagen, schon lange bevor man den Thermostaten zuschliessen kann. Ausserdem muss die Stellung des Kristalls im Strahlengang sorgfältig justiert werden, was bei geschlossenem Thermostaten unmöglich ist. Die Messungen wurden deshalb mit der ganzen Apparatur in einem Raum von etwa -20°C ausgeführt, was selbstverständlich entsprechend geeignete Massnahmen erforderte. So konnte u. a. keine wassergekühlte Lichtquelle benutzt werden: Wir verwendeten eine Speziallampe der Firma Belmag mit einer Brennspannung von 75 V~ und einem Brennstrom von 8 A. Es handelt sich um eine Hochdruckquecksilberdampflampe

mit einem inneren Druck von 40 Atm und einer Leuchtdichte von ca. 40 000 Stilb, die mit einem schwachen Luftstrom gekühlt wurde.

Die untersuchten Eiskristalle, ebenso die für die Bestrahlung in Richtung der optischen Achse wie auch diejenigen für die Bestrahlung in Richtung senkrecht zur optischen Achse, hatten veränderliche Dimensionen zwischen $2,2 \times 2,5 \times 2,5$ und $3 \times 3 \times 3$ cm³. Sie wurden auf die erregende Piezoquarzplatte nach Zwischen- schaltung eines Tropfens von Kompressoröl, das bis -40° C die erwünschte Viskosität beibehält, gedrückt.

Als Negativmaterial für die Aufnahmen wurde mit gutem Erfolg ein „Kodak Super Panachro Press Sports Type Sheet-Film“ oder oft auch ein „Kodak Tri X-Film“ verwendet. Die Temperatur der Filme wurde mit Hilfe einer Heizwicklung während der Belichtung bei $+20^{\circ}$ C oder mehr gehalten.

Der Eiskristall erwärmt sich beim Schwingen ausserordentlich schnell. Innerhalb einiger Sekunden kontinuierlichen Schwingungsvorganges schmilzt bereits der untere Teil des Kristalls und die Politur wird beschädigt. Die Aufnahmen mussten deshalb in Etappen von höchstens 2—3 sec gemacht werden. Dazwischen wurden Pausen von 2 bis 3 Minuten eingeschaltet. Die gesamte Belichtungs- zeit der Aufnahmen beträgt $30 \div 120$ sec.

Die Ultraschallfrequenz schwankt je nach Aufnahme zwischen 15 und 18 MHz.

V. Theoretisches.

Für die allgemeine Theorie von FUES und LUDLOFF, die die Aus- wertung der nach dem Verfahren von SCHAEFER und BERGMANN erhaltenen Beugungsfiguren ermöglicht, verweisen wir ebenfalls auf die entsprechenden Literaturarbeiten³⁾²⁰⁾.

Im folgenden soll diese Theorie für den speziellen Fall des Eises angewendet werden. Für das hexagonale System, in welchem das Eis kristallisiert, reduziert sich das Schema der elastischen Konstanten wie folgt:

$$\begin{array}{cccccc}
 c_{11} & c_{12} & c_{13} & 0 & 0 & 0 \\
 c_{12} & c_{11} & c_{13} & 0 & 0 & 0 \\
 c_{13} & c_{13} & c_{33} & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{2} (c_{11} - c_{12})
 \end{array}$$

Unter diesen Bedingungen wird die Gleichung der Formfrequenzfläche eines hexagonalen Kristalls:

