Zeitschrift: Helvetica Physica Acta
Band: 59 (1986)
Heft: 1

Artikel: Vom "Sel Polychreste" zur Ferroelektrizität : ein Rückblick
Autor: Busch, Georg
DOI: https://doi.org/10.5169/seals-115688

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: 06.01.2026

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

Helvetica Physica Acta
Vol. 59, 1986 1 - 20

INSTITUT DE PHYSIQUE Université de Neuchâtel

0018-0238/86/010001-20$1.50+0.20/0
© 1986 Birkhäuser Verlag, Basel

VOM "SEL POLYCHRESTE" ZUR FERROELEKTRIZITÄT - EIN RÜCKBLICK

Georg Busch

Laboratorium für Festkörperphysik ETH Zürich
CH-8093 Zürich, Switzerland

1. ELIE SEIGNETTE UND DAS "SEL POLYCHRESTE"

Das Phänomen der Ferroelektrizität wurde im Jahre 1920 von Joseph Valasek in Minneapolis am Seignette-Salz, dem Natrium-Kalium-Salz der Rechtsweinsäure entdeckt. Die Substanz trägt den Namen von Elie Seignette, welcher sie um 1665 in La Rochelle zum ersten Mal hergestellt hatte; im englischen Sprachraum wird sie als "Rochelle-Salt" bezeichnet. La Rochelle ist eine kleine Stadt an der Südwestküste von Frankreich, in welcher die Apotheker-Dynastie der Seignette gewirkt hatte und dadurch die Pharmazie des 17. Jahrhunderts wesentlich beeinflusste. Die Geschichte der Stadt und der Familie Seignette fand in der Dissertation von Maurice SOENEN [1)] eine meisterhafte Darstellung.

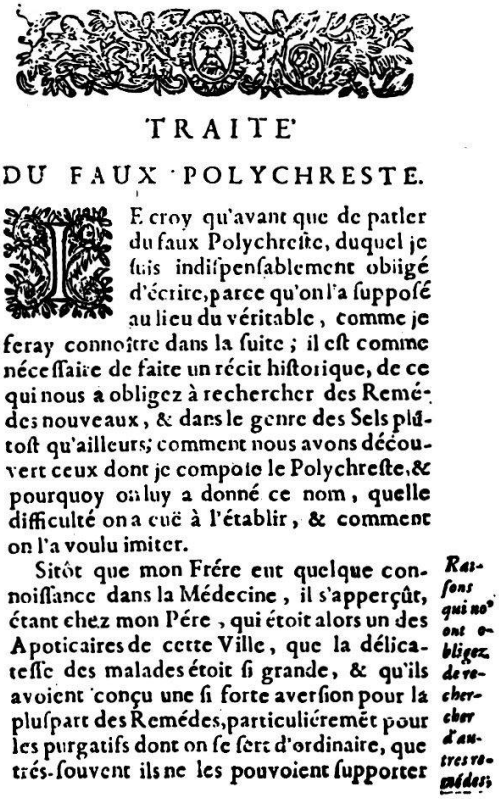
La Rochelle war zur damaligen Zeit ein bedeutender Handels- und Kriegshafen und stand abwechslungsweise unter französischer und englischer Herrschaft. Als Hochburg der französischen Hugenotten wurde sie im Jahre 1628 von den Truppen Kardinal Richelieus belagert und ausgehungert. Von 25'000 Einwohnern überlebten etwa 3000. Durch die Aufhebung des Ediktes von Nantes verloren die Protestanten viele ihrer Bürgerrechte; insbesondere

war es ihnen verwehrt, den Beruf des Apothekers auszuüben. Nur dank eines speziellen Dekrets König Ludwigs XIV erhielten die Seignettes trotz ihres militanten Protestantismus das Recht dazu.

