

Physik des Eises

Autor(en): **Gränicher, H. / Jona, F.**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Helvetica Physica Acta**

Band (Jahr): **33 (1960)**

Heft [5]: **Supplementum 5. Beiträge zur Entwicklung der Physik**

PDF erstellt am: **24.09.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-422251>

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.

Physik des Eises

Von H. GRÄNICHER, Physikalisches Institut der ETH, Zürich, und
F. JONA, IBM Research Laboratory, Poughkeepsie, N.Y., USA

1. Einleitung

Eis gehört zu den weitest verbreiteten und auch dem Laien vertrauten Stoffen der Natur. Es ist deshalb nicht überraschend, dass sich die naturwissenschaftliche Forschung schon seit langem mit Eis beschäftigt hatte. Seine ungewöhnlichen strukturellen und physikalischen Eigenschaften stellten jedoch Probleme, die erst vor kurzem dank neuer Untersuchungsmethoden, vor allem der Neutronenbeugung und der Protonenspinresonanzen, und dank der Entwicklung der modernen Vorstellungen über Fehlordnungserscheinungen in Kristallen gelöst werden konnten. Für bestimmte Wissenszweige besteht besonders in neuerer Zeit ein wachsendes Interesse an seinen physikalischen Eigenschaften. In der *Meteorologie* beispielsweise stehen die Keimbildungs- und Wachstumseigenschaften im Zusammenhang mit der Bildung der Niederschläge im Vordergrund. Die so stark voneinander verschiedenen dielektrischen Eigenschaften von Wasser und Eis sind die Grundlage für das Funktionieren des Wetterradars, der ein unentbehrliches Hilfsmittel der Meteorologie und des Flugwesens geworden ist. Für die *Chemie hochpolymerer Stoffe* stellt Eis eine Modellsubstanz dar, an welcher viele Eigenschaften wegen des kristallinen Aufbaus besser studiert und leichter gedeutet werden können.

Die Wassermoleküle werden im Eiskristall untereinander ausschliesslich durch *Wasserstoffbrückenbindungen (Hydrogenbindungen)* zusammengehalten. Eis ist daher ein geeignetes Untersuchungsobjekt für das Studium dieser Bindungen und der durch sie bedingten Eigenschaften. Die grosse Bedeutung der Hydrogenbindungen in der Chemie, besonders der organischen und physiologischen Chemie, wird immer deutlicher erkannt. Diese Bindungsart ist aber auch für den Kristallographen und den Physiker von Interesse. So weist z. B. ein grosser Teil der heute bekannten ferro- und antiferroelektrischen Stoffe Hydrogenbindungen auf. Man hat festgestellt, dass das Auftreten spontaner Polarisation und Deformation in ihnen mit Ordnung-Unordnungs-Umwandlungen bezüglich der Lage der Wasserstoffatome verknüpft ist.

2. Das Strukturproblem

Über die Lage der Sauerstoffatome im Eisgitter besteht seit den Röntgenuntersuchungen von BARNES [1]¹⁾ (1929) kein Zweifel mehr. Jedes O-Atom ist von vier Nachbarn im Abstände von 2,76 Å umgeben, welche ein praktisch ideales Tetraeder bilden. Die hexagonale Raumgruppe ist $D_{6h}^4-P 6_3/mmc$ ²⁾. Das Streuvermögen der Wasserstoffatome für Röntgenstrahlen ist ausserordentlich gering. Die Lage der H-Atome konnte deshalb nicht bestimmt werden. Wie noch gezeigt wird, ist aber gerade die Anordnung des Wasserstoffs für eine ganze Anzahl der physikalischen Eigenschaften des Eises von entscheidender Bedeutung. In der von SCHERRER veranlassten Arbeit von MONGAN [2] wurde klar erkannt, dass es möglich ist, durch Elektroneninterferenzen die Lage der H-Atome zu bestimmen. Die damals verwendete Apparatur besass aber nicht genug Auflösungsvermögen, um die von Wasserstoff stammenden Interferenzen mit Sicherheit nachzuweisen. Leider wurde das Problem nicht weiterverfolgt. Die Frage der H-Anordnung blieb deshalb offen, bis 1949 mit Neutroneninterferenzen WOLLAN, DAVIDSON und SHULL [3] an polykristallinem und 1957 PETERSON und LEVY [4] an einkristallinem D_2O -Eis Strukturbestimmungen durchführten.

