Anisotropie der Dielektrizitätskonstante des Eises

Autor(en): **Humbel, F. / Jona, F. / Scherrer, P.**

Objekttyp: **Article**

Zeitschrift: **Helvetica Physica Acta**

Band (Jahr): **26 (1953)**

Heft I

PDF erstellt am: **28.03.2024**

Persistenter Link: https://doi.org/10.5169/seals-112397

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.
Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.
Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Ein Dienst der *ETH-Bibliothek*
ETH Zürich, Rämistrasse 101, 8092 Zürich, Schweiz, www.library.ethz.ch

http://www.e-periodica.ch

Anisotropie der Dielektrizitätskonstante des Eises

von **F. Humbel, F. Jona***) und **P. Scherrer.**

(27. XI. 1952.)

Summary. From large single crystals of ice, grown by a method published earlier[9]), square plates were cut with the major surfaces either parallel or perpendicular to the optical axis.

The dielectric constants and the loss angles were measured as a function of the temperature and of the frequency. The dielectric constant ε_c measured in the direction of the c-axis was found to be slightly larger than the dielectric constant $\varepsilon_{\perp c}$ measured in a direction perpendicular to the c-axis. The relative difference $(\varepsilon_c - \varepsilon_{\perp c})/\varepsilon_c$ at 1 kc/sec is about 15% at -5^0 C, about 12% at -20^0 C and about 8% at -40^0 C.

The dependency of the dielectric constants ε_c and $\varepsilon_{\perp c}$ and of the loss angles δ_c and $\delta_{\perp c}$ on frequency is similar to that found in earlier observations on polycrystalline ice.

I. Einleitung.

Das Eis, ein im gesamten Naturgeschehen überaus wichtiger Stoff, zeigt ein eigenartiges dielektrisches Verhalten, dessen Kenntnis von fundamentalem Interesse ist. Die Dielektrizitätskonstanten als Funktion der Frequenz und der Temperatur zeigen eine ausgeprägte Dispersion. Die Kurven gleichen sehr stark denjenigen polarer Flüssigkeiten, auch hinsichtlich des Temperatureinflusses. Die Frequenz, bei welcher die Dispersion auftritt, nimmt mit sinkender Temperatur ab. Die ersten Untersuchungen veröffentlichte Errera[1]) im Jahre 1924, seine Resultate wurden nachträglich durch analoge Messungen bestätigt, die von Granier[2]), Wintsch[3]), Smyth und Hitchcock[4]) und Murphy[5]) ausgeführt wurden. Alle diese Untersuchungen beziehen sich auf das dielektrische Verhalten einer polykristallinen Eismasse, wobei stillschweigend immer angenommen wurde, dass sich die Eisproben aus einer Vielzahl statistisch orientierter Kristallite zusammensetzten. Diese Annahme ist nicht immer als zutreffend anzusehen. Die Diskrepanzen zwischen den Messergebnissen verschiedener Autoren dürften zum Teil damit erklärt werden.

*) Jetzt am Pennsylvania State College, State College, Pennsylvania.

Eine andere Fehlerquelle ist in der Anwesenheit von Verunreinigungen verschiedener Art zu suchen. So bemerkte GRANIER[2]), dass für Eis, hergestellt aus Wasser mit kleinen Verunreinigungen von H_2SO_4, die Dielektrizitätskonstante (DK) bei hohen Temperaturen und tiefen Frequenzen sehr stark ansteigt. Später stellten auch SMYTH und HITCHCOCK[4]) fest, dass Eis aus einer 0,0002 molaren KCl-Lösung (1 KCl-Ionenpaar auf 278000 Moleküle H_2O, d. h. 1 g KCl auf 67100 g H_2O) eine viel grössere DK als das reine Eis aufweist, und zwar beträgt die Zunahme bei -1^0 C und 300 Hz etwa einen Faktor 2,4.

Die Untersuchungen von OPLATKA[6]) beweisen, dass Eis aus nicht entgastem Wasser grosse Raumladungen enthält, während reines, entgastes Wasser zu keinen Raumladungen führt. Die Raumladungen können unter Umständen die statische DK um das 30fache vergrössern.

GRANIER[2]), OPLATKA[6]) und auch andere Autoren behaupten, dass ganz reines Eis eine statische DK von 80—82 wie das Wasser haben sollte, obwohl meistens höhere Werte gemessen wurden. Eine kürzlich erschienene Arbeit von AUTY und COLE[7]), deren Untersuchungen fast gleichzeitig mit den unsrigen ausgeführt wurden, befasst sich besonders mit dem Einfluss von Verunreinigungen und von inneren Spalten auf die DK des Eises und gibt für dessen statische DK bei 0^0 C den Wert 91,5 an.

Das Eis kristallisiert hexagonal. Es ist deshalb eine Anisotropie der DK zu erwarten, indem der in Richtung der c-Achse (optische Achse) auftretende Wert nicht notwendigerweise gleich sein muss dem Werte der DK in einer beliebigen Richtung senkrecht zur c-Achse. Die vorliegende Untersuchung setzt sich zum Ziel, die Grössenordnung dieser Anisotropie zu bestimmen. Zu diesem Zwecke mussten verschieden orientierte Eiseinkristalle hergestellt und auf die Frequenz- und Temperaturabhängigkeit ihrer DK untersucht werden.

II. Apparatur und Messverfahren.

Die Messung von Kapazität und Phasenwinkel des Eiskondensators erfolgte mit Hilfe einer Brückenschaltung nach Fig. 1.

C_1 ist ein geeichter Luftdrehkondensator, veränderlich zwischen 26 und 109 pF. Die Kapazität dieses Kondensators ist auf $\pm$ 0,05 pF ablesbar. C_2 ist ein Luftkondensator von 100,0 pF, zu welchem jeweils verschiedene, geeichte Zusatzkapazitäten C_2^z parallel geschaltet werden können. Dadurch erhält man die Erweiterung des Messbereiches für C_x. C_3 und C_4 sind zwei gleiche Kapazitäten von

je 1000 pF, bzw. nach Umschalten von je 0,1 μF. Auf diese Weise erhält man die Möglichkeit der Erweiterung des Messbereiches von R_x. Der Widerstand R_4 ist ein Dekadenwiderstand von maximal 99999 Ohm, veränderlich in Schritten von 1 Ohm. R_4 kann entweder parallel zur Kapazität C_4 (R_4^P wie in Fig. 1) oder in Serie (R_4^S) zu C_4 geschaltet werden. Als Nullindikator ist ein Kathodenstrahloszillograph verwendet worden. Die Wechselspannung wird der Brücke über einen symmetrischen Transformator zugeführt. Die am Eiskondensator liegende Spannung von 1 Volt wurde vor jeder Kapazitätsmessung kontrolliert.