Der Stammvater Jehan Seignette geb. 1592 besass zwei Söhne, von denen der jüngere, Elie geb. 1632 die Apotheke seines Vaters übernahm. Der ältere, Jehan geb. 1623 studierte Medizin an der Universität Montpellier. Böse Zungen behaupteten damals, die französische Medizin des 17. Jahrhunderts bestehe aus den drei Grossen S: S für "saignée", S für "seringue" und S für "séné". Tatsächlich waren die "foliae sennae" eines der wenigen, wenn auch sehr wirksamen Medikamente zur Behebung von Verdauungsstörungen; allerdings mit sehr unangenehmen Nebenwirkungen. Jehan Seignette regte daher seinen jüngeren Bruder Elie an, ein mineralisches Medikament zu ersinnen, welches von den Patienten mit weniger Widerwillen geschluckt würde. In der Tat brachte Elie um 1665 ein derartiges Präparat heraus, dem er den Namen "sel polychreste" gab, abgeleitet vom griechischen χρηστος was vielseitig anwendbar bedeutet. Das Verfahren zur Herstellung blieb ein Geheimnis. Wahrscheinlich hat er das Salz aus Soda und Weinsteinsäure hergestellt, welche ihm im Weingebiet um Bordeaux reichlich zur Verfügung gestanden haben musste. Das "sel polychreste" fand reissenden Absatz, namentlich in Paris. Kein Wunder daher, dass man versuchte, seine Zusammensetzung zu erfahren und es auch nachzuahmen. Erst 1731 fand

Das wahre Polychreste der Herren Seignette in La Rochelle (ca 1670)

Simon BOULDUC [2] in Paris, dass es sich um ein Tartrat handelte. Die Nachahmer jedoch bedienten sich gefährlicher Dinge, wie Schwefel und Arsen. In einer ausführlichen Schrift mit dem Titel "Traité du faux polychreste" verteidigte Elie Seignette sein Produkt mit Erfolg.



TRAITE'

DU FAUX POLYCHRESTE.

Je croy qu'avant que de parler du faux Polychreſte, duquel je ſuis indiſpenſablement obligé d'écrire, parce qu'on l'a ſuppoſé au lieu du véritable, comme je feray connoître dans la ſuite; il eſt comme néceſſaire de faire un récit hiſtorique, de ce qui nous a obligez à rechercher des Remédes nouveaux, & dans le genre des Sels plûtoſt qu'ailleurs; comment nous avons découvert ceux dont je compoſe le Polychreſte, & pourquoy on luy a donné ce nom, quelle difficulté on a euë à l'établir, & comment on l'a voulu imiter.

Raiſons qui nous ont obligez de rechercher d'autres remédes.

Sitôt que mon Frére eut quelque connoiſſance dans la Médecine, il s'apperçût, étant chez mon Pére, qui étoit alors un des Apoticaires de cette Ville, que la délicateſſe des malades étoit ſi grande, & qu'ils avoient conçu une ſi forte averſion pour la pluſpart des Remédes, particuliéremẽt pour les purgatifs dont on ſe ſert d'ordinaire, que trés-ſouvent ils ne les pouvoient ſupporter

Traité du faux Polychreste (1675)

2. ERSTE ELEKTRISCHE UND OPTISCHE UNTERSUCHUNG

Das Seignettesalz, welches sich aus wässriger Lösung sehr leicht in Form grosser Einkristalle herstellen lässt, erregte in späteren Jahren die Aufmerksamkeit einer Reihe bekannter Physiker und Kristallographen. Die Wissenschaft entwickelt sich in der Regel in stetiger Weise, bis irgendwo und irgendwann ein Sprung erfolgt. Einen solchen brachte David BREWSTER [3] in Edinburgh, der durch seine optischen Untersuchungen berühmt wurde. Er studierte unter anderem die Pyroelektrizität von Mineralien und stellte sich die Frage, ob wasserlösliche Kristalle dieses Phänomen wohl ebenfalls zeigten. Neben vielen anderen Substanzen untersuchte er auch Seignettesalz und fand daran eine abnormal hohe pyroelektrische Erregbarkeit, ohne daraus aber besondere Schlüsse zu ziehen.

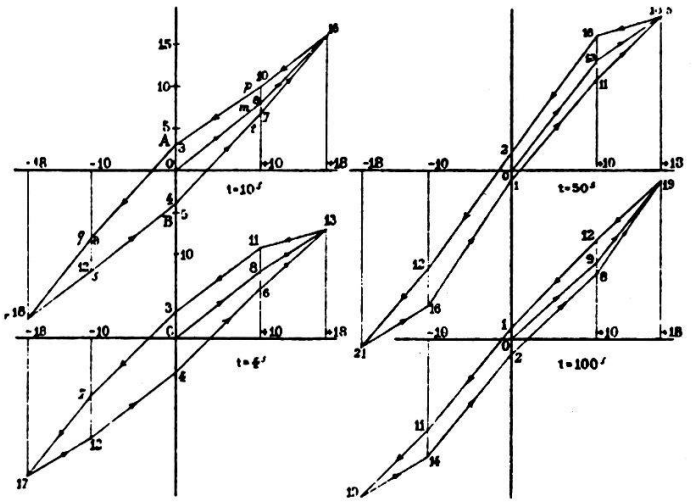
Jacques und Pierre CURIE [4] in Paris entdeckten 1880 das Phänomen der Piezoelektrizität. Auch sie befassten sich mit Seignettesalz und auch sie beobachteten sehr viel grössere Effekte, als z.B. im Quarz. Die Besonderheit des Seignettesalzes entging aber auch ihnen.

Dasselbe Schicksal widerfuhr Charles BOREL [5], der 1893 an der Universität Genf mit einer Arbeit über die dielektrischen Eigenschaften des Seignettesalzes promovierte. Zur Messung der drei Haupt-Dielektrizitätskonstanten ε_a, ε_b, und ε_c bediente er sich einer Methode, die von Ludwig BOLTZMANN [6] 1872 in Wien entwickelt worden war. Sie bestand darin, die pondero-motorischen Kräfte auf eine aus einem Einkristall herausgeschnittenen Kugel in einem inhomogen elektrischen Feld zu messen. Boltzmann gelang auf diese Weise der Nachweis der Maxwellschen Beziehung zwischen dem Brechungsindex n und der Dielektrizitätskanten ε, nämlich $\varepsilon = n^2$ exakt zu bestätigen. [7]

Borels Messungen ergaben für Seignettesalz die Werte $\varepsilon_a = 8.898$, $\varepsilon_b = 6.92$ und $\varepsilon_c = 6.70$, d.h. in keiner Weise auffallende Beträge. Er stellte allerdings fest, dass ε_a, d.h. nach unseren heutigen Kenntnissen in Richtung der ferroelektrischen Achse gemessen, stark von der Höhe des elektrischen Feldes abhing. Der Grund für die niedrigen Werte liegt offensichtlich in der Stetigkeit der Normalkomponente der Verschiebungsdichte. Da ε_a in Wirklichkeit aussergewöhnlich hoch ist, brach das elektrische Feld im Innern der Kristalle, die keine metallischen Elektroden trugen, völlig zusammen. Aufgrund Borels Ergebnissen schien Seignettesalz als Dielektrikum nicht besonders interessant zu sein.

Geradezu ein Opfer Borels Irrtums wurde Friedrich POCKELS [8]. Er untersuchte mit grosser Sorgfalt den Einfluss eines elektrischen Feldes auf die Brechungsindices zahlreicher Kristalle und veröffentlichte 1893 eine mehr als 200 Seiten umfassende Arbeit über den nach ihm benannten linearen elektro-optischen Effekt. Diese Publikation enthält eine detaillierte

Beschreibung seiner ausserordentlich sorgfältigen Messungen auch an Seignette-Salz-Kristallen in allen drei kristallographischen Hauptrichtungen. Die Ergebnisse in der a-Richtung waren sehr schlecht reproduzierbar. Beim Umpolen des elektrischen Feldes ergaben sich unterschiedliche Werte der Doppelbrechung, und ausserdem schienen sich auf der Oberfläche Restladungen zu bilden. Mit Metallelektroden versehene Kristalle zeigten um Grössenordnungen stärkere Effekte als bei irgendwelchen anderