

**Zeitschrift:** Helvetica Physica Acta  
**Band:** 33 (1960)  
**Heft:** [5]: Supplementum 5. Beiträge zur Entwicklung der Physik

**Artikel:** Seignette-Elektrizität  
**Autor:** Matthias, B.T. / Merz, N.J. / Merz, W.J.  
**DOI:** <https://doi.org/10.5169/seals-422250>

#### 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:** 17.01.2026

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

## Seignette-Elektrizität

Von B. T. MATTHIAS, Bell Telephone Laboratories, Murray Hill, N.J.  
und W. J. MERZ, Laboratories RCA Ltd., Zurich

Die Entdeckung der anomalen elektrischen Eigenschaften des Seignettesalzes war der Beginn eines ganz neuen Gebiets der Festkörperphysik, nämlich das der pathologischen dielektrischen Eigenschaften in Kristallen, verursacht durch kooperative Wechselwirkung von elektrischen Dipolen. Das dielektrische Verhalten kann am besten mit dem magnetischen Verhalten des Eisens verglichen werden und die Rolle des Seignettesalzes mit der des Eisens im Ferromagnetismus. Obwohl die dielektrischen Anomalien des Seignettesalzes schon im Jahre 1920 gefunden wurden, so wurde doch die grundlegende Natur dieses Phänomens viel später, und zwar zum grössten Teil von Professor SCHERRER und seinen Schülern, erkannt und erforscht. In den folgenden Seiten wollen wir nun zeigen, wie eng Seignettelektrizität (SE) und die Scherrersche Schule miteinander verknüpft sind.

Seignettelektrizität, die durch die spontane Ausrichtung elektrischer Dipole verursacht wird, ist vom phänomenologischen Gesichtspunkt aus das elektrische Analogon zum Ferromagnetismus, bei dem die Polarisierung durch spontane Ausrichtung magnetischer Dipole bedingt ist. Viel weiter geht diese Analogie jedoch nicht, denn die elektrischen Dipolkräfte stellen in der SE den wesentlichsten Faktor dar, während die magnetische Dipolwechselwirkung im allgemeinen oberhalb  $1^\circ\text{ K}$  vernachlässigt werden kann. Zudem gibt es in der SE keine wesentliche Spin-Austauschwechselwirkung, die ja so ausschlaggebend für das Zustandekommen des Ferromagnetismus ist. Aus diesem Grunde ist der Name Ferroelektrizität, der oft gebraucht wird, ziemlich unsinnig, und wir ziehen es vor, von Seignettelektrizität zu sprechen, ist doch das Seignettesalz das zuerst fundene Seignettelektrikum.

Die phänomenologische Analogie zwischen SE und Ferromagnetismus war schon frühzeitig durch die Messungen von DAVID [1]<sup>1)</sup> und HABLÜTZEL [2] erkannt worden, welche zeigten, wie sehr die dielektrische Hysteresiskurve durch Frequenz, Feldstärke, Temperatur und mechanischen Spannungen beeinflusst werden kann. Die Ähnlichkeit mit dem

<sup>1)</sup> Die Ziffern in eckigen Klammern verweisen auf das Literaturverzeichnis, Seite 48.

Ferromagnetismus im mechanischen Verhalten fand vielleicht ihre beste Bestätigung, als gezeigt werden konnte, dass das elastische Verhalten im kritischen Temperaturgebiet das gleiche ist wie bei den Ferromagnetika. AKULOV und KONDORSKY [3] hatten früher gezeigt, dass im spontan polarisierten magnetischen Zustand die zusätzliche magnetische Wechselwirkung das Eisen etwas mehr deformiert, als nur seiner mechanischen Spannung entspricht. Der gleiche Effekt konnte von MATTHIAS [4] im Seignettesalz beobachtet werden. Die Existenz eines inneren Feldes in einem seignettelektrischen Kristall wurde erstmals von STAUB [5] mittels Röntgenstrahlen festgestellt. Er fand im Curiegebiet eine starke Zunahme der Intensitäten der Röntgeninterferenzen.

HABLÜTZEL [2] war der erste, der zeigen konnte, dass durch Ersetzen des Wasserstoffs mit Deuterium die Curiepunkte und die elektrische Polarisation etwas geändert werden können. Leider war im Fall des Seignettesalzes nur ein Teil des Wasserstoffs ersetztbar, aber die Effekte waren – wenn auch relativ klein – doch deutlich messbar. Späterhin wurde der Isotopeneffekt (Ersetzen von H durch D) eines der wesentlichsten Hilfsmittel im Studium der SE. Im Gebiet des Ferromagnetismus ist das bisher nur ein einziges Mal möglich gewesen; zwischen  $\text{UH}_3$  und  $\text{UD}_3$  besteht eine Curiepunktverschiebung.

Eines der grössten Rätsel des Seignettesalzes war der untere Curiepunkt: die Temperatur, *unterhalb* welcher die spontane elektrische Polarisation wieder verschwand. Die Schwierigkeit, dies zu verstehen, lag wohl hauptsächlich in der Einzigartigkeit des Seignettesalzes, denn – wie sich später herausstellte – fast alle anderen Seignettelektrika zeigen nur einen Curiepunkt.

SCHERRER erkannte schon sehr frühzeitig, dass Seignettesalz eine viel zu komplizierte Substanz ist, um SE zu verstehen, weshalb BUSCH die Suche nach neuen Seignettelektrika begann. Diese Suche war ausserordentlich erfolgreich, indem BUSCH und SCHERRER [6, 7] im Jahre 1935  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  als ein Seignettelektrum entdeckten. Die Idee der Suche nach neuen Seignettelektrika hatte einen Einfluss, der jedoch viel weiter reichte als bis zur Entdeckung von  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ . Es zeigte sich, dass die Entdeckung von neuen Seignettelektrika eine der wichtigsten, wenn nicht die wichtigste Methode war, um einen tieferen Einblick in den atomaren Mechanismus zu gewinnen, der zu einer spontanen elektrischen Polarisation führt. Zu jener Zeit war  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  und die zu ihm isomorphen Salze ein grosser Erfolg, da sie ein so viel einfacheres Kristallgitter als das Seignettesalz besitzen. Man war daher sehr optimistisch, die Wechselwirkung, die zur SE führte, erklären zu können. SLATERS [8] wunderschöne statistische Behandlung der O–H–O–Brücken zwischen benachbarten  $\text{PO}_4$ -Tetraedern zeigte, dass das Zustandekommen des oberen Curiepunktes sich ohne weiteres als Ordnungsüber-

gang erklären liess. Da  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  zudem keinen unteren Curiepunkt hatte, war die Analogie zum Ferromagnetismus auch in dieser Hinsicht gerettet. Es schien, als ob der untere Curiepunkt in Seignettesalz wirklich nur ein Zufall sei; eine wahrscheinliche Annahme, da es auch heute noch nur wenige seignetteelektrische Kristalle mit einem unteren Curiepunkt gibt.

Die nächste Frage war nun, wie kritisch die Bedingungen sein müssten, um eine spontane Polarisation wie im  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  zu erhalten. Auf diese Frage gab es damals jedoch keine Antwort. Heute wissen wir, dass die Anzahl der Seignettelektrika ausserordentlich gross ist. Wir wissen ferner, dass nicht nur alle möglichen Wasserstoffbindungen, sondern auch viele andere Konfigurationen und Mechanismen zu Wechselwirkungen führen, die eine spontane dielektrische Polarisation verursachen können. Während die Ersetzung des Wasserstoffs durch Deuterium im Seignettesalz beide Curiepunkte nur wenig verschob, war der entsprechende Effekt in  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  ausserordentlich viel grösser. BANTLE [9] konnte eine Verschiebung des Curiepunktes von  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  ( $123^\circ \text{ K}$ ) um  $90^\circ$  nach  $213^\circ \text{ K}$  für  $\text{KD}_2\text{PO}_4$  beobachten. Bildlich kann man das ohne weiteres verstehen, da die Nullpunktsenergie des Deuteriums wesentlich kleiner als die des Wasserstoffs ist. Deshalb muss die Temperaturbewegung, die notwendig ist, um die spontane Polarisation aufbrechen zu können, viel grösser werden.

Dank der viel einfacheren Struktur weiss man heute viel mehr über die SE in  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  als in Seignettesalz. Dazu haben vor allem die vielen schönen Arbeiten am Scherrerschen Institut in den Kriegsjahren beigetragen. BANTLE [9] hat die spezifischen Wärmen von  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  und  $\text{KD}_2\text{PO}_4$  am Curiepunkt, LÜDY [10] das elastische Verhalten und BANTLE und CAFLISCH [11] und VON ARX und BANTLE [12] das piezoelektrische Verhalten untersucht. Damals wurden von GUGELBERG die ersten Ultrarotuntersuchungen an Seignettelektrika ausgeführt. ZWICKER und SCHERRER [13] haben das elektrooptische Verhalten und vor allem den spontanen Kerreffekt in  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  gemessen und diskutiert. Dabei hat sich gezeigt, dass die gemessenen Anomalien all dieser Eigenschaften als nichts anderes als die Folgen der dielektrischen Anomalien angesehen werden können. Etwas später wurden dann die elastischen Eigenschaften von  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  und der mit ihm verwandten Substanzen nach der Bergmann-Schäfer-Methode genauer untersucht, und zwar von ZWICKER [14] und JONA [15]. BAUMGARTNER [16] hat die Sättigungserscheinungen am Curiepunkt und den elektrokalorischen Effekt sehr ausführlich gemessen und erklären können. Alle diese grundlegenden Untersuchungen am  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  gelten heute als klassische Messungen auf dem Gebiete der SE.

BUSCH [7] fand in  $\text{KH}_2\text{AsO}_4$  das gleiche seignetteelektrische Verhalten wie im entsprechenden Phosphat. Hingegen bereiteten die Ammonium-

salze des Phosphats und Arsenats eine grosse Überraschung. Beide zeigten einen ähnlichen Umwandlungspunkt bezüglich des dielektrischen und piezoelektrischen Verhaltens oberhalb des Curiepunktes, doch unterhalb des Umwandlungspunktes waren die Kristalle nicht seignettelektrisch; die Kristalle zersprangen in viele Stücke. Um den Effekt des  $\text{NH}_4^+$ -Ions genauer zu untersuchen, verdünnten MATTHIAS, MERZ und SCHERRER [17] die  $\text{NH}_4^+$ -Ionen mit Thallium, worauf zuerst die Umwandlungstemperatur sank und die Kristalle nur in wenige Stücke zerfielen. Bei grösserem Thalliumgehalt stieg die Umwandlungstemperatur aber wieder an, und die Kristalle blieben in einem Stück erhalten. Damaals dachten wir, dass hier eine Ammoniumrotationsumwandlung vorliege und Seignettelektrizität keine Rolle spiele oder durch sie unterdrückt werde. Zehn Jahre später ersetzten wir allen Wasserstoff im Ammoniumphosphat durch Deuterium [18]. Dabei verschob sich der Umwandlungspunkt von  $\text{ND}_4\text{D}_2\text{PO}_4$  um  $94^\circ$  nach höheren Temperaturen, was mit den  $90^\circ$  in  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ – $\text{KD}_2\text{PO}_4$  vergleichbar war. Dadurch wurde uns klar, dass der Mechanismus im wesentlichen der gleiche sein muss wie derjenige, der beim Kaliumsalz zu SE führt. Die Tatsache, dass wir bei den Ammoniumsalzen keine spontane Polarisation fanden, liess sich ohne weiteres durch Antiseignettelektrizität (ASE) erklären [19]. Und nach fast nochmals zehn Jahren sahen wir, dass es absolut keinen Sinn hatte, selbst zwischen Ammoniumumwandlung und SE oder ASE einen prinzipiellen Unterschied zu machen, was anhand des Ammoniumsulfates sehr deutlich gezeigt werden konnte und worüber wir weiter unten noch berichten werden.

Zur Zeit, als Ammoniumphosphat und Kaliumphosphat grundlegend untersucht wurden, stellte sich das Problem, wie weit diese Kristalle in der Lage seien, als Ersatz für Quarz zu dienen. Es zeigte sich, dass, abgesehen von der Temperaturstabilität, elektrische Bandfilter konstruiert werden konnten, die entsprechenden Quartzfiltern ebenbürtig waren und bei vergleichbarem Aufwand zugleich viel grössere Bandbreiten ermöglichten [20]. Der Temperaturkoeffizient der piezoelektrischen Resonanz konnte zudem mit schwerem Wasser wesentlich erniedrigt werden.

Gegenüber allen Untersuchungen, die das seignettelektrische Verhalten des  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  beschrieben, überwog jedoch schliesslich das Interesse an der Frage, warum gerade im  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  die Wasserstoffbrücken zur SE führten. Und hier begann nun wieder die Suche nach neuen SE. BÄRTSCHI zeigte, dass in diesem Fall ein guter Chemiker zwei oder drei ebenbürtigen Physikern überlegen sein kann.  $\text{RbH}_2\text{PO}_4$  hatte bisher im monoklinen System kristallisiert. BÄRTSCHI züchtete nun aber tetragonale Kristalle von  $\text{RbH}_2\text{PO}_4$ , die in der Tat isomorph zu  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  und deshalb auch seignettelektrisch waren [21, 19]. Er fand ausserdem zwei neue antiseignettelektrische Kristalle im Ammonium- und Silber-

paraperjodat [22]. Spätere Röntgen- und Neutronenbeugungsversuche von BUSCH, KÄNZIG und MEIER [23] und GRÄNICHER, MEIER und PETTER [24] bestätigten BÄRTSCHIS ursprüngliche Vermutung einer Antiseignetteelektrizität. Mit diesen Untersuchungen hat das Gebiet der SE vom Typus  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , das vor allem am Scherrerschen Institut bearbeitet wurde, mehr oder weniger seinen Abschluss gefunden.

Kurz nach dem Krieg beschrieben WUL [25] in Moskau und VON HIPPEL [26] im M.I.T., Cambridge, Mass., die anomalen, dielektrischen Eigenschaften von gesintertem Bariumtitanat. Sie erklärten sie als die eines neuen seignettelektrischen Kristalls. Wir fanden das ziemlich unglaublich, nachdem wir so lange angenommen hatten, dass Wasserstoffbrücken absolut notwendig für das Zustandekommen der Seignettelektrizität seien. Da nun  $\text{BaTiO}_3$  offensichtlich keine Wasserstoffbrücken hat, wurde es klar, dass es mehrere Mechanismen geben müsse, die zur SE führen können. Die entdeckten Anomalien waren aber nur in gesinterten Keramiken beobachtet worden; Einkristalle waren hingegen absolut notwendig, um ein klares Bild zu gewinnen und um eindeutig SE festzustellen. Eines der besten amerikanischen Sprichwörter ist: If you cannot beat them, join them! Andere hatten die SE im Bariumtitanat entdeckt, und SCHERRER bestand nun darauf, dass wir uns auf das Studium von  $\text{BaTiO}_3$ -Einkristallen konzentrierten, die bisher noch niemand gesehen hatte. Mit BLATTNERS Hilfe wurde es uns möglich, Einkristalle zu züchten [27, 28]. Es war ein grosses Erlebnis, als wir zum erstenmal in polarisiertem Licht beim Durchblicken durch diese Kristalle die Weißschen Bezirke sahen. In bezug auf das Züchten dieser Kristalle kamen wir auf die fast hundert Jahre alte Methode zurück, Kristalle aus artfremden Schmelzen zu züchten. Seither ist diese Methode wieder so allgemein übernommen worden, dass man sich wundert, warum sie während so vieler Jahrzehnte nie benutzt wurde. Heute züchtet REMEIKA [29] aus einer KF-Schmelze  $\text{BaTiO}_3$ -Kristalle, die 5 cm und noch grösser sind.

In Zürich wurde die Tradition der SE nun auf  $\text{BaTiO}_3$  übertragen. Unter den vielen Arbeiten verdienen vor allem die Untersuchungen von KÄNZIG und seinen Mitarbeitern Erwähnung. Durch genaue röntgenographische Untersuchungen hat KÄNZIG [30] die Struktur von  $\text{BaTiO}_3$  studiert und dabei die von MEGAW vermutete Exzentrizität des Ti-Ions in den Sauerstoff-Octaedern festgestellt. KÄNZIG hat mit seinen Mitarbeitern [31–33] ferner die SE kolloidaler Teilchen von  $\text{BaTiO}_3$  und  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  untersucht. Diese Arbeiten haben sehr viel zum Verständnis der Domänen in Seignettelektrika beigetragen.

SCHERRERS Interesse an Seignetteelektrizität begann sich nun auch in Amerika bemerkbar zu machen. In Professor VON HIPPELS Laboratorium wurde die Domänenstruktur von MATTHIAS [34] und das Ver-

halten von Eindomänenkristallen von  $\text{BaTiO}_3$  von MERZ und CASPARI [35–37] untersucht. In den Bell-Telephone-Laboratorien wurde eine Reihe neuer Seignettelektrika von MATTHIAS und REMEKA [38–40] gefunden und die Fragen der Domänenstruktur und Polarisationsumpolung in  $\text{BaTiO}_3$  [41–44] von MERZ und HOOTON intensiv bearbeitet. Die empirischen Regeln über das Zustandekommen der SE in der Perowskit-Struktur und die entscheidende Rolle der Sauerstoffoktaeder wurden damals von MATTHIAS [45] dargelegt und später von GRÄNICHER und JAKITS in SCHERRERS Institut [46] weiter ausgearbeitet.

Die neu entdeckten Substanzen waren alle mehr oder weniger dem Bariumtitannat verwandt. Unter den neuen Seignettelektrika waren  $\text{KNbO}_3$  [38],  $\text{LiTaO}_3$  [39] und  $\text{WO}_3$  [40], und sie zeigten wieder durch Analogie, dass in all diesen Kristallen die Wechselwirkung zwischen den Sauerstoffoktaedern für das Zustandekommen der SE verantwortlich war. Einige Zeit später haben COOK und JAFFE [47]  $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ , welches auch die gleichen Sauerstoffoktaeder besitzt, als seignettelektrisch erkannt. Zu dieser Zeit bewiesen in Alabama PEPINSKY und FRAZER [48] durch sehr genaue Röntgenmessungen, dass im  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  die Wasserstoffbrücken nur den Auslösemechanismus darstellen konnten und dass die spontane Polarisation im wesentlichen in der Deformation der  $\text{PO}_4^-$ -Tetraeder zu suchen ist. In PEPINSKYS Institut wurde nun die Suche nach neuen Seignettelektrika auch begonnen.

Jedoch die nächsten neuen Seignettelektrika, Lithiumammoniumtartrat und Lithiumthalliumtartrat, wurden zu gleicher Zeit in Chicago und Cambridge (M.I.T.) gefunden [49–50]. Durch diese Entdeckung gewann man den Eindruck, dass Seignettesalz vielleicht doch nicht ein so grosser Zufall sei, wie man bisher immer angenommen hatte.

1954 wurde von uns [51–52] in den Bell-Telephone-Laboratorien eine ganz neue Gruppe von Seignettelektrika entdeckt. Obwohl wir es damals noch nicht erkannten, war das der Beginn einer neuen Periode, einer Periode, in welcher Seignettelektrika aufhörten, ein kleines Spezialgebiet der Festkörperphysik zu sein.

Der neue seignettelektrische Kristall war Guanidin-Aluminium-Sulfat-Hexahydrat (GASH) mit der Formel:



Er wurde durch einen ganz grossen Zufall entdeckt. Während des Krieges waren in den Bell Telephone Laboratories im Versuch, Quarz durch wasserlösliche Kristalle zu ersetzen, von A. N. HOLDEN über 400 verschiedene piezoelektrische Kristalle hergestellt und untersucht worden. Von fast all diesen Substanzen waren einige Kristalle aufbewahrt worden, so dass die Versuchung gross war, alle auf etwaige SE zu prüfen. Der erste Kristall, ein Tartrat, zeigte nichts. Der zweite Kristall war GASH,

und die übrigen 398 Kristalle zeigten keine SE bei Zimmertemperatur. Das bestärkte uns natürlich in der Ansicht, SE sei ein seltes Phänomen. Alle zu GASH isomorphen Kristalle waren natürlich auch seignette-elektrisch. GASH zeigt keinen Curiepunkt, da die Temperatur, die notwendig ist, um die spontane Polarisation zu zerstören, höher ist als die Zersetzungstemperatur des Kristalls. Folgende zu GASH isomorphe Kristalle sind herstellbar: Al kann durch Ga oder V, S durch Se und H durch D ersetzt werden, wobei sich die Eigenschaften nicht wesentlich ändern. Alle Versuche, das Guanidin zu ersetzen, waren jedoch erfolglos. Die Suche nach der Ursache der SE durch das Studium isomorpher Verbindungen verlief wieder einmal im Sand, aber die Lösung des Rätsels war näher, als wir dachten.

Die formale Ähnlichkeit zwischen GASH und den Alaunen war von Anfang an offensichtlich. Die letzteren waren dafür bekannt, dielektrische Anomalien zu zeigen. Seit Jahren war dies Gegenstand vieler Untersuchungen; aber SE war von niemandem gefunden worden. Wir hatten alle diese Arbeiten gelesen, was sich als ein grosser Fehler erwiesen hat. PEPINSKY, jetzt im State College, Pennsylvania, begann die Alaune in bezug auf ihr dielektrisches Verhalten nochmals zu untersuchen. Er fand, dass diejenigen Alaune, welche ausser ihrem Kristallisationswasser noch andere Wasserstoffbindungen hatten, in der Tat bei tiefen Temperaturen seignetteelektrisch wurden [53]. Diese Entdeckung war in ihrer wissenschaftlichen und philosophischen Bedeutung entscheidend.

Wissenschaftlich hatte man hier eine sehr grosse Gruppe von isomorphen, seignetteelektrischen Kristallen, in welchen die Wasserstoffbrücken in allen möglichen Formen untersucht werden konnten. Die philosophische Bedeutung war viel grösser. Sie zeigte, dass die meisten Untersuchungen von dielektrischen Anomalien wiederholt werden müssen, und damit kam die Hoffnung, SE sei nicht so selten, wie man bisher immer geglaubt hatte.

Beide Schlussfolgerungen machten uns klar, dass das ganze Feld der dielektrischen Untersuchungen von kristallographischen und andern Umwandlungen von nun an mit dieser Einsicht betrachtet werden musste. Ammoniumsulfat ist nach dem Kochsalz der am häufigsten untersuchte Kristall. Hunderte von Arbeiten beschrieben die beobachtete Umwandlung als eine sogenannte Ammonium-Rotationsumwandlung. Es schien ausgeschlossen, dass eine etwaige SE in Ammoniumsulphat übersehen worden war. Kurz nach den Alaunen konnten wir berichten, dass die Umwandlung im Ammoniumsulfat tatsächlich ein seignetteelektrischer Curiepunkt ist [54].

Nun stellte sich die einfache Frage: waren vielleicht fast alle Umwandlungen in Kristallen, die von einer Anomalie der Dielektrizitäts-

konstanten begleitet waren, entweder seignettelektrisch oder anti-seignettelektrisch? Obwohl die Antwort hierauf noch nicht gegeben ist, da viele Messungen der vergangenen Jahrzehnte wiederholt werden müssen, scheint sich *diese* Erkenntnis doch langsam durchzusetzen, wie die Entdeckungen so vieler neuer Seignettelektrika während der letzten paar Jahre gezeigt haben. Um die Vielfältigkeit zu zeigen, wollen wir einige erwähnen:  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$  mit oberem und unterem Curiepunkt [55], viele Gykokollverbindungen [56],  $\text{NaNO}_2$  [57], Thioharnstoff [58], sauere Selenite [59], Propionate [60], Halogenite [61] und andere. All diese neuen Seignettelektrika zeigen, dass der ursprüngliche Scherrersche Angriff auf das Wesen der Seignettelektrizität, nämlich die Suche nach neuen Seignettelektrika, bei weitem den tiefsten Einblick gewährte. Ausgehend vom Seignettesalz hat sich somit gezeigt, dass ein Phänomen, ursprünglich als ein ganz seltener Zufall der Natur betrachtet, vielleicht der wesentlichste Mechanismus aller dielektrischen Anomalien ist.

Happy Birthday!

#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] R. DAVID, Helv. phys. Acta 8, 431 (1935).
- [2] J. HABLÜTZEL, Helv. phys. Acta 12, 489 (1939).
- [3] AKULOV und KONDORSKY, Z. Phys. 78, 807 (1932).
- [4] B. MATTHIAS, Helv. phys. Acta 16, 99 (1943).
- [5] H. STAUB, Phys. Z. 35, 720 (1939).
- [6] G. BUSCH und P. SCHERRER, Naturwissensch. 23, 760 (1935).
- [7] G. BUSCH, Helv. phys. Acta 11, 269 (1938).
- [8] J. C. SLATER, J. chem. Phys. 9, 16 (1941).
- [9] W. BANTLE, Helv. phys. Acta 14, 146 (1941).
- [10] W. LÜDY, Helv. phys. Acta 15, 527 (1942).
- [11] W. BANTLE und C. CAFLISCH, Helv. phys. Acta 16, 235 (1943).
- [12] A. VON ARX und W. BANTLE, Helv. phys. Acta 17, 298 (1944).
- [13] B. ZWICKER und P. SCHERRER, Helv. phys. Acta 17, 346 (1944).
- [14] B. ZWICKER, Helv. phys. Acta 19, 523 (1946).
- [15] F. JONA, Helv. phys. Acta 23, 796 (1950).
- [16] H. BAUMGARTNER, Helv. phys. Acta 23, 651 (1950).
- [17] B. MATTHIAS, W. MERZ und P. SCHERRER, Helv. phys. Acta 20, 273 (1947).
- [18] B. T. MATTHIAS, Phys. Rev. 85, 141 (1952).
- [19] E. A. WOOD, W. J. MERZ und B. T. MATTHIAS, Phys. Rev. 87, 544 (1954).
- [20] B. MATTHIAS, Schweizer Archiv f. angew. Wissenschaft. u. Technik 6 (1945).
- [21] P. BÄRTSCHI, B. MATTHIAS, W. MERZ und P. SCHERRER, Helv. phys. Acta 18, 240 (1945).
- [22] P. BÄRTSCHI, Helv. phys. Acta 18, 267 (1945).
- [23] G. BUSCH, W. KÄNZIG und W. M. MEIER, Helv. phys. Acta 26, 385 (1953).
- [24] H. GRÄNICHER, W. M. MEIER und W. PETTER, Helv. phys. Acta 27, 216 (1954).
- [25] B. WUL, J. Phys. (USSR) 10, 95 (1946).
- [26] A. VON HIPPEL *et al.*, Ind. and Eng. Chem. 38, 1097 (1946).
- [27] H. BLATTNER, B. MATTHIAS und W. MERZ, Helv. phys. Acta 20, 225 (1947).
- [28] H. BLATTNER, B. MATTHIAS, W. MERZ und P. SCHERRER, Exper 3, 148 (1947).
- [29] J. P. REMEYKA, J. Amer. chem. Soc. 76, 940 (1954).

- [30] W. KÄNZIG, Helv. phys. Acta 24, 175 (1951).
- [31] C. JACCARD, W. KÄNZIG und M. PETER, Helv. phys. Acta 26, 521 (1953).
- [32] W. KÄNZIG und R. SOMMERHALDER, Helv. phys. Acta 26, 603 (1953).
- [33] M. ANLIKER, H. R. BRUGGER und W. KÄNZIG, Helv. phys. Acta 27, 99 (1954).
- [34] B. T. MATTHIAS und A. VON HIPPEL, phys. Rev. 73, 1378 (1948).
- [35] W. J. MERZ, Phys. Rev. 76, 1221 (1949).
- [36] W. J. MERZ, Phys. Rev. 78, 52 (1950).
- [37] M. E. CASPARI und W. J. MERZ, Phys. Rev. 80, 1082 (1950).
- [38] B. T. MATTHIAS und J. P. REMEIKA, Phys. Rev. 82, 727 (1951).
- [39] B. T. MATTHIAS und J. P. REMEIKA, Phys. Rev. 76, 1886 (1949).
- [40] B. T. MATTHIAS, Phys. Rev. 76, 430 (1949).
- [41] W. J. MERZ, Phys. Rev. 91, 1 (1953).
- [42] W. J. MERZ, Phys. Rev. 95, 690 (1954).
- [43] J. A. HOOTON und W. J. MERZ, Phys. Rev. 98, 409 (1955).
- [44] W. J. MERZ, J. appl. Phys. 27, 938 (1956).
- [45] B. T. MATTHIAS, Science 113, 591 (1951).
- [46] H. GRÄNICHER und O. JAKITS, Suppl. Nuovo Cim. 11, 480 (1954).
- [47] W. R. COOK und H. JAFFE, Phys. Rev. 88, 1426 (1952).
- [48] B. C. FRAZER und R. PEPINSKY, Acta cryst. 6, 273 (1953).
- [49] B. T. MATTHIAS und J. K. HULM, Phys. Rev. 82, 108 (1951).
- [50] W. J. MERZ, Phys. Rev. 82, 562 (1951).
- [51] A. N. HOLDEN, B. T. MATTHIAS, W. J. MERZ und J. P. REMEIKA, Phys. Rev. 98, 546 (1955).
- [52] A. N. HOLDEN, W. J. MERZ, J. P. REMEIKA und B. T. MATTHIAS, Phys. Rev. 101, 962 (1956).
- [53] R. PEPINSKY, F. JONA und G. SHIRANE, Phys. Rev. 103, 262 (1956).
- [54] B. T. MATTHIAS und J. P. REMEIKA, Phys. Rev. 103, 262 (1956).
- [55] R. PEPINSKY *et al.*, Phys. Rev. 111, 1508 (1958).
- [56] R. PEPINSKY *et al.*, Phys. Rev. 107, 1538 (1957); Phys. Rev. 110, 1309 (1958); Phys. Rev. 111, 430 (1958).
- [57] S. SAWADA *et al.*, Phys. Rev. Letters 1, 320 (1958).
- [58] A. L. SOLOMON, Phys. Rev. 104, 1191 (1956).
- [59] R. PEPINSKY, Private Mitteilung.
- [60] B. T. MATTHIAS und J. P. REMEIKA, Phys. Rev. 107, 1727 (1957).
- [61] R. NITSCHÉ und E. FATUZZO, Phys. Rev., im Druck.