$$\left. \begin{aligned} & \left[K_1^2 c_{11} + K_2^2 \frac{1}{2} (c_{11} - c_{12}) + K_3^2 c_{44} - \varrho \omega^2 \right] \\ & \left[K_1^2 \frac{1}{2} (c_{11} - c_{12}) + K_2^2 c_{11} + K_3^2 c_{44} - \varrho \omega^2 \right] \\ & [(K_1^2 + K_2^2) c_{44} + K_3^2 c_{33} - \varrho \omega^2] + \\ & + 2 K_1^2 K_2^2 K_3^2 \frac{1}{2} (c_{11} + c_{12}) (c_{13} + c_{44})^2 - \\ & - K_1^2 K_3^2 (c_{13} + c_{44})^2 \left[K_1^2 \frac{1}{2} (c_{11} - c_{12}) + K_2^2 c_{11} + K_3^2 c_{44} - \varrho \omega^2 \right] - \\ & - K_2^2 K_3^2 (c_{13} + c_{44})^2 \left[K_1^2 c_{11} + K_2^2 \frac{1}{2} (c_{11} - c_{12}) + K_3^2 c_{44} - \varrho \omega^2 \right] - \\ & - K_1^2 K_2^2 \frac{1}{4} (c_{11} + c_{12})^2 [(K_1^2 + K_2^2) c_{44} + K_3^2 c_{33} - \varrho \omega^2] = 0, \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

wobei wobei ω die Anregungsfrequenz, K_1, K_2, K_3 die Komponenten des Wellenvektors im System der kristallographischen Hauptachsen X, Y, Z und ϱ die Dichte des Kristalls bedeuten.

Untersucht man die ebenen Schnitte dieser Formfrequenzfläche senkrecht zu den kristallographischen Achsen, so ergibt sich folgendes Bild.

a) *Beobachtung parallel zur Z-Achse.*

Man setzt $K_3 = 0$ in Gleichung (1) und erhält:

$$[(K_1^2 + K_2^2) c_{44} - \varrho \omega^2] \left\{ \left[K_1^2 c_{11} + K_2^2 \frac{1}{2} (c_{11} - c_{12}) - \varrho \omega^2 \right] \right. \\ \left. \left[K_1^2 \frac{1}{2} (c_{11} - c_{12}) + K_2^2 c_{11} - \varrho \omega^2 \right] - K_1^2 K_2^2 \frac{1}{4} (c_{11} + c_{12})^2 \right\} = 0. \quad (2)$$

Der untersuchte Schnitt ist eine Kurve 6. Grades, die hier in drei konzentrische Kreise zerfällt:

$$[(K_1^2 + K_2^2) c_{44} - \varrho \omega^2] [(K_1^2 + K_2^2) c_{11} - \varrho \omega^2] \\ \left[(K_1^2 + K_2^2) \frac{1}{2} (c_{11} - c_{12}) - \varrho \omega^2 \right] = 0 \quad (2')$$

d. h.

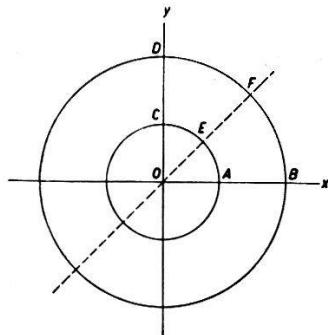
$$(K_1^2 + K_2^2) c_{44} - \varrho \omega^2 = 0 \quad (3)$$

$$(K_1^2 + K_2^2) c_{11} - \varrho \omega^2 = 0 \quad (4)$$

$$(K_1^2 + K_2^2) \frac{1}{2} (c_{11} - c_{12}) - \varrho \omega^2 = 0. \quad (5)$$

Die Beugungsfigur, die dem Kreis (3) entsprechen würde, tritt nicht auf, weil die Schubwelle, die sie hervorrufen sollte, den Ver-

schiebungsvektor parallel zum einfallenden Licht hat und damit keine Beugung geben kann. (Ausführlicher Beweis bei⁴.) Die Kreise (4) und (5) treten dagegen auf. Die Beugungsfigur des Eises für Beobachtung parallel zur optischen c -Achse besteht also aus zwei konzentrischen Kreisen (vgl. Fig. 6):



$$\left. \begin{aligned} OA = OC = OE &\sim K' = \sqrt{\frac{\varrho \omega^2}{c_{11}}} \\ OB = OD = OF &\sim K'' = \sqrt{\frac{\varrho \omega^2}{\frac{1}{2}(c_{11} - c_{12})}} \end{aligned} \right\}. \quad (6)$$

Fig. 6.

b) *Beobachtung parallel zur X-Achse.*

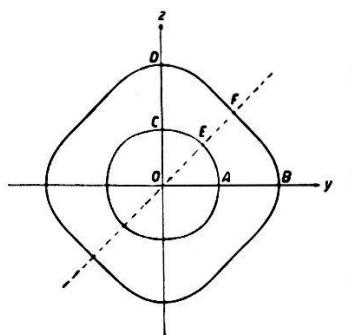
Durch Nullsetzen von K_1 in Gleichung (1) gewinnt man die gesuchte Beugungsfigur, die hier in eine Ellipse:

$$K_2^2 \frac{1}{2} (c_{11} - c_{12}) + K_3^2 c_{44} - \varrho \omega^2 = 0, \quad (7)$$

und eine Kurve 4. Grades:

$$(K_2^2 c_{11} + K_3^2 c_{44} - \varrho \omega^2)(K_2^2 c_{44} + K_3^2 c_{33} - \varrho \omega^2) - K_2^2 K_3^2 (c_{13} + c_{44})^2 = 0 \quad (8)$$

zerfällt. Die Ellipse (7) tritt in der Beugungsfigur wiederum nicht auf. Aus der Kurve (8) entnehmen wir die Abschnitte auf den Achsen und ihren Winkelhalbierenden (vgl. Fig. 7):



$$\left. \begin{aligned} OA \sim K_{y1} &= \sqrt{\frac{\varrho \omega^2}{c_{11}}}, \quad OB \sim K_{y2} = \sqrt{\frac{\varrho \omega^2}{c_{44}}} \\ OC \sim K_{z1} &= \sqrt{\frac{\varrho \omega^2}{c_{33}}}, \quad OD \sim K_{z2} = \sqrt{\frac{\varrho \omega^2}{c_{44}}} \\ \frac{OF^2 - OE^2}{OF^2 + OE^2} &= \sqrt{\frac{4(c_{13} + c_{44})^2 + (c_{11} - c_{33})^2}{2c_{44} + c_{11} + c_{33}}} \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

Fig. 7.

Mit den Formeln (6) und (9) sind wir somit imstande, aus den beobachteten Beugungsfiguren die fünf elastischen Konstanten des Eises zu berechnen.

Nun können wir aber mit Hilfe des Polarisationsmikroskopes nur die Richtung der optischen c -Achse, nicht aber die Richtung der

X-Achse ausfindig machen, in welche wir das Licht schicken sollten, um die Figur 7 beobachten zu können.

Die Anwendung einiger Methoden, wie z. B. diejenige von ADAMS und LEWIS¹⁵⁾, um die kristallographische *a*-Richtung unserer Eis-kristalle zu bestimmen, erweist sich hier glücklicherweise als überflüssig, denn eine einfache Rechnung zeigt, dass die Formfrequenzfläche des hexagonalen Systems (1) rotationssymmetrisch in bezug auf die $Z \equiv c$ -Achse ist. Führen wir nämlich an Stelle des rechtwinkligen Koordinatensystems K_1, K_2, K_3 , zylindrische Polarkoordinaten ein, d. h. setzen wir:

$$\begin{aligned} K_1 &= r \cos \varphi, \\ K_2 &= r \sin \varphi, \\ K_3 &= z \end{aligned}$$

in Gleichung (1) ein, so bekommen wir, nach einigen einfachen Umformungen, folgende Formfrequenzgleichung:

$$\left. \begin{aligned} &\left\{ r^4 c_{11} \frac{1}{2} (c_{11} - c_{12}) + (z^2 c_{44} - \varrho \omega^2) \right. \\ &\quad \left. \left[z^2 c_{44} + r^2 \left[2 c_{11} - \frac{1}{2} (c_{11} + c_{12}) \right] - \varrho \omega^2 \right] \right\} \\ &\left. \begin{aligned} &(r^2 c_{44} + z^2 c_{33} - \varrho \omega^2) - r^2 z^2 (c_{13} + c_{44})^2 \\ &\quad \left[r^2 \frac{1}{2} (c_{11} - c_{12}) + z^2 c_{44} - \varrho \omega^2 \right] = 0. \end{aligned} \right\} \end{aligned} \right\} \quad (1a)$$

Wir sehen daraus, dass die Gleichung der Formfrequenzfläche unabhängig vom Winkel φ ist. Diese Eigenschaft der Rotations-symmetrie hat zur Folge, dass, gleichgültig in welche der unendlich vielen Richtungen senkrecht zur optischen Achse das Licht ein-fällt, wir immer wieder dieselbe Beugungsfigur beobachten, und zwar diejenige, die in Fig. 7 wiedergegeben ist.

Experimentell wurde die Rotationssymmetrie der Formfrequenz-fläche dadurch kontrolliert, dass wir die Beugungsfiguren ver-schiedener Kristalle verglichen, bei denen das Licht in ver-schiedenen Richtungen senkrecht zur optischen Achse geschickt wurde. Die Beugungsfiguren waren jeweils immer identisch.

VI. Messergebnisse.

Die experimentellen Schwierigkeiten der Methode von SCHAEFER und BERGMANN sind um so grösser, je weicher die untersuchte Sub-stanz ist⁴⁾. Bei weichen Kristallen spielt nämlich die innere Rei-bung eine grössere Rolle und „ceteris paribus“ ist die Beugungs-figur eines weichen Kristalls viel lichtschwächer als diejenige eines

harten Kristalls. Dies erschwert hauptsächlich die Beobachtung des äusseren Teiles der Beugungsfigur, der ja von transversalen und quasi-transversalen elastischen Wellen hervorgerufen wird. So ist bei Eis die Beobachtung des äusseren Kreises im Beugungsbild bei Bestrahlung in Richtung der optischen Achse und vor allem des äusseren Teiles der Beugungsfigur bei Bestrahlung in Richtung senkrecht zur optischen Achse wegen der Lichtschwäche der entsprechenden Beugungspunkte ausserordentlich kritisch.

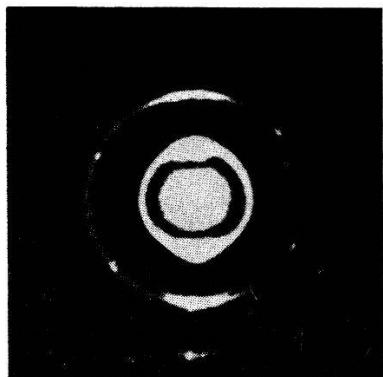


Fig. 8.

Beugungsfigur des Eises bei Bestrahlung in Richtung der optischen Achse.

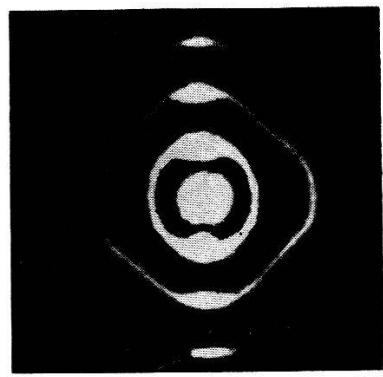


Fig. 9.

Beugungsfigur des Eises bei Bestrahlung in Richtung senkrecht zur optischen Achse (Z-Achse horizontal).

In den Figuren 8 und 9 sind die beiden Beugungsbilder wiedergegeben, die für die Bestimmung der elastischen Konstanten notwendig sind.

Die Formel für die Berechnung einer elastischen Konstante aus der Beugungsfigur lautet allgemein, für $i = k^4$:

$$c_{ik} = \frac{a^2 \cdot \Lambda^2 \cdot \nu^2 \cdot \varrho}{(OX)^2}$$

wobei:

a = Abstand zwischen Kristall und Planfilm,

Λ = Wellenlänge des Lichtes in Luft (5461 Å),

ν = Anregungsfrequenz,

ϱ = Dichte des Kristalls,

OX = Achsenabschnitt des Beugungsbildes.

Für die Berücksichtigung der Brechung des Lichtes an der Kristalloberfläche und an dem Deckglas, die sich in der Grösse a auswirkt, verweisen wir auf unsere frühere Veröffentlichung⁴⁾, ebenso für alles, was sich im allgemeinen auf die Messgenauigkeit bezieht.

Für die Dichte ϱ des Eises haben wir den von den International Critical Tables angegebenen Mittelwert 0,92 g/cm³ eingesetzt.

Im folgenden geben wir die Werte der Elastizitätskonstanten des Eises bei der Temperatur $T = -16^{\circ}\text{C}$ an. Daneben ist jeweils der mittlere absolute Fehler angegeben.

c_{ik} in 10^{10} dyn/cm ²		
c_{ik}	Unsere Messung	Theoretischer Wert nach Rechnungen von PENNY ²¹⁾
c_{11}	$13,845 \pm 0,08$	15,2
c_{33}	$14,99 \pm 0,08$	16,2
c_{44}	$3,19 \pm 0,03$	3,2
c_{12}	$7,07 \pm 0,12$	8,0
c_{13}	$5,81 \pm 0,16$	7,0

Zur Kontrolle wurden mit den gemessenen Werten die entsprechenden Schnitte der Formfrequenzfläche numerisch ausgerechnet und in den Figuren 6 und 7 als Polardiagramme dargestellt.

Eine theoretische Bestimmung des elastischen Konstanten des Eises hat ANGELA H. A. PENNY²¹⁾ ausgeführt. Ihre Werte sind in der zweiten Spalte der oberen Tabelle angegeben. Für ihre theoretischen Überlegungen geht PENNY von einem vereinfachten Modell der Eis-Struktur aus, demjenigen von BARNES⁶⁾, wobei die Wasserstoffatome in der Mitte zwischen zwei benachbarten Sauerstoffatomen angenommen werden. Eine Rechnung der Gitterschwingungen ohne diese vereinfachende Annahme wäre kaum durchführbar. Es wird die gewöhnliche Theorie der Gitterdynamik angewendet²²⁾: Wird nur die Wechselwirkung zwischen den nächsten Nachbarn berücksichtigt, so wird die potentielle Energie des kristallinen Gitters eine Funktion von 6 molekularen Konstanten.

Die Anzahl dieser Konstanten kann reduziert werden, wenn man annimmt, dass die vier Sauerstoffatome, die ein vorgeschriebenes Sauerstoffatom umgeben, ein vollkommen reguläres Tetraeder bilden, was ja innerhalb einer Schranke von 0,24% auch tatsächlich zutrifft. Die fünf elastischen Konstanten des Eises lassen sich dann als Funktion von zwei molekularen Konstanten α und β darstellen. Infolgedessen müssen drei Beziehungen zwischen den elastischen Konstanten c_{ik} existieren. Sie werden von PENNY wie folgt angegeben:

$$\left. \begin{aligned} c_{11} + c_{12} &= c_{33} + c_{13} \\ (c_{33} - c_{13})^2 &= 2 c_{44} (c_{33} - 5 c_{13} + 4 c_{12}) \\ 12 c_{13}^2 + 5 c_{13} c_{33} - c_{33}^2 + 2 c_{44} (5 c_{13} + 2 c_{33}) &= c_{12} (15 c_{13} + c_{33} + 14 c_{44}) \end{aligned} \right\} \quad (10)$$