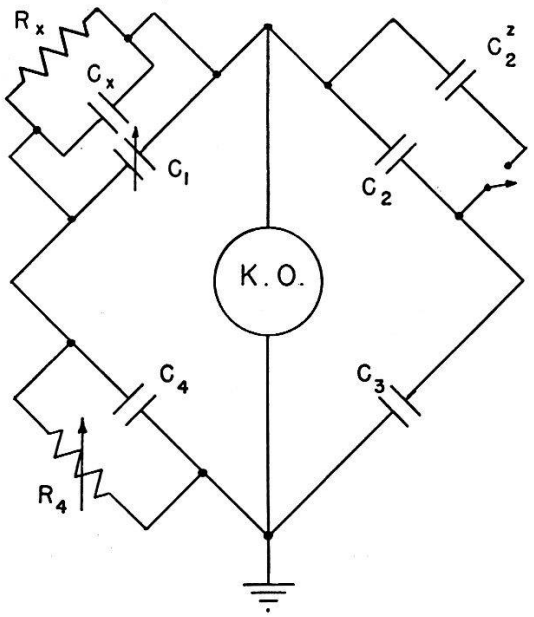


Fig. 1.
Messbrücke.

Die Messung der Kapazität erfolgt durch Substitution. Zuerst wurde der leere Kristalltopf parallel zu C_1 geschaltet und der Wert C_1' abgelesen, der für das Gleichgewicht der Brücke eingestellt werden musste. Dabei soll $R_4^P = \infty$ oder also $R_4^S = 0$ sein. Dann wurde mit eingesetzten Eiskondensatoren gemessen und die Einstellungen C_1'' des Eichkondensators sowie der Wert R_4^P oder R_4^S abgelesen.

Unter der gemachten Voraussetzung $C_3 = C_4$ ergibt eine einfache Rechnung die Gleichungen für die Bestimmung von C_x und R_x. Im Falle der Parallelschaltung von R_4 und C_4 gilt:

$$C_x = C_1' - C_1''$$

$$R_x = \frac{C_4}{C_2 + C_2^z} R_4^p$$

und im Falle der Serieschaltung von R_4 und C_4 gilt:

$$C_x = \frac{C_2 + C_2^z}{1 + \omega^2 C_4^2 R_4^{s\,2}} - C_1'' - (C_1 - C_1')$$

$$R_x = \frac{C_4}{C_2 + C_2^z} R_4^s \left(1 + \frac{1}{\omega^2 C_4^2 R_4^{s\,2}}\right).$$

Dabei bedeutet $\omega = 2\pi\nu$ die Kreisfrequenz und $(C_1 - C_1')$ die Topfkapazität.

Der Phasenwinkel wurde dann mit Hilfe der Gleichung

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{1}{\omega R_x C_x}$$

ausgerechnet.

Der Flüssigkeitsthermostat, den schon verschiedene Autoren beschrieben haben (vgl. z. B.[8]), wurde jeweilen auf eine bestimmte Temperatur einreguliert und dann erfolgten die Messungen an den drei in den Kristalltopf eingesetzten Eiskristallen in Funktion der Frequenz. Die Bestimmung der Temperatur erfolgte mit einem Kupfer-Konstantan Thermoelement und einem Kompensationsapparat, wobei ein empfindliches Galvanometer als Nullinstrument diente. Die absolute Genauigkeit der Temperaturmessung betrug ca. $\pm$ 0,5° C, die relative Genauigkeit mindestens 0,05° C.

III. Die Kristalle.

Die Züchtungs- und Bearbeitungs-Methoden grosser Eiseinkristalle sind in einer früheren Veröffentlichung ausführlich beschrieben worden[9]). Die Zucht und die Verarbeitung konnten in einem Raum des Tiefkühlhauses der Brauerei Hürlimann AG., Zürich, bei einer Temperatur von etwa — 20° C ausgeführt werden*). Aus den Einkristallen wurden quadratische Platten von etwa 2 cm Kantenlänge und 0,3—0,5 cm Dicke hergestellt. Jede einzelne Platte wurde mit Hilfe eines Polarisationsmikroskopes so orientiert, dass die Plattenebene entweder senkrecht oder dann parallel zur optischen c-Achse liegt. Die Genauigkeit der Orientierung schwankt, je nach Platte, zwischen $\pm$ 1° und $\pm$ 2°.

Die schwierigste Operation besteht im Anbringen von Elektroden auf die orientierten, geschliffenen Eisplättchen. Da bekanntlich die DK-Messungen durch Fremdschichten (Klebstoffe u. dgl.) zwischen Dielektrikum und Elektrode sehr stark gefälscht werden, besonders

*) Wir möchten Herrn Dr. H. Hürlimann an dieser Stelle unseren herzlichen Dank aussprechen.

wenn die DK des Dielektrikums gross ist, wie im Falle des Eises, war es nötig die Elektroden klebmittelfrei anzubringen. Das Aufdampfen einer Metallschicht im Hochvakuum kam nicht in Frage. Es blieb daher nur die Möglichkeit eine Metallfolie anzufrieren. Eine dünne Silberfolie von ca. 0,4 μ Dicke wurde auf einer ebenen Metallplatte auf 0^0—1^0 C geheizt und das Eisplättchen daraufgelegt. Durch sorgfältige Handhabung kann man erreichen, dass eine extrem dünne Schicht des Eises schmilzt, worauf die geheizte Metallplatte entfernt und das Eisplättchen wieder abgekühlt wird. Optische Untersuchungen im polarisierten Licht mit dem Anfrieren dünner Glasplättchen auf den Oberflächen von Eiskristallen zeigten[9]), dass die Regelation der geschmolzenen Schicht die Homogenität des Eiskristalles nicht stört, so dass eventuelle Zwischenschichten von polykristallinem Eis nicht zu befürchten waren.

Die DK des Eisplättchens wurde aus der Beziehung

$$C_x = \varepsilon \frac{F}{4\pi d}$$

berechnet, wobei ε die DK, F die Plättchenoberfläche und d die Plättchendicke bedeuten.

Der maximale Fehler für F beträgt $\pm$ 0,5%, für d etwa 2%, für C_x etwa 1—2%. Ein vernünftiger Wert für die Genauigkeit der absoluten DK-Bestimmung ist deshalb von der Grössenordnung 3,5—4,5%. Die Randeffekte wurden daher vernachlässigt.

IV. Messergebnisse und Diskussion.

Die Eiskristalle wurden zunächst aus gewöhnlichem Leitungswasser gezüchtet, das keinerlei Reinigungsverfahren unterworfen war. Die Kristalle erschienen alle glasklar und optisch homogen. Die Beobachtung mit dem Mikroskop zeigte keine Lufteinschlüsse und keine inneren Spalten.

Bei den Messungen ergab sich, dass das dielektrische Verhalten von Kristall zu Kristall sehr verschieden war. Die grössten DK-Werte, gemessen bei 50 Hz und -5^0 C, schwanken zwischen 400 und 900, der maximale Phasenwinkel zwischen 75^0 und 82^0. Auch ist keine Regelmässigkeit in der Differenz zwischen der DK ε_c, welche im folgenden die gemessene DK bedeutet, bei welcher das elektrische Feld parallel zur c-Achse verläuft, und der DK $\varepsilon_{\perp c}$ zu erkennen. ($\varepsilon_{\perp c}$ bedeutet analog die gemessene DK, wenn das elektrische Feld senkrecht zur c-Achse verläuft.) Das Resultat einer Messreihe an zwei Plättchen aus verschiedenen Zuchten und ver-

schiedener Orientierung ist als Beispiel in Fig. 2 wiedergegeben. Im oberen Diagramm sind auf der Ordinate die gemessenen DK-Werte ε_c und $\varepsilon_{\perp c}$, auf der Abszisse die Frequenzen aufgetragen. Parameter der Kurvenschar ist die Temperatur. Im unteren Diagramm der Fig. 2 ist der Phasenwinkel δ_c in Funktion der Frequenz und mit der Temperatur als Parameter dargestellt.

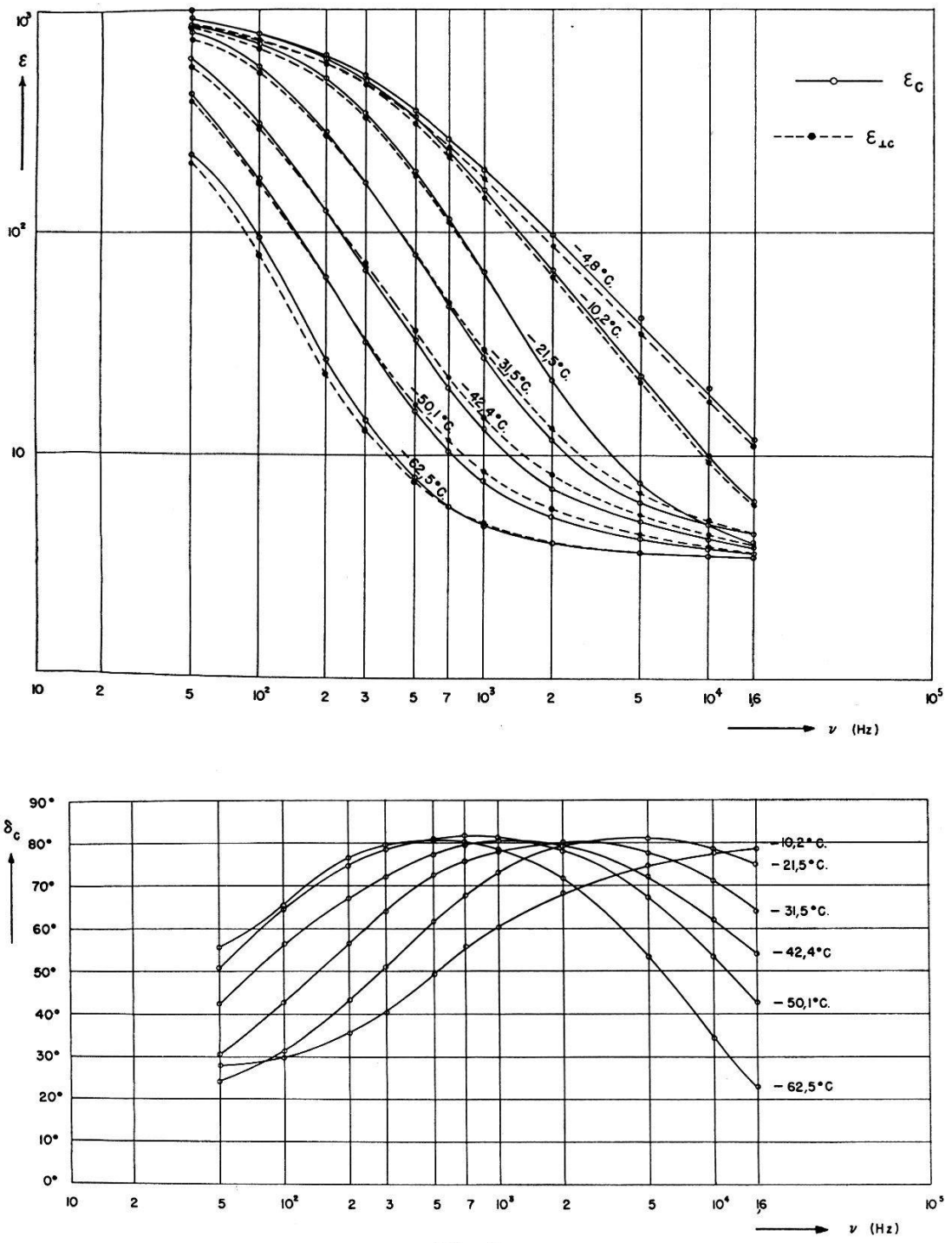


Fig. 2.

DK und Verlustwinkel in Funktion der Frequenz. (Unreines Eis.)

Dieses Verhalten ist, nach den vorhin besprochenen Erfahrungen von GRANIER[2]) und von SMYTH und HITCHCOCK[4]), nicht schwer zu verstehen. Unsere Kristalle enthielten offenbar Verunreinigungen, die die elektrische Leitfähigkeit und die DK bei tiefen Frequenzen sehr stark beeinflussen. Über den genauen Mechanismus

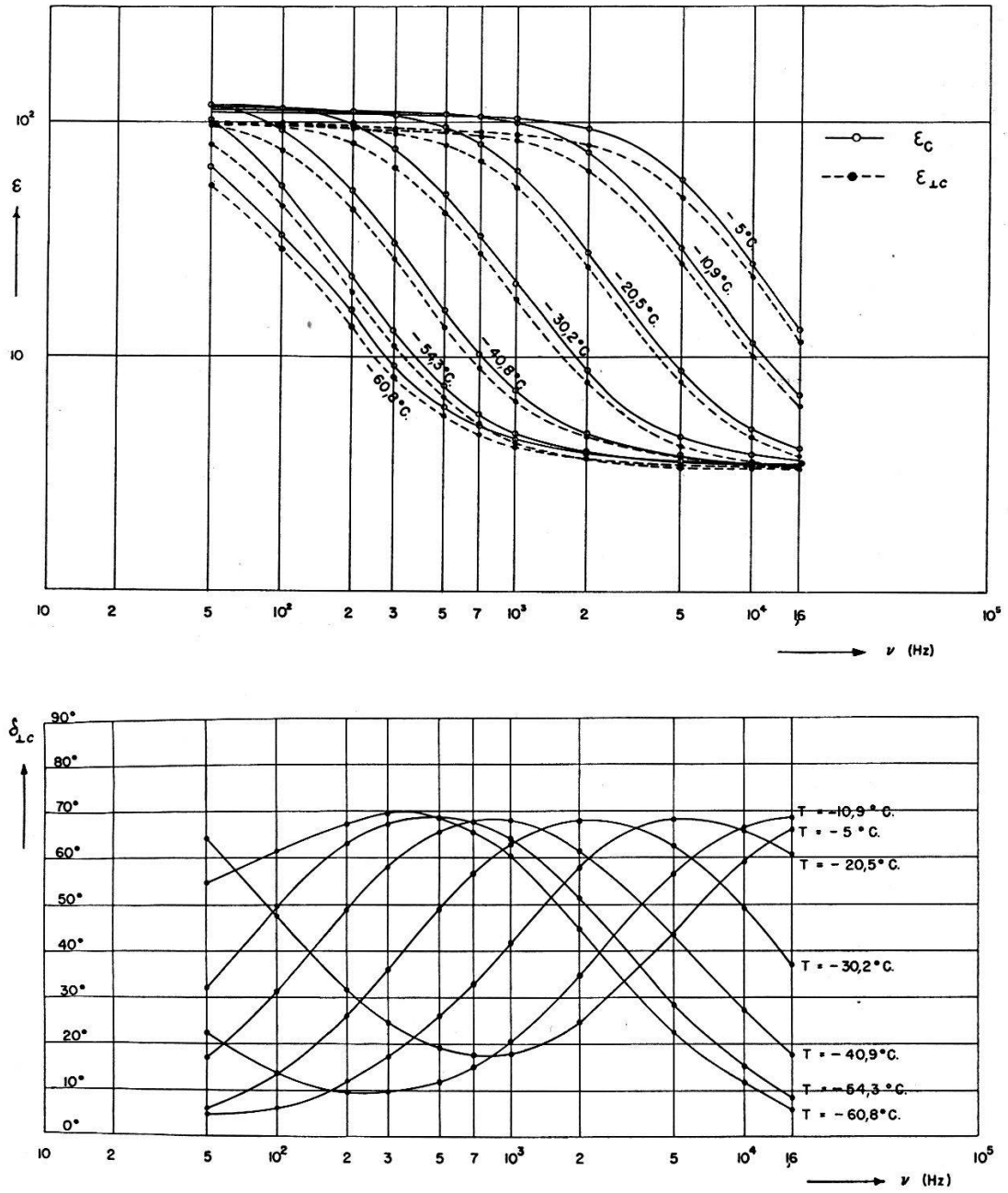


Fig. 3.

DK und Verlustwinkel in Funktion der Frequenz. (Reineres Eis.)

des Einflusses von Verunreinigungen auf das dielektrische Verhalten des Eises fehlen bisher noch die entsprechenden Experimente. Doch glauben wir nicht, dass Raumladungen irgendwelcher Art zur

Erklärung dieses Einflusses in unserem Falle herangezogen werden können. So scheint uns z. B. unmöglich, dass die Raumladungen dem wechselnden elektrischen Felde von 500 Hz noch folgen können und doch ist die DK für diese Frequenz und die Temperatur — 10° C noch immer von der Grössenordnung 200 (siehe Fig. 2).

Wir versuchten danach, reinere Kristalle herzustellen. Das Wasser wurde zweimal destilliert, das erste Mal in Glas-, das zweite Mal in dicht abgeschlossenen Polyäthylen-Gefässen*). Es war uns leider

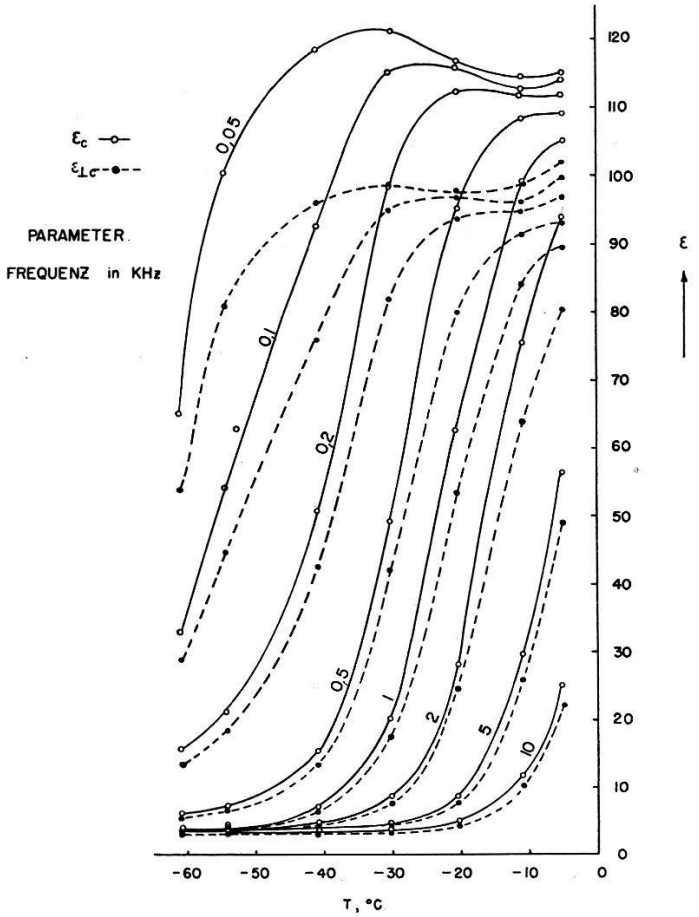


Fig. 4.
Thermischer Verlauf der DK.

aus Zeitmangel nicht möglich, eine Leitfähigkeitsmessung des gereinigten Wassers auszuführen.

Die Resultate unserer Messungen an orientierten Eisplättchen, die aus diesem Wasser gezüchtet wurden, sind in Fig. 3 graphisch wiedergegeben. Im oberen Diagramm sind die DK ε_c und $\varepsilon_{\perp c}$ als Funktion der Frequenz mit der Temperatur als Parameter dargestellt. Es ist deutlich ein innerhalb der Fehlergrenzen reprodu-

*) Die Destillation des Wassers verdanken wir Herrn Dr. H. Gränicher.

zierbarer Unterschied zwischen ε_c und $\varepsilon_{\perp c}$ zu erkennen. Dieser Unterschied, d. h. die Anisotropie der DK des Eises, ist, wie auch kürzlich von POWLES[10]) vorausgesagt, sehr klein. Die relative Differenz $(\varepsilon_c - \varepsilon_{\perp c})/\varepsilon_c$ für 1 kHz beträgt etwa 15% bei —5° C, etwa 12% bei — 20° C und etwa 8% bei — 40° C. Der höchste gemessene Wert der DK, bei —5° C und 50 Hz, beträgt 115 für ε_c und 100 für $\varepsilon_{\perp c}$.

Im unteren Diagramm ist nur der Phasenwinkel $\delta_{\perp c}$ aufgezeichnet, um das Diagramm nicht zu unübersichtlich zu gestalten. Das Verhalten von δ_c ist jedoch völlig analog zu demjenigen von $\delta_{\perp c}$; nur ist der maximale Wert des Phasenwinkels stets etwas grösser für δ_c (69°—70°) als für $\delta_{\perp c}$ (67°—68°).

In Fig. 4 ist die Temperaturabhängigkeit der DK ε_c und $\varepsilon_{\perp c}$ wiedergegeben. Parameter der Kurvenschar ist die Frequenz ν in kHz. Interessant in diesem Diagramm ist das Verhalten der DK bei hohen Temperaturen und tiefen Frequenzen. Verfolgt man z. B. die Kurve für 50 Hz in Richtung abnehmender Temperatur, so sieht man, dass nach einer anfänglichen Abnahme bis ca. — 10° C, die DK einen Anstieg bis zu etwa — 30° C zeigt, um dann in der üblichen Weise zu fallen. Dieses Verhalten wurde nach unserer Kenntnis in keiner der zahlreichen Veröffentlichungen über Eis erwähnt. Die anfängliche Abnahme der DK zwischen — 5° C und — 10° C scheint nicht reell zu sein, sie ist auf Verunreinigungen zurückzuführen (vgl. auch das Cole-Halbkreisdiagramm Fig. 5 und 6). Hingegen scheint die Zunahme der DK von — 10° C bis etwa — 30° C reell zu sein. Betrachtet man nämlich die Temperaturabhängigkeit der statischen DK ε_0 (vgl. Fig. 10), so stellt man fest, dass ε_0 mit sinkender Temperatur zunimmt. Lässt man nun die Frequenz ν vom Wert Null stetig zu höheren Werten übergehen, so erscheint es einleuchtend, dass die DK für tiefe Frequenzen bei abnehmender Temperatur zuerst steigen und dann, infolge der Dispersion, fallen wird.

Unsere DK-Werte für niedere Frequenzen und hohe Temperaturen sind stets grösser als die DK des Wassers. Entgegen den Behauptungen einiger Autoren[2])[3])[6]), sehen wir keinen Grund, warum die DK des Eises bei 0° C gleich der DK des Wassers sein sollte. Doch ist es möglich, dass unsere Kristalle immer noch Verunreinigungen enthalten. Dies lässt sich beurteilen, wenn unsere Messungen in einem Cole-Halbkreisdiagramm[11]) aufgetragen werden.

Nach der Theorie von DEBYE[12]) wird die verallgemeinerte, komplexe DK durch die Gleichung

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - i\,\varepsilon'' \qquad (1)$$

dargestellt, wobei

$$\varepsilon' = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}{1 + \left(\frac{\varepsilon_0 + 2}{\varepsilon_\infty + 2}\right)^2 \omega^2 \tau^2} \tag{2}$$

$$\varepsilon'' = (\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty) \frac{\frac{\varepsilon_0 + 2}{\varepsilon_\infty + 2} \omega \tau}{1 + \left(\frac{\varepsilon_0 + 2}{\varepsilon_\infty + 2}\right)^2 \omega^2 \tau^2} . \tag{3}$$

Hierin bedeuten:

ε_0 die statische, ε_∞ die bei sehr hohen Frequenzen ($\nu \to \infty$) gemessene DK, $\omega = 2\pi\nu$ die Kreisfrequenz und τ die Relaxationszeit. In der komplexen Ebene stellt Gleichung (1) einen Kreis dar, dessen Mittelpunkt auf der ε'-Achse liegt ($\varepsilon' = (\varepsilon_0 + \varepsilon_\infty)/2$) und dessen Radius gleich $(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)/2$ ist.

Unsere Brückenmessmethode liefert unmittelbar die relative DK, welche mit ε' von Debye identisch ist. ε'' findet man aus der Beziehung $\operatorname{tg} \delta = \varepsilon''/\varepsilon'$.

Die graphische Darstellung von $\varepsilon'' = f(\varepsilon')$ ist für unsere Messungen in den Figuren 5 bis 9 für fünf verschiedene Temperaturen

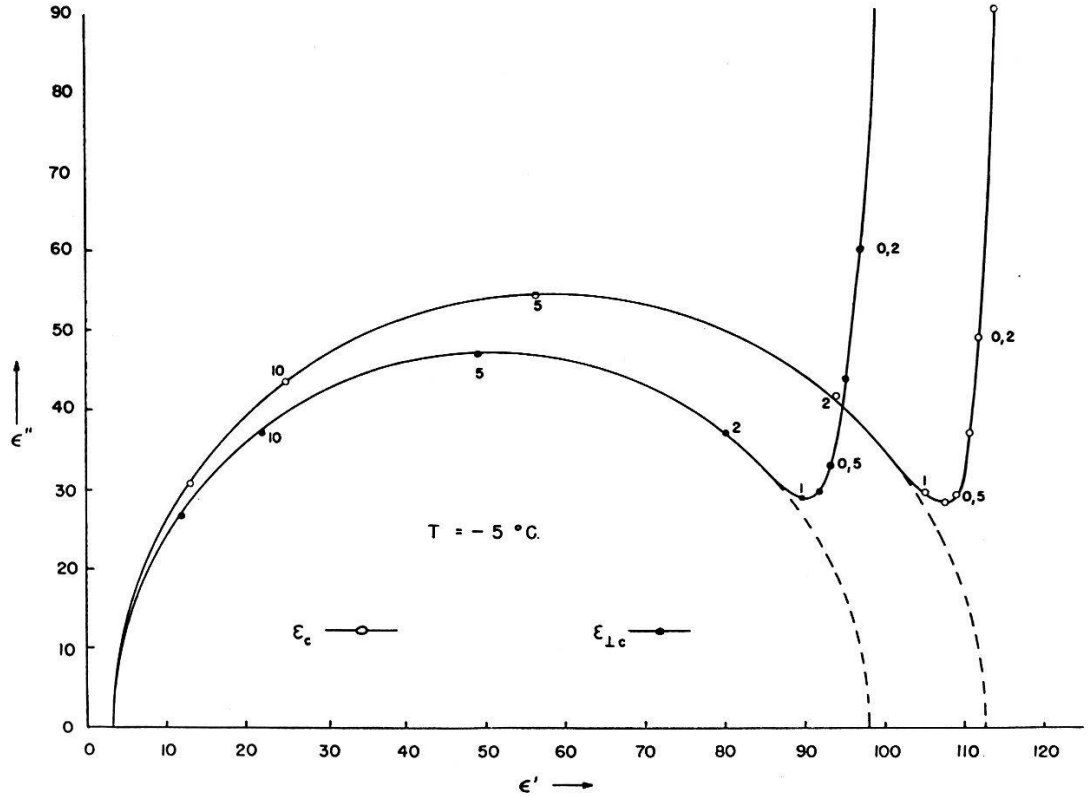


Fig. 5.

wiedergegeben. Die Zahlen neben den Messpunkten geben die zugehörige Frequenz in kHz an. Für die Bestimmung des Halbkreis-

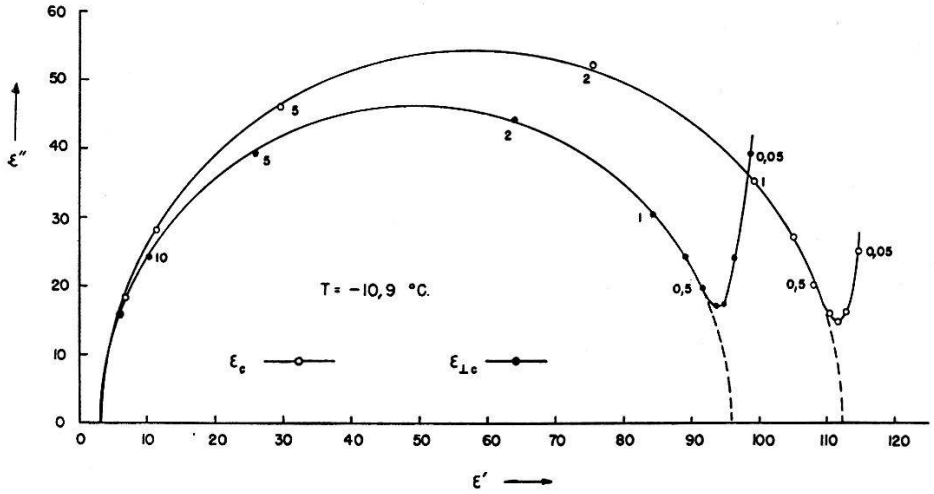


Fig. 6.

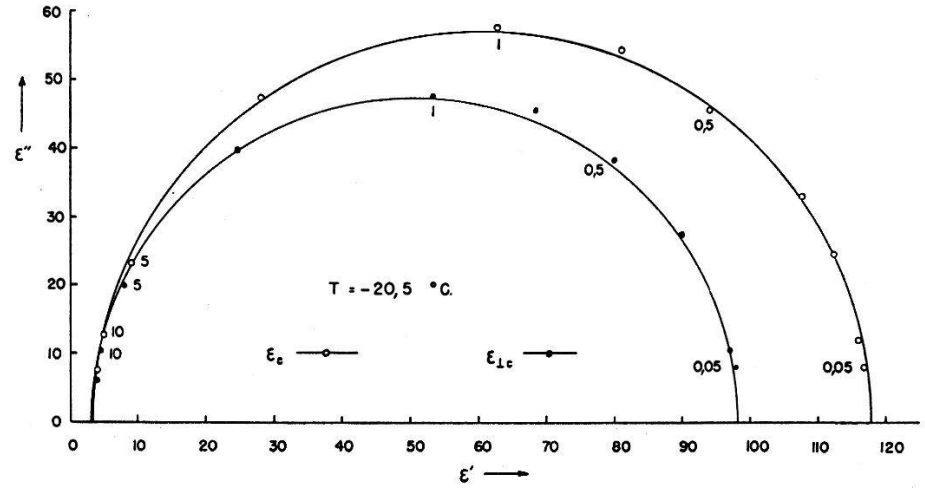


Fig. 7.

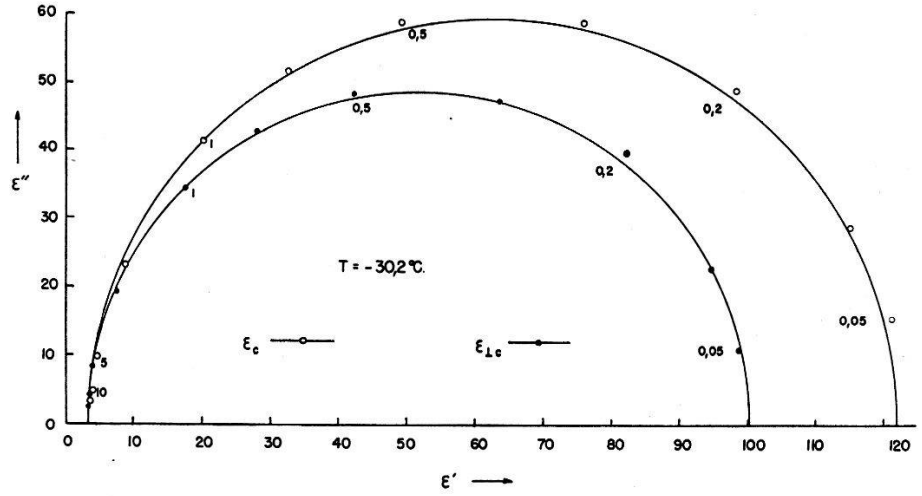


Fig. 8.

mittelpunktes haben wir jeweils das Hauptgewicht auf die Messpunkte bei hohen Frequenzen gelegt. Einen zusätzlichen Punkt zu diesem Zweck erhalten wir ferner aus ε_∞, wofür wir den von LAMB und TURNEY[13]) an polykristallinem Eis bei der Frequenz $\nu = 2{,}4 \cdot 10^{10}$ Hz ($\lambda = 1{,}25$ cm) gemessenen Wert 3,18 oder auch den von AUTY und COLE[7]) angegebenen Wert 3,1 zur Verfügung haben.

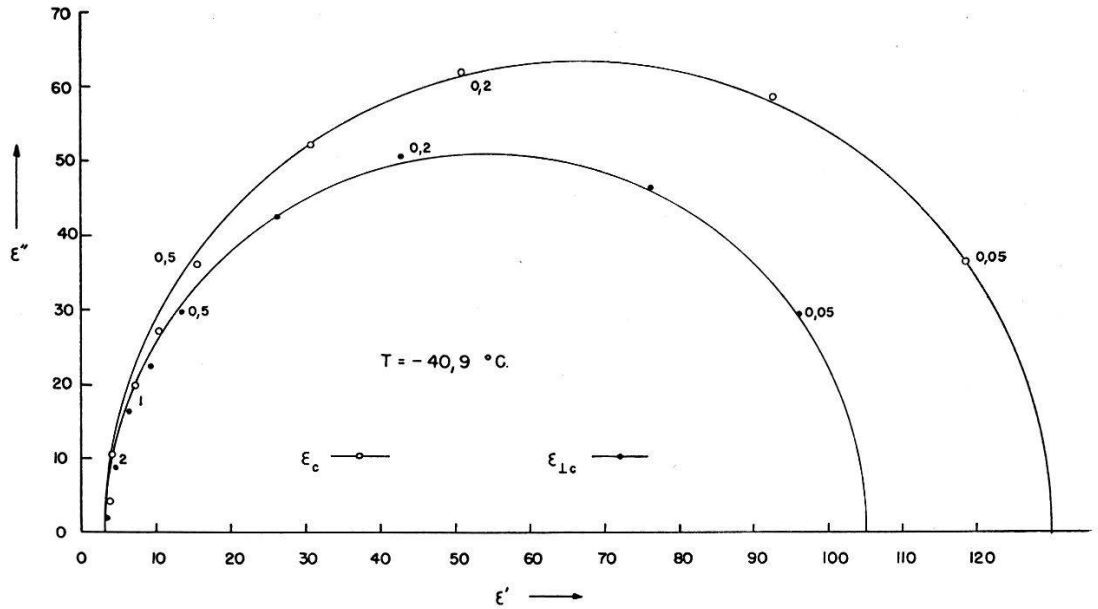


Fig. 9.

Die Diagramme für $T = -5^0$ C und $T = -10^0$ C zeigen den typischen Einfluss von Verunreinigungen bei tiefen Frequenzen: Für ν kleiner als 1 kHz bzw. 300 Hz steigen die Verluste (ε'') rapid an und die entsprechenden ε'-Werte erscheinen auch zu gross[7]). Mit sinkender Temperatur nimmt auch die Frequenz ab, bei welcher die Messpunkte vom Halbkreis abzuweichen beginnen. Bei -5^0 C ist diese Frequenz etwa 1 kHz; bei $-10{,}9^0$ C etwa 300 Hz. Bei $-20{,}5^0$ C liegt der Messpunkt für die tiefste gemessene Frequenz (50 Hz) noch sehr gut auf dem Halbkreis.

Der Schnittpunkt des Halbkreises mit der ε'-Achse auf der Seite der tiefen Frequenzen ergibt die statische DK ε_0. Man kann somit durch diese Extrapolation eine Auskunft über das thermische Verhalten von ε_0 bekommen.

Fig. 10 gibt den Verlauf der statischen DK für die Richtungen parallel (ε_{c_0}, leere Kreise) und senkrecht ($\varepsilon_{\perp c_0}$, volle Kreise) zur c-Achse wieder. Die Messpunkte für -5^0 C weichen von dem zu erwartenden Verlauf der Kurven ab, was möglicherweise einem Messfehler zuzuschreiben ist. Die Extrapolation der Messreihen ergibt für die Temperatur 0^0 C die Werte $\varepsilon_{c_0} = 104{,}8$ und $\varepsilon_{\perp c_0} = 91{,}2$. Nach AUTY und COLE[7]) ist die statische DK des polykristallinen

reinen Eises 91,5 bei $-0{,}1^0$ C. Es ist möglich, dass das von AUTY und COLE untersuchte Eis einen grösseren Reinheitsgrad besass als unsere Kristalle, da diese Autoren diesem Punkte spezielle Aufmerksamkeit schenkten. In diesem Falle könnte der Wert 91,5 als ein Mittelwert von ε_{c_0} und $\varepsilon_{\perp c_0}$ angesehen und unsere Werte entsprechend auf das „reine" Eis korrigiert werden. Es scheint uns aber andererseits nicht sicher genug festzustehen, ob das von AUTY und COLE untersuchte Eis wirklich eine statistische Verteilung der Kristallitorientierung aufwies. Unsere Erfahrungen in der Zucht von Eiskristallen lehrten nämlich, dass die einzelnen Kristallite nicht klein sind (so dass ein Eiszylinder von etwa 8 cm Durchmesser und 4 cm Höhe deren nur 6 bis 7 enthalten mag), und dass ferner zwei Eisblöcke, die unter denselben Bedingungen gezüchtet werden, meistens nicht die gleiche Einkristallkonfiguration aufweisen. AUTY und COLE untersuchten aber die statistische Unordnung der Kristallindividuen nicht an demselben Eisstück, das für die dielektrischen Messungen bestimmt war, sondern nur an einem anderen Stück, das unter ähnlichen Bedingungen gezüchtet worden war. Das thermische Verhalten der statischen DK gemessen von AUTY und COLE ist in Fig. 10 durch die Kreuze wiedergegeben und zeigt einen innerhalb der Fehlergrenzen ähnlichen Verlauf wie unsere Kurven.

In Fig. 10 sind zum Vergleich auch noch die theoretisch von POWLES[10]) ausgerechneten Werte der statischen DK des Eises aufgetragen. Die Rechnungen von POWLES machen von der allgemeinen Fröhlichschen Theorie[14]) der statischen DK Gebrauch und stützen sich auf das Paulingsche Modell für die Struktur des Eises[15]). Nach diesem Modell kann eine Gruppe von H_2O-Molekülen in einem Eiskristall nur eine bestimmte Anzahl von Konfigurationen annehmen, die aus der Wechselwirkung zwischen den Molekülen resultieren. In einem ersten Fall wird von POWLES angenommen, wie PAULING vorgeschlagen hat, dass alle Konfigurationen die gleiche Wahrscheinlichkeit besitzen. Dann ist die DK exakt auszurechnen, ε_0 wird 77,3 bei 0^0 C und man kann sogar die Anisotropie der DK als „nicht gross" voraussagen. Es ist aber nicht möglich darüber eine quantitative Angabe zu machen. Die aus der Powles'schen Formel ausgerechneten Werte für diesen Fall sind in Fig. 10 mit den Kreuzkreisen eingetragen (POWLES I). In einem zweiten Fall wird von POWLES der Einfluss der elektrostatischen Wechselwirkung zwischen den Molekülen auf die Wahrscheinlichkeit der Konfigurationen mitberücksichtigt. Die Genauigkeit des Resultates ist dann schwierig anzugeben und eine Aussage über die Anisotropie der DK ist nicht möglich. ε_0 wird gleich 103 bei 0^0 C. Das thermische

Verhalten der statischen DK für diesen Fall ist in Fig. 10 mit den Dreiecken angegeben (POWLES II).

Der Verlauf der Kurven unserer Messungen steht mit dem theoretisch berechneten Kurvenverlauf von POWLES in guter Übereinstimmung.

Zum Schluss soll noch die Temperaturabhängigkeit der Relaxationszeit τ aus unseren Daten berechnet werden.

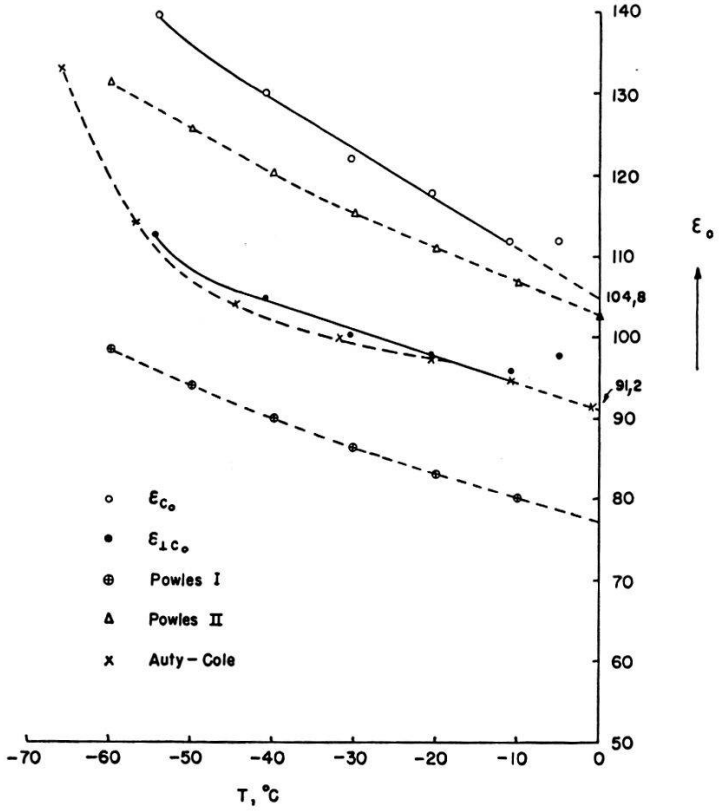


Fig. 10.
Thermischer Verlauf der statischen DK.

Die Grösse τ wurde erstmals von DEBYE[12]) aus den Messergebnissen von ERRERA[1]) ausgerechnet. Aus den Gleichungen (2) und (3) ist leicht einzusehen, dass wenn

$$\varepsilon' = (\varepsilon_0 + \varepsilon_\infty)/2 \tag{4}$$

d. h. wenn die DK gleich dem arithmetischen Mittel von ε_0 und ε_∞ wird, so ist

$$\omega\tau = (\varepsilon_\infty + 2)/(\varepsilon_0 + 2) \tag{5}$$

Die Kreisfrequenz ω, für welche Gleichung (4) gilt, kann dem Diagramm der Frequenzabhängigkeit der DK entnommen werden (Fig. 3). Somit wird τ bei bekannten ε_0 und ε_∞ mit Gleichung (5) ausgerechnet. DEBYE findet für die Temperatur -5^0 C, $\tau = 2{,}7 \cdot 10^{-6}$ sec. Unsere Messungen ergeben, für dieselbe Temperatur, die Werte $\tau_c = 1{,}4 \cdot 10^{-6}$ sec und $\tau_{\perp c} = 1{,}7 \cdot 10^{-6}$ sec.