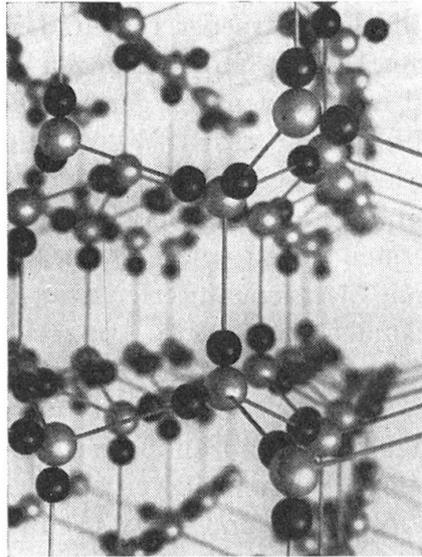
Die anfangs der dreissiger Jahre aufkommenden Vorstellungen über Hydrogenbindung führten BERNAL und FOWLER [5] dazu, für Eiskristalle die Hypothesen aufzustellen, dass jede Bindung zwischen benachbarten Sauerstoffatomen von einem Wasserstoffatom besetzt sei und dass auf den vier von einem Sauerstoffatom ausgehenden Bindungen stets zwei Wasserstoffatome in einem kleinen Abstand (~ 1 Å) und zwei Wasserstoffatome in einem grösseren Abstand ($\sim 1,76$ Å) liegen. Die Wassermoleküle bleiben dabei im Eis erhalten in praktisch der gleichen Struktur, die sie im Dampf besitzen (Figur 1). Die Orientierung des Dipolmoments eines Moleküls relativ zu den Kristallachsen hängt davon ab, welche der vier Bindungen von naheliegenden H-Atomen besetzt sind. Für ein einzelnes Molekül gibt es somit 6 Möglichkeiten.

Aus der Beobachtung, dass Eis Nullpunktsentropie besitzt, folgerte PAULING [6], dass nicht eine bestimmte, obigen Hypothesen gehorchende Anordnung realisiert ist, sondern dass bei gewöhnlichen Bedingungen alle $(3/2)^N$ verschiedenen Möglichkeiten mit gleicher Wahrscheinlichkeit auftreten müssen. Die Neutronen-Untersuchungen [3, 4] entschieden unter verschiedenen Strukturvorschlägen für dieses Paulingsche Modell

¹⁾ Die Ziffern in eckigen Klammern verweisen auf das Literaturverzeichnis, Seite 59.

²⁾ Es ist auch möglich, aus regulären Tetraedern ein kubisches Gitter aufzubauen. Die O-Atome besetzen dann ein Diamantgitter. Diese Modifikation des Eises konnte bei Temperaturen unterhalb 170° K nachgewiesen werden. Die in Abschnitt 6 beschriebenen theoretischen Vorstellungen wurden auch auf kubisches Eis angewandt [35].

(«half-hydrogen model») als richtige Beschreibung im räumlichen und zeitlichen Mittel. Die von BARNES angegebene Raumgruppe D_{6h}^4 ist deshalb als statistische Raumgruppe auch für den ganzen Kristall richtig.



Figur 1 Gittermodell des hexagonalen Eises

3. Elektrische Eigenschaften

3.1 Dielektrizitätskonstante

Untersuchungen von ERRERA [7] und GRANIER [8] im Jahre 1924 hatten ergeben, dass in Eis – das heisst auch in festen Stoffen – anomale Dispersion der Dielektrizitätskonstanten (DK) auftritt. DEBYE [9] konnte zeigen, dass in Kristallen bei freier Drehbarkeit oder bei zwei diskreten Einstellmöglichkeiten der elektrischen Dipolmomente der Moleküle Dispersionsformeln gelten, wie sie von ihm früher für polare Molekeln in der Dampfphase hergeleitet worden waren. In der heute üblichen Schreibweise (ohne inneren Feldfaktor) lauten sie:

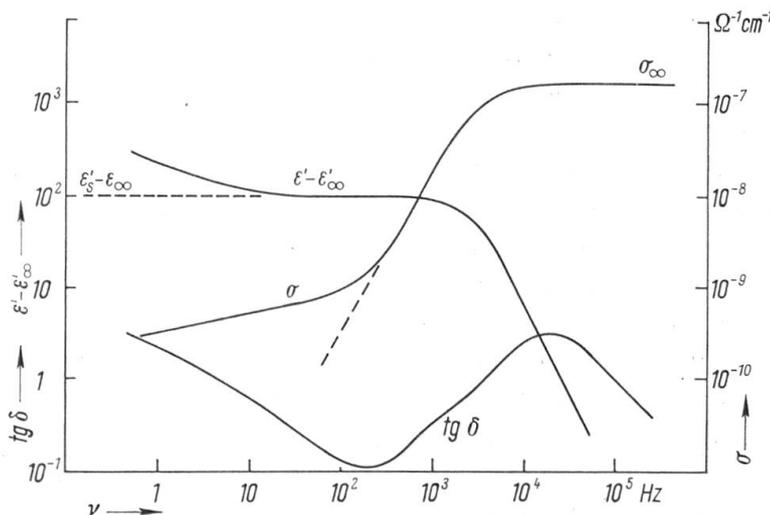
$$\varepsilon' = \frac{\varepsilon'_s - \varepsilon'_\infty}{1 + \omega^2 \tau^2} + \varepsilon'_\infty,$$

$$\varepsilon'' = \frac{\varepsilon'_s - \varepsilon'_\infty}{1 + \omega^2 \tau^2} \omega \tau,$$

dabei sind ε' und ε'' Real- und Imaginärteil der komplexen DK $\varepsilon^* = \varepsilon' - i \varepsilon''$, ε'_s die statische DK, ε'_∞ die hochfrequente DK, $\omega = 2 \pi \nu$ die Kreisfrequenz und τ die Relaxationszeit.

Die erste unter SCHERRERS Leitung entstandene Eisarbeit waren die dielektrischen Messungen als Funktion von Frequenz und Temperatur von WINTSCH [10]. Er fand, dass Eis die Debyeschen Formeln gut erfüllt.

Dieses Resultat wurde später von AUTY und COLE [11] an polykristallinem Eis und gleichzeitig an Einkristallen von HUMBEL, JONA und SCHERRER [12] sehr schön bestätigt. In der letztgenannten Arbeit wurde eine Anisotropie der DK von etwa 15% beobachtet. Die besten DK-Werte für reines Eis bei -10°C sind $\varepsilon'_c = 112$, $\varepsilon'_{\perp c} = 96$ und $\varepsilon'_\infty = 3,2$. Die Relaxationszeit τ besitzt einen im Vergleich zur Dispersion des flüssigen Wassers, welche im Zentimeterwellen-Gebiet liegt, erstaunlich hohen Wert von $5 \cdot 10^{-5}$ s bei -10°C . Während der Anteil $(\varepsilon'_s - \varepsilon'_\infty)$ etwa wie $1/T$ mit sinkender Temperatur ansteigt, ist ε'_∞ praktisch von der Temperatur unabhängig. Am stärksten variiert die Relaxationszeit, für welche empirisch das Gesetz $\tau = B \cdot \exp(E_\tau/kT)$ mit $B = 5,3 \cdot 10^{-16}$ s und der Aktivierungsenergie $E_\tau = 13,2$ kcal/Mol = $0,575$ eV gefunden wurde.



Figur 2

Frequenzabhängigkeit der elektrischen Eigenschaften eines sehr reinen Eiskristalls bei -10°C nach [38]: Dipolanteil der DK $\varepsilon' - \varepsilon'_\infty$, Leitfähigkeit σ und Verlustfaktor $\text{tg } \delta = \varepsilon'/\varepsilon''$

Ausser der durch die Debye-Gleichungen beschriebenen Dipolrelaxation führen zwei weitere Mechanismen auf formal gleiche Ausdrücke:

Die Maxwell-Wagner-Dispersion eines geschichteten Dielektrikums [13, 14] und

die Raumladungsdispersion, hervorgerufen durch im Kristall bewegliche Ladungen, welche an den Elektroden nicht entladen werden (blockierende Elektroden) [15, 16].

In Ergänzung zur Arbeit von WINTSCH konnte OPLATKA [17] zeigen, dass makroskopische Raumladungen in *reinem* Eis nicht auftreten. Erst die späteren systematischen dielektrischen Untersuchungen in Abhängigkeit von ins Eis eingebauten Verunreinigungen [18–21] zeigten, dass die Dispersion im kHz-Gebiet in weiten Grenzen von Fremdstoffen unab-

hängig ist. Damit war bewiesen, dass diese Dispersion wirklich einer *Debye-Relaxation der Wasserdipole* zuzuschreiben ist.

3.2 Raumladungseffekte

Raumladungserscheinungen treten in Eis eigentlich immer auf. Im reinsten bisher untersuchten Kristall von Figur 2 wirken sie sich als weiterer Anstieg von $(\epsilon' - \epsilon'_\infty)$ unterhalb 10 Hz und als Umbiegen von σ und $\text{tg } \delta$ unterhalb 200 Hz aus. Raumladungseffekte sind um so ausgeprägter, je unreiner das Eis ist. Dies wurde von OPLATKA [17] sehr schön für den Fall gasförmiger Verunreinigungen³⁾ gezeigt. Der Potentialverlauf bei einer zeitlich konstanten Spannung an den Elektroden weicht stark vom linearen Verlauf ab. Der Strom sinkt als Funktion der Zeit. In Anodennähe bildet sich eine negative Raumladung und ein dementsprechend hoher Spannungsabfall aus. Wie auch SMYTH und HITCHCOCK [22] und HUMBEL, JONA und SCHERRER [12] an unreinem Eis feststellten, wird die DK durch das Auftreten von Raumladungen enorm erhöht.

Eine Abklärung dieser Effekte brachten die Untersuchungen von STEINEMANN [21]. Die Idee, dass sich dafür Fluorwasserstoff HF am besten eigne [18], erwies sich als fruchtbar. Die Annahme ist gerechtfertigt, dass Fluorwasserstoff Wassermoleküle im Kristallgitter ersetzt und dadurch in gesetzmässiger Weise Gitterfehler erzeugt. Bei nicht zu hoher Fremdkonzentration tritt zusätzlich zur Debye-Dispersion ein weiteres niederfrequentes Dispersionsgebiet auf. Die eingehenden Untersuchungen zeigten durch den Vergleich mit der Theorie [16], dass es sich um die Dispersion von Raumladungen handelt, welche an den Elektroden nicht zur Entladung gelangen. Da die Flächendichte der Raumladung vom Abstand der Kondensatorplatten unabhängig ist, besteht ein linearer Zusammenhang zwischen der statischen DK der Raumladungsdispersion und der Kristalldicke. Diese Geometrieabhängigkeit wurde bei Frequenzen von etwa 1 Hz gut bestätigt. Man kann leicht DK-Werte von 35000 erreichen.

3.3 Leitfähigkeit

Mit dem Fortschreiten der DK-Messungen von STEINEMANN [21] erwies es sich als immer dringender, die elektrische Leitfähigkeit gründlich zu untersuchen, über welche in der Literatur nur ganz spärliche Angaben zu finden waren. Für die theoretische Deutung sind vor allem zwei Experimente wesentlich, nämlich der Nachweis,

dass im elektrischen Gleichfeld bei geeigneten Elektroden der Strom im Eis *zeitunabhängig* ist und

dass es sich um reine *Ionenleitung* handelt [23].

³⁾ Nach neueren Erfahrungen ist vor allem gelöstes CO₂ sehr wirksam.

3.31 Die wahre *Gleichstromleitfähigkeit* lässt sich nur mit überführungsfreien Elektroden (Ohmsche Kontakte) erhalten. Die Messungen von JACCARD [20, 24] zwischen -10 und -46°C ergaben für reines Eis das Gesetz

$$\sigma_0 = C \cdot \exp \frac{E_\sigma}{kT}.$$

Die Aktivierungsenergie von $0,61\text{ eV}$ steht in befriedigender Übereinstimmung mit dem gleichzeitig von BRADLEY [25] gefundenen Wert. Eis-HF-Mischkristalle besitzen eine Gleichstromleitfähigkeit, die proportional mit der Wurzel des Fluorgehalts zunimmt und die über grosse Temperaturbereiche gemessen werden konnte. Die Aktivierungsenergie ist in diesem Falle nur $0,325\text{ eV}$ in H_2O bzw. $0,38\text{ eV}$ in D_2O . Nicht-ohmsche Kontakte führen stets auf Raumladungen und deshalb auf viel niedrigere Leitfähigkeitswerte.

3.32 Mit der Existenz der Debye-Dispersion ist gemäss den in Abschnitt 3.1 gegebenen Gleichungen eine Zunahme der Leitfähigkeit $\Delta \sigma' = \epsilon_0 \omega \epsilon''$ gegen hohe Frequenzen verknüpft. Diese erreicht weit oberhalb der Dispersion den Grenzwert $\sigma'_\infty = \sigma'_0 + (\epsilon'_s - \epsilon'_\infty) \epsilon_0 / \tau$. In Eis-HF-Mischkristallen ist diese Hochfrequenzleitfähigkeit σ'_∞ proportional zur Fluorkonzentration und besitzt eine Aktivierungsenergie von $0,235\text{ eV}$ [21, 24].

4. Elastische Eigenschaften

Die ersten umfassenden elastischen Untersuchungen an Eiskristallen wurden von JONA und SCHERRER [26] ausgeführt. Die nach der Bergmann-Schäfer-Methode mit einer Ultraschallfrequenz von etwa 17 MHz erhaltenen Beugungsbilder von zwei verschiedenen orientierten Einkristallen gestatteten die Bestimmung aller fünf Elastizitätskonstanten. Die erhaltenen Resultate stimmen sehr befriedigend mit gittertheoretischen Werten [27] wie auch mit späteren Messungen nach andern Methoden [28] überein.

Beachtenswert ist, dass im akustischen Frequenzbereich die Elastizitätskonstanten eine Dispersion erleiden (KNESER *et al.* [29], SCHILLER [30]), die formal einer Debye-Dispersion entspricht. Aus der Temperaturabhängigkeit des zugehörigen Dämpfungsmaximums wurden Relaxationszeiten bestimmt, welche mit den dielektrisch gemessenen innerhalb der Messgenauigkeit identisch sind und die insbesondere auf die gleiche Aktivierungsenergie führen.

5. Experimentelles

Die Methoden zur Herstellung reiner blasenfreier Eisproben wurden am Zürcher Institut systematisch entwickelt. In den früheren Arbeiten wurde die Wasserreinigung durch wiederholte Destillation im Vakuum vorgenommen [10, 17]. In jüngster Zeit gelangten Ionenaustauscher zur

Verwendung [21, 24]. Damit kann man besonders gut und leicht das im destillierten Wasser stets gelöste CO_2 -Gas entfernen. Verschiedene Methoden zur Zucht von Einkristallen wurden von JONA [26] mit gutem Erfolg ausprobiert. Für die Zucht im Laboratorium erwies sich eine modifizierte Stockbarger-Methode als gut anpassungsfähig und reproduzierbar [24]. Durch langsames Gefrierenlassen tritt ein Reinigungseffekt auf, indem sich die Verunreinigungen in der Flüssigkeit anreichern (Segregation). Das Problem, unter welchen Bedingungen Kristalle höchster Reinheit oder Mischkristalle von guter Homogenität erzielt werden können, wurde experimentell und theoretisch eingehend studiert (DECROLY und JACCARD [31], JACCARD und LEVI [32]).

Geeignete Messbrücken für die dielektrischen und die Leitfähigkeitsmessungen mussten selbst entwickelt und gebaut werden, da sie über sehr grosse Bereiche der komplexen DK und der Frequenz (0,7 Hz bis 2 MHz) verwendbar sein müssen [10, 12, 21, 24].

Das Elektrodenproblem ist bei Eis besonders schwierig. Zur Forderung Ohmscher Übergänge tritt diejenige, dass sich die Elektroden bei grossen Temperaturänderungen nicht ablösen dürfen. Für die Leitfähigkeitsmessungen erwiesen sich Goldschichten, die im Hochvakuum auf die mit flüssiger Luft gekühlten Kristalle aufgedampft wurden, und sogenannte Sandwichelektroden als geeignet, bei welchen zwischen Eiskristall und Edelmetallfolie eine stark HF-haltige Eisschicht angebracht wurde [20, 24]. Am bequemsten sind Sandwichelektroden, die durch Auffrieren einer mit HF-Lösung getränkten porösen PVC-Folie (Porvic) mit goldbedampfter Aussenseite erhalten werden [24].

6. Theoretische Deutung

Wie in Abschnitt 3.1 gezeigt wurde, ist die Debye-Dispersion in reinem Eis durch die Relaxation der Wasserdipole bedingt. Schon DEBYE [9] hatte dies als möglich betrachtet und berechnet, dass für die der DK von 100 entsprechende Polarisierung in einem Felde von 1 V/cm sich nur jedes 10^7 Molekül in Feldrichtung zu drehen braucht. Die entscheidende, erst durch die neuesten Arbeiten des Scherrerschen Instituts endgültig gelöste Frage ist diejenige nach dem Mechanismus der Orientierungsänderungen der Dipole im Eiskristall.

KAUZMANN [33] war der erste, der erkannt hatte, dass die Diffusion von H_3O^+ - und OH^- -Ionenzuständen Änderungen der H-Konfiguration und damit der Dipolorientierung zur Folge hat. Diese Ionenzustände entstehen durch Translation eines Protons längs einer Hydrogenbindung unter Verletzung der zweiten Bernal-Fowler-Hypothese. BJERRUM [34] wies aber darauf hin, dass durch die Ionen nur die Gleichstromleitfähigkeit, nicht aber die DK erklärt werden könne. Zur Deutung der DK schlug er eine weitere Art von Gitterfehlern des Wasserstoffteilgitters

vor, die sogenannten *Orientierungsfehler* (Bjerrum-Defekte). Im Gegensatz zu den Ionenzuständen entstehen sie durch Verletzung der ersten Bernal-Fowler-Hypothese, nämlich durch Sprünge eines Protons innerhalb des eigenen Moleküls auf eine Nachbarbindung. Dadurch wird je eine doppeltbesetzte und eine leere Bindung gebildet (*D*-Defekt und *L*-Defekt). Auch für Bjerrum-Defekte gilt, dass sie durch den gleichen Mechanismus, der auf ihre Bildung führt, im Gitter diffundieren können und dass ihre Diffusion die Orientierung der Wasserdipole ändert.

Die von BJERRUM gelegten Grundlagen wurden in Zürich präzisiert und erweitert. Sie erwiesen sich für eine Theorie aller durch die H-Konfiguration bedingten Eigenschaften als äusserst fruchtbar. Einerseits konnte bewiesen werden (GRÄNICHER [35, 36]), dass alle «klassischen» Eigengitterfehler, wie Schottky- und Frenkel-Defekte, auf die H-Konfiguration ohne Einfluss sind und daher die elektrischen Eigenschaften des Eises nicht verursachen können⁴). Andererseits wurde gezeigt, dass nur Ionenzustände und Bjerrum-Defekte die notwendigen Komplementaritätseigenschaften besitzen und dass sie gleichzeitig im Eis vorkommen müssen, um die experimentell beobachtete Zeitunabhängigkeit der Gleichstromleitfähigkeit hervorzurufen.

Die auf DEBYE zurückgehende dynamische Theorie der DK (siehe [37]) wurde auf die Protonen in Eis angewandt. Jedes Proton hat gemäss dem Paulingschen Modell längs der Hydrogenbindung zwei mögliche Lagen. Ein Platzwechsel ist dem Proton aber nur durch das Vorbeidiffundieren eines Gitterdefekts möglich. In der ersten einfacheren Form der Theorie wurde nur die Anwesenheit *einer* Sorte von Gitterdefekten betrachtet (STEINEMANN und GRÄNICHER [38, 20]). Diese für nicht zu tiefe Frequenzen sinnvolle Näherung führte auf die Debyeschen Dispersionsformeln und ergab überraschend gute Werte für die DK.

Eine Theorie aber, welche auch den statischen Fall enthalten soll, muss auf Grund der obigen Überlegungen mit der gleichzeitigen Gegenwart aller vier Sorten von Gitterdefekten rechnen [35]. Diese allgemeine Theorie hat JACCARD durchgeführt [24, 39]. Sie liefert eine quantitativ richtige Erklärung für alle zurzeit bekannten elektrischen Eigenschaften der Eiskristalle. Die wichtigsten Folgerungen, die sich aus der Theorie ergeben, werden im nächsten Abschnitt diskutiert.

In reinem Eis unterscheiden sich hochfrequente und statische Leitfähigkeit um einen Faktor von mindestens 160. Daraus folgt, dass *eine* Art von Gitterdefekten über die andere dominiert. Die hierfür charakteristische Grösse ist das Produkt aus Konzentration und Beweglichkeit der einzelnen Defekte. Da die effektiven Ladungen, die bei den Diffusionssprüngen der Defekte verschoben werden, nicht bekannt sind,

⁴) Auch Simultanprozesse und Gitterbaufehler (zum Beispiel Dislokationen) kommen für die Erklärung nicht in Frage.

kann man aus der Kenntnis der Eigenschaften des reinen Eises allein nicht entscheiden, welche Defektart die Majorität ist. Die einfache und die allgemeine Theorie [20, 38, 24] enthalten auch die Erweiterung für den Fall der Mischkristalle. Dabei wurde angenommen, dass durch den Einbau einer Anzahl von HF -Molekülen eine gleiche Anzahl von nicht-thermischen L -Defekten und durch Dissoziation des HF eine gewisse Konzentration zusätzlicher H_3O^+ -Ionen entstehen. Übereinstimmung zwischen Theorie und den Experimenten an Mischkristallen wird erzielt, falls man annimmt, dass die Bjerrum-Defekte in reinem Eis die Majorität bilden und somit für die Debye-Dispersion verantwortlich sind. Wegen des ausgeprägten Majoritätscharakters erweist sich die statische DK als von der Konzentration und der Beweglichkeit der Bjerrum-Defekte unabhängig. Ihre geringe Konzentration in reinem Eis (1 Defekt auf etwa vier Millionen normale Hydrogenbindungen)* und ihre geringe Beweglichkeit ($\sim 2 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$) sind die Ursache der verhältnismässig langen Relaxationszeit. Die Ionenkonzentration ist noch etwa eine Million mal kleiner. Sie wird aber weitgehend wettgemacht durch die sehr hohe Beweglichkeit von 0,1 bis 0,5 cm^2/Vs (EIGEN und DE MAEYER [40]).

BASS [41] gab eine Theorie des Dämpfungsmaximums der mechanischen Relaxation. Sie beruht wesentlich darauf, dass der Kristall bei Änderung der mechanischen Beanspruchung den Zustand minimaler freier Energie durch Umlagerungen in der H-Anordnung erreicht. Die Übereinstimmung der Aktivierungsenergien der dielektrischen, der mechanischen und der Spin-Gitter-Relaxationszeit bei magnetischen Protonenspinresonanzen [42] beweist, dass es keine rascher ablaufenden Reorientierungsprozesse gibt als diejenigen, die das elektrische Verhalten bestimmen [20, 35]. Da die Relaxationszeit bei Temperaturen der flüssigen Luft bereits mehrere Stunden beträgt, kann man aus der Beobachtung einer Nullpunktsentropie des Eises schliessen, dass sich die Gitterenergien der möglichen H-Konfigurationen höchstens um Beträge von $kT = k \cdot 85^\circ \text{ K}$ unterscheiden. Es wäre aber möglich, dass der energetisch tiefste Zustand der Wasserstoffanordnung eine geordnete polare oder antipolare Phase ist, die sich aber bei den nötigen tiefen Temperaturen aus kinetischen Gründen in endlicher Zeit nicht einstellen kann.

7. Ausblick und Rückblick

Die Protonenbeweglichkeit in Eis übertrifft die sonst bei Ionenleitung auftretenden Beweglichkeiten um viele Grössenordnungen, ja sie ist vergleichbar mit den Elektronenbeweglichkeiten eines durchschnittlichen Halbleiters. In Analogie zu den Halbleitern und als besondere Kennzeichnung gegenüber gewöhnlichen Ionenleitern ist es gerechtfertigt, von *Protonenleitern* zu sprechen. Zu einer Physik der Protonenleitung sind

*) Die Angaben gelten für -10° C .

bisher kaum mehr als die wesentlichsten Grundlagen geschaffen worden. Ohne Zweifel lassen sich noch andere Kristalle mit solchen Eigenschaften finden. Aber auch das Eis selbst bietet noch viele experimentelle und theoretische Probleme, wie etwa die Bestimmung der Aktivierungsenergien sämtlicher Einzelmechanismen, die quantenmechanische Behandlung der Aktivierungsprozesse und die Frage nach der Existenz eines Halleffekts und eines thermoelektrischen Effekts. Die entwickelte Theorie fordert von den Ionenzuständen und Bjerrum-Defekten ganz bestimmte Eigenschaften [36]; die eigentliche Struktur der Defekte ist aber experimentell noch nicht bekannt.

Es ist zu hoffen, dass die Fortschritte der Eisphysik sich fördernd auf die Erforschung der vielen andern hydrogengebundenen Stoffsysteme in Chemie und Biologie auswirken. Auch scheint es nicht ausgeschlossen, dass man auf analoger Grundlage zu einem Verständnis der ferro- und antiferroelektrischen Umwandlungen mit Ordnungs-Unordnungserscheinungen in der Wasserstoffanordnung gelangen könnte.

Professor Dr. PAUL SCHERRER hat seit 1926 immer wieder die Anregung zu physikalischen Untersuchungen des Eises gegeben. Es darf ihn mit grosser Befriedigung erfüllen, dass diese Arbeiten bahnbrechend waren und zu Ergebnissen von fundamentaler Bedeutung geführt haben. Seine Schüler und Mitarbeiter, die an dieser Entwicklung teilhaben durften, werden stets dankbar seiner Begeisterungsfähigkeit, seines wohlwollenden Vertrauens und des Ansporns, der von ihm ausging, gedenken.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] W. H. BARNES, Proc. Roy. Soc. [A] 125, 670 (1929).
- [2] C. MONGAN, Dissertation ETH (Zürich 1935).
- [3] E. O. WOLLAN, W. L. DAVIDSON und C. G. SHULL, Phys. Rev. 75, 1348 (1949).
- [4] S. W. PETERSON und H. A. LEVY, Acta Cryst. 10, 70 (1957).
- [5] J. D. BERNAL und R. H. FOWLER, J. Chem. Phys. 1, 515 (1933).
- [6] L. PAULING, J. Amer. chem. Soc. 57, 2680 (1935).
- [7] J. ERRERA, J. Phys. Radium 5, 304 (1924).
- [8] J. GRANIER, C. r. Acad. Sci. Paris 179, 1314 (1924).
- [9] P. DEBYE, *Polare Molekeln* (Hirzel, Leipzig 1929).
- [10] H. WINTSCH, Dissertation ETH (1930); Helv. Phys. Acta 5, 126 (1932).
- [11] R. P. AUTY und R. H. COLE, J. Chem. Phys. 20, 1309 (1952).
- [12] F. HUMBEL, F. JONA und P. SCHERRER, Helv. Phys. Acta 26, 17 (1953).
- [13] K. A. WAGNER, Arch. Elektrotechn. 2, 371 (1914).
- [14] A. VON HIPPEL, *Dielectrics and Waves*, Bd. I (Wiley and Chapman 1954), S. 228.
- [15] G. JAFFE, Ann. Physik 16, 217 (1933); J. Chem. Phys. 20, 1071 (1952).
- [16] J. R. MACDONALD, Phys. Rev. 92, 4 (1953); J. Chem. Phys. 23, 2308 (1955).
- [17] G. OPLATKA, Dissertation ETH (1934).
- [18] H. GRÄNICHNER, P. SCHERRER und A. STEINEMANN, Helv. Phys. Acta 27, 217 (1954).

- [19] H. GRÄNICHER, C. JACCARD, P. SCHERRER und A. STEINEMANN, *Helv. Phys. Acta* **28**, 300 (1955).
- [20] H. GRÄNICHER, C. JACCARD, P. SCHERRER und A. STEINEMANN, *Disc. Faraday Soc.* **23**, 50 (1957).
- [21] A. STEINEMANN, *Helv. Phys. Acta* **30**, 581 (1957).
- [22] C. P. SMYTH und C. S. HITCHCOCK, *J. Amer. chem. Soc.* **54**, 4631 (1932).
- [23] J. C. DECROLY, H. GRÄNICHER und C. JACCARD, *Helv. Phys. Acta* **30**, 465 (1957).
- [24] C. JACCARD, *Helv. Phys. Acta* **32**, 89 (1959).
- [25] R. S. BRADLEY, *Trans. Farad. Soc.* **53**, 687 (1957).
- [26] F. JONA und P. SCHERRER, *Helv. Phys. Acta* **25**, 35 (1952).
- [27] A. H. A. PENNY, *Proc. Cambr. phil. Soc.* **44**, 423 (1948).
- [28] R. BASS, D. ROSSBERG und G. ZIEGLER, *Z. Physik* **149**, 199 (1957).
- [29] H. O. KNESER, S. MAGUN und G. ZIEGLER, *Naturwiss.* **42**, 437 (1955).
- [30] P. SCHILLER, *Z. Physik* **153**, 1 (1958).
- [31] J. C. DECROLY und C. JACCARD, *Helv. Phys. Acta* **30**, 467 (1957).
- [32] C. JACCARD und L. LEVI, *Rapport provisoire* (wird später veröffentlicht).
- [33] W. KAUFMANN, *Rev. mod. Phys.* **14**, 12 (1942).
- [34] N. BJERRUM, *K. Danske Vidensk. Selsk. mat. fys. Medd.* **27**, No. 1, 56 (1951).
- [35] H. GRÄNICHER, *Z. Kristallogr.* **110**, 432 (1958).
- [36] H. GRÄNICHER, *Proc. Roy. Soc. [A]* **247**, 453 (1958).
- [37] H. FRÖHLICH, *Theory of Dielectrics* (Oxford University Press 1949).
- [38] A. STEINEMANN und H. GRÄNICHER, *Helv. Phys. Acta* **30**, 553 (1957).
- [39] H. GRÄNICHER und C. JACCARD, *Arch. Sciences (Genève)*, **12**, fasc. spéc., 52 (1959).
- [40] M. EIGEN und L. DE MAEYER, *Proc. Roy. Soc. [A]* **247**, 505 (1958).
- [41] R. BASS, *Z. Physik* **153**, 16 (1958).
- [42] N. BLOEMBERGEN, E. M. PURCELL und R. V. POUND, *Phys. Rev.* **73**, 679 (1948).