Für die numerische Bestimmung aller c_{ik} werden demnach zwei experimentelle Werte benötigt. In einer früheren Veröffentlichung

hatte BORN²³⁾ zu diesem Zwecke Werte für das Torsionmodul und für die Poissonsche Zahl des Eises aus DORSEYS Buch¹⁾ entnommen, die sich in der Folge als falsch herausgestellt haben. Die experimentellen Werte, die PENNY für ihre Rechnungen benutzt, stammen aus Messungen von NORTHWOOD (zitiert bei ²¹⁾) an polykristallinem Eis und sind:

$$\begin{aligned} \text{Elastizitätsmodul } E &= 9,8 \cdot 10^{10} \text{ dyn/cm}^2, \\ \text{Poissonsche Zahl } \mu &= 0,335. \end{aligned}$$

Damit wurden die elastischen Konstanten c_{ik} des Eises ausgerechnet, die weiter oben angegeben sind.

Die Beziehungen (10) werden, nach Einsetzen unserer experimentellen Messresultaten:

$$\begin{cases} c_{11} + c_{12} = (20,9 \pm 0,2) \cdot 10^{10} \text{ dyn/cm}^2 \\ c_{33} + c_{13} = (20,8 \pm 0,2) \cdot 10^{10} \text{ dyn/cm}^2. \end{cases}$$

$$\begin{cases} (c_{33} - c_{13})^2 = (84,3 \pm 4,4) \cdot 10^{20} \text{ dyn}^2/\text{cm}^4 \\ 2 c_{44} (c_{33} - 5 c_{13} + 4 c_{12}) = (90,7 \pm 9,5) \cdot 10^{20} \text{ dyn}^2/\text{cm}^4. \end{cases}$$

$$\begin{cases} 12 c_{13}^2 + 5 c_{13} c_{33} - c_{33}^2 + 2 c_{44} (5 c_{13} + 2 c_{33}) = (992 \pm 49) \cdot 10^{20} \text{ dyn}^2/\text{cm}^4 \\ c_{12} (15 c_{13} + c_{33} + 14 c_{44}) = (1038 \pm 27) \cdot 10^{20} \text{ dyn}^2/\text{cm}^4. \end{cases}$$

Leider werden die Fehler durch die Summen- und Differenzenbildung der verschiedenen c_{ik} beträchtlich erhöht. Innerhalb der Fehlergrenzen stimmen jedoch die unter (10) von PENNY angegebenen Beziehungen recht gut. Die Übereinstimmung unserer Resultate mit der Theorie von PENNY ist erstaunlich, wenn man bedenkt, dass sie auf Grund des Barnesschen Modells⁶⁾ berechnet wurde, während die Neutronen-Interferenzen¹²⁾ für das Paulingsche Modell¹³⁾ sprechen.

Zu unseren experimentellen Werten für die c_{ik} möchten wir der Vollständigkeit halber noch bemerken, dass es sich dabei, falls Eis wirklich piezoelektrisch ist, um c_{ik}^E , d. h. um Elastizitätsgrößen bei konstantem elektrischem Felde E handelt⁴⁾.

Die vorläufig quantitativ noch unbekannte Piezoelektrizität des Eises wurde für die Umrechnung folgender Elastizitätsmoduln s_{ik} offenbar nicht berücksichtigt. Die Umrechnungsformeln für die s_{ik} aus den c_{ik} lauten dann für das hexagonale System:

$$\begin{aligned} s_{11} + s_{12} &= \frac{c_{33}}{c} & s_{11} - s_{12} &= \frac{1}{c_{11} - c_{12}} \\ s_{13} &= -\frac{c_{13}}{c} & s_{33} &= \frac{c_{11} + c_{12}}{c} \\ s_{44} &= \frac{1}{c_{44}} \text{ wobei } c = c_{33} (c_{11} + c_{12}) - 2 c_{13}^2. \end{aligned}$$

Wir erhalten für die elastischen Moduln des Eises bei der Temperatur $T = -16^{\circ}$ C:

$$\begin{aligned}s_{11} &= (1,04 \pm 0,03) \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{dyn}, \\ s_{33} &= (0,85 \pm 0,04) \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{dyn}, \\ s_{44} &= (3,14 \pm 0,03) \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{dyn}, \\ s_{12} &= -(0,43 \pm 0,03) \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{dyn}, \\ s_{13} &= -(0,24 \pm 0,01) \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{dyn},\end{aligned}$$

wobei die Genauigkeit durch die Umrechnung leider erheblich verschlechtert wird. Die Volumkompressibilität $S^{24})$:

$$S = 2(s_{11} + s_{12} + 2s_{13}) + s_{33} = \frac{2(c_{33} - 2c_{13}) + c_{11} + c_{12}}{c_{33}(c_{11} + c_{12}) - 2c_{13}}$$

wird für Eis bei -16° C:

$$S = (1,11 \pm 0,07) \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{dyn}.$$

Die vorliegende Arbeit wurde in einem Raum des Tiefkühlhauses der Brauerei Hürlimann AG., Zürich, ausgeführt. Herrn Dr. Hürlimann sowie Herrn Rutz von der Direktion des Tiefkühlhauses sind wir für das herzliche Entgegenkommen bei jedem Wunsche zu grossem Dank verpflichtet.

Literatur.

- ¹⁾ N. E. DORSEY, Properties of ordinary water-substance, Reinhold Publ. Corp., New York, 1940.
- ²⁾ C. SCHAEFER und L. BERGMANN, Sitz. Ber. Berl. Akad. (1935).
- ³⁾ B. ZWICKER, Helv. Phys. Acta, **19**, 523 (1946).
- ⁴⁾ F. JONA, Helv. Phys. Acta, **23**, 795 (1950).
- ⁵⁾ W. H. BRAGG, Proc. Phys. Soc. (London) **34**, 98 (1922).
- ⁶⁾ W. H. BARNES, Proc. Roy. Soc. A **125**, 670 (1929).
- ⁷⁾ H. D. MEGAW, Nature **134**, 900 (1934).
- ⁸⁾ P. G. OWSTON und K. LONSDALE, J. Glaciol., **1**, 118 (1948).
- ⁹⁾ J. D. BERNAL und R. H. FOWLER, J. Chem. Phys. **1**, 515 (1933).
- ¹⁰⁾ F. ROSSMANN, Experientia, **6**, 182 (1950).
- ¹¹⁾ C. E. MONGAN, Dissertation E.T.H. Zürich (Athenäum Druckerei AG., Budapest), 1935.
- ¹²⁾ E. O. WOLLAN, W. L. DAVIDSON und C. G. SHULL, Phys. Rev. **75**, 1348 (1949).
- ¹³⁾ L. PAULING, The Nature of the Chemical Bond, Cornell Univ. Press (1948), S. 301.
- ¹⁴⁾ F. TREY, Berg- und Hüttenm. Monatsh. Montan. Leoben **94**, 100 (1949).
- ¹⁵⁾ J. M. ADAMS und W. LEWIS, Rev. Sci. Instr. **5**, 400 (1934).
- ¹⁶⁾ NACKEN, Neues Jahrbuch für Mineralogie **2**, 158 (1915).
- ¹⁷⁾ Crystal Growth, Discussions of the Faraday Society, London 1949.
- ¹⁸⁾ KYROPOULOS, Z. anorg. Chem. **154**, 308 (1926).
- ¹⁹⁾ KYROPOULOS, Z. Phys. **63**, 849 (1930).
- ²⁰⁾ E. FUES und H. LUDLOFF, Sitz. Ber. Berl. Akad. (1935).
- ²¹⁾ ANGELA H. A. PENNY, Proc. Cambr. Phil. Soc. **44**, 423 (1948).
- ²²⁾ M. BORN und G. H. BEGBIE, Proc. Roy. Soc. A **188**, 179 (1947).
- ²³⁾ M. BORN, Nature **158**, 830 (1946).
- ²⁴⁾ W. VOIGT, Lehrbuch der Kristallphysik.