AUTY und COLE[7]) geben eine etwas abweichende Definition der Grösse τ. Gemäss den Gleichungen (1), (2) und (3) wird ein „Dipolverlustfaktor" tg φ als

$$\operatorname{tg}\varphi = \varepsilon''/(\varepsilon' - \varepsilon_\infty) = \omega\tau$$

definiert. Trägt man tg φ als Funktion der Frequenz auf, so erhält man eine Gerade. Die Frequenz ν_c, für welche tg $\varphi = 1$, ergibt dann die Relaxationszeit τ aus der Beziehung $\tau = 1/2\,\pi\,\nu_c$. Diese Relaxationszeit unterscheidet sich von der obigen, nach DEBYE ausgerechneten, um den Faktor $(\varepsilon_0 + 2)/(\varepsilon_\infty + 2)$. AUTY und COLE erhalten

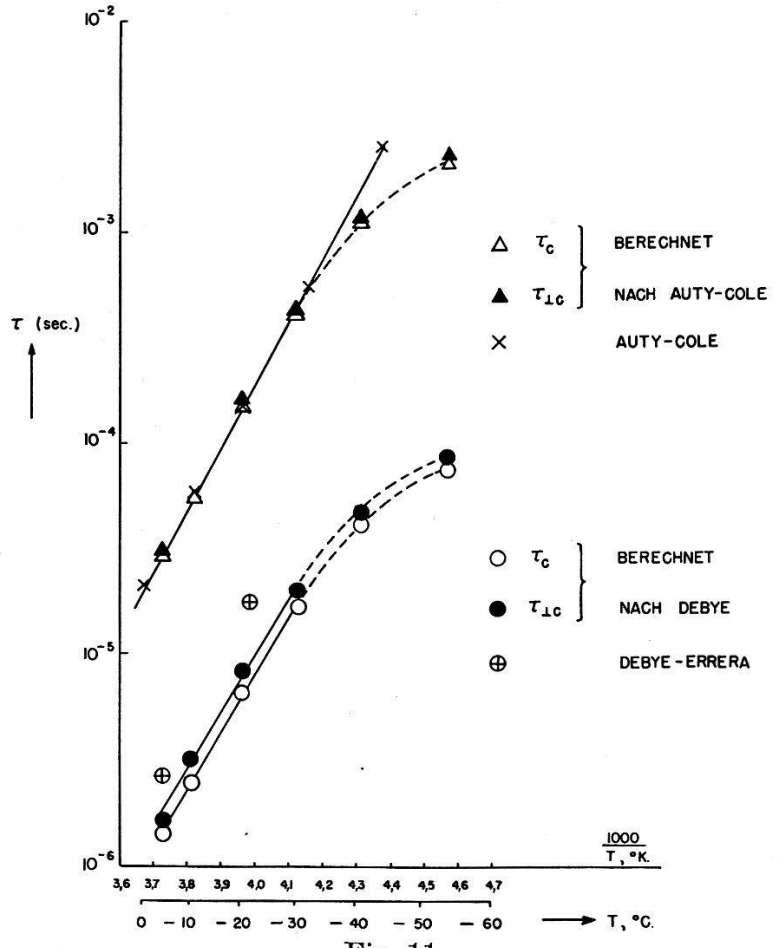


Fig. 11.
Temperaturabhängigkeit der Relaxationszeit.

für die Temperatur $-10{,}8^0$ C den Wert $\tau = 6{,}0 \cdot 10^{-5}$ sec. Unsere Messungen ergeben für die gleiche Temperatur:

$$\tau_c = 5{,}8 \cdot 10^{-5}\ \text{sec} \qquad \tau_{\perp c} = 6{,}1 \cdot 10^{-5}\ \text{sec}.$$

Fig. 11 zeigt das Verhalten von log τ in Funktion der reziproken Temperatur. Die Werte von AUTY und COLE erfüllen die Beziehung $\tau = A \cdot e^{B/RT}$. Unsere Werte sind angegeben durch leere bzw. volle Kreise für die Relaxationszeiten in Richtung parallel und senkrecht

zur c-Achse berechnet nach DEBYE, ferner durch leere bzw. volle Dreiecke für die nach AUTY und COLE berechneten Relaxationszeiten. Für die Temperaturen unterhalb -35^0 C wird die obige exponentielle Temperaturabhängigkeit von unseren Werten nicht mehr befolgt. Die Genauigkeit unserer über so viele Umrechnungen bestimmten τ-Werte und das untersuchte Temperaturintervall sind nicht gross genug, um eine befriedigende Deutung dieses Verhaltens zu ermöglichen, doch könnte eventuell eine Temperaturabhängigkeit der Aktivierungsenergie B herangezogen werden, welche wahrscheinlich von den Verunreinigungen beeinflusst wird.

Dieses Verhalten der Relaxationszeit, ebenso wie die Temperaturabhängigkeit der statischen DK, die im untersuchten Temperaturintervall mit abnehmender Temperatur immer mehr ansteigt, verlangt weitere eingehende und systematische Untersuchungen bis zu tieferen Temperaturen. Auch scheint uns leider der Einfluss von Verunreinigungen, trotz den letzten wertvollen Untersuchungen von AUTY und COLE, noch nicht klar genug zu sein. Die vorläufig beste Erklärung für das eigenartige dielektrische Verhalten des Eises beruht ja bekanntlich auf dem Bild von molekularen Reorientierungen als Folge von Gitterdefekten[16])[17]), die sich, wegen der Wasserstoffsprünge, leicht im Gitter bewegen können. Die Verunreinigungen erhöhen die Dichte dieser Gitterdefekte und somit die Polarisation. Die Frage, welches der tatsächliche Mechanismus und was der Einfluss verschiedenartiger Verunreinigungen sei, bleibt vorläufig noch unbeantwortet.

Literaturverzeichnis.

[1]) J. ERRERA, J. Phys. Radium **5**, 304 (1924).
[2]) J. GRANIER, Compt. R. Ac. Sci. Paris, **179**, 1314 (1924).
[3]) H. WINTSCH, Helv. Phys. Acta **5**, 126 (1932).
[4]) C. P. SMYTH und C. S. HITCHCOCK, J. Am. Chem. Soc. **54**, 4631 (1932).
[5]) E. J. MURPHY Trans. Electroch. Soc. (Amer.) **65**, 133 (1934).
[6]) G. OPLATKA, Helv. Phys. Acta **6**, 198 (1933).
[7]) R. P. AUTY und R. H. COLE, J. Chem. Phys. **20**, 1309 (1952).
[8]) SCOTT und BRICKWEDDE, Bur. Stand. J. Res. **6**, 401.
[9]) F. JONA und P. SCHERRER, Helv. Phys. Acta **25**, 35 (1952).
[10]) J. G. POWLES, J. Chem. Phys. **20**, 1302 (1952).
[11]) K. S. COLE und R. H. COLE, J. Chem. Phys. **9**, 341 (1941).
[12]) P. DEBYE, Polare Molekeln, Leipzig 1929.
[13]) J. LAMB und A. TURNEY, Proc. Phys. Soc. B **62**, 272 (1949).
[14]) H. FRÖHLICH, Trans. Faraday Soc. **44**, 238 (1949).
Theory of Dielectrics, Oxford Univ. Press, London 1949, S. 36.
[15]) L. PAULING, The Nature of the Chemical Bond, Cornell Univ. Press 1948, S. 301.
[16]) N. BJERRUM, K. Danske, Vidensk. Selsk. Mat. Fis. Medd. **27** (1951, No. 1).
[17]) J. A. SCHELLMANN und W. KAUZMANN, Phys. Rev. **82**, 315 (1951).