

Elastische und thermoelastische Konstanten des rhombischen α -Schwefels

S. HAUSSÜHL

Institut für Kristallographie der Universität Köln

(Z. Naturforsch. **24 a**, 865 [1969]; eingegangen am 9. April 1969)

The elastic and thermoelastic constants of α -sulphur are measured by the Schaefer-Bergman method. The magnitude of the elastic constants is slightly higher than in comparable organic molecular crystals. The elastic anisotropy and the anisotropy of thermal expansion obey the Grüneisen relation. The deviations from the Cauchy relations are all negative. This is usually only observed in crystals with covalent binding components or with a highly anharmonic behaviour.

Bisher liegen nur spärliche Daten über das elastische Verhalten von Molekülkristallen vor. Daher nahm der Verfasser gerne das freundliche Angebot von Frau Prof. A. M. VERGNOUX, Montpellier, an, die elastischen Eigenschaften des α -Schwefels an Einkristallen zu messen, die ihr Mitarbeiter J. L. RIBET aus CS_2 -Lösungen gezüchtet hatte.

Die Präparate wurden in Form rechtwinkliger Parallelepipede mit einer Fadensäge rißfrei aus einem großen Kristall herausgeschnitten. Es gelang, die feingeschliffenen Flächen auf weichem Leder in optischer Qualität zu polieren und damit das verbesserte Schaefer-Bergmann-Verfahren (Beugung von Licht an stehenden Ultraschallwellen in planparallelen Platten) für die Messung der elastischen Konstanten einzusetzen. Die Kantenlängen der Präparate lagen bei 1,6 cm.

Die elastischen Konstanten c_{ij} wurden aus den Ausbreitungsgeschwindigkeiten elastischer Wellen in den rhombischen Hauptrichtungen und in den Richtungen ihrer Winkelhalbierenden bei Schallfrequenzen von etwa 15 MHz für 20 °C bestimmt. Die thermoelastischen Konstanten $T_{ij} = d \log c_{ij} / dT$ (T Temperatur) ergaben sich aus der Temperaturabhängigkeit von Eigenfrequenzen dicker Platten in einem Bereich von +20 bis -20 °C. Die Orientierung des Bezugssystems für den Elastizitätstensor entspricht der üblichen kristallographischen Aufstellung¹. Die relativen Fehler

c_{11}	c_{22}	c_{33}	c_{12}	c_{13}	c_{23}	c_{44}	c_{55}	c_{66}
1,422	1,268	1,830	0,299	0,314	0,795	0,827	0,428	0,437
T_{11}	T_{22}	T_{33}	T_{12}	T_{13}	T_{23}	T_{44}	T_{55}	T_{66}
-1,55	-1,65	-1,40	-1,99	-0,47	-1,33	-1,43	-0,87	-1,46

Tab. 1. Elastische Konstanten c_{ij} für 20 °C und thermoelastische Konstanten T_{ij} für 0 °C des α -Schwefels.
Einheiten: c_{ij} in $10^{11} \text{ erg} \cdot \text{cm}^{-3}$, T_{ij} in 10^{-3} °C .

¹ P. GROTH, Chemische Krystallographie I. W. ENGELMANN, Leipzig 1906.

² A. SCHRAUF, Z. Kryst. **12**, 321 [1887].

³ S. HAUSSÜHL, Acta Cryst. **18**, 980 [1965].

der in Tab. 1 aufgeführten Konstanten liegen unter folgenden Schranken:

$c_{11}, c_{22}, c_{33}: 20\%$; $c_{12}, c_{13}, c_{23}, c_{44}, c_{55}, c_{66}: 10\%$; $T_{11}, T_{22}, T_{33}: 20\%$; $T_{12}, T_{13}, T_{23}, T_{44}, T_{55}, T_{66}: 6\%$. Für die Berechnung der elastischen Konstanten aus den Schallgeschwindigkeiten wurde das mit dem Auftriebverfahren für 20 °C gemessene spezifische Gewicht 2,075 $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ eingesetzt.

Die qualitative Beobachtung der Intensität der Schaefer-Bergmann-Reflexe und der Vergleich mit anderen Präparaten ergab, daß α -Schwefel die größten bisher bekannten piezooptischen Konstanten besitzt. Damit eignet sich diese Substanz in besonderem Maße für die piezooptische Lichtmodulation. Quantitative Messungen des piezooptischen Tensors sind noch im Gange.

α -Schwefel weist sowohl in den longitudinalen elastischen Widerständen c_{ii} ($i=1, 2, 3$) als auch in den Scherwiderständen $c_{9-i-j, 9-i-j}$ eine starke Anisotropie auf. Maximale longitudinale Widerstände treten in der Ebene (100) mit einem relativen Maximum in Richtung [001] (c_{33}) und einem absoluten Maximum in Höhe von $2,06 \cdot 10^{11} \text{ erg} \cdot \text{cm}^{-3}$ in Richtungen auf, die 36° gegen die Richtung [001] geneigt sind. Das absolute Minimum erscheint in Richtung [010]. Bemerkenswert ist die auch hier beobachtete Beziehung zwischen der elastischen Anisotropie und der Anisotropie der thermischen Ausdehnung (Grüneisen-Beziehung): Die Hauptkonstanten c_{ii} zeigen dieselbe Abstufung wie die reziproken Hauptkonstanten der thermischen Ausdehnung α_i . Nach SCHRAUF² ist bei 18 °C $\alpha_1 = 67$, $\alpha_2 = 78$, $\alpha_3 = 20 \cdot 10^{-6} \text{ °C}^{-1}$.

α -Schwefel besitzt im übrigen etwas höhere elastische und thermoelastische Konstanten als andere Molekülkristalle mit vergleichbarer Molekülgröße wie z. B. Benzalazin³ und Benzil⁴, wie man es auch auf Grund der höheren Polarisierbarkeit der Schwefelatome erwarten muß.

Schließlich ist noch auf die Abweichungen von den Cauchy-Relationen ($c_{ij} - c_{9-i-j, 9-i-j}$) hinzuweisen, die alle negativ ausfallen, wie man es sonst nur bei Kristallen mit großen kovalenten Bindungsanteilen oder starker Anharmonizität findet⁵. Ob sich hier die kovalente Bindung in den S_8 -Ringen widerspiegelt, oder ob auch die spezielle Anordnung dieser Ringe im α -Schwefel dazu beiträgt, läßt sich noch nicht übersehen. Eine Klärung dieser Frage im Zusammenhang mit einer vollständigen Interpretation der elastischen Eigenschaften aus der Struktur würde ausgedehnte Modellrechnungen erfordern, wie sie von KITAIGORODSKII⁶ und Mitarbeitern an einfachen organischen Molekülkristallen erprobt wurden.

⁴ S. HAUSSÜHL, Acta Cryst. **23**, 666 [1967].

⁵ S. HAUSSÜHL, Phys. kondens. Materie **6**, 181 [1967].

⁶ Literaturhinweise bei A. I. KITAIGORODSKII, Kristallografia **12**, 786 [1967].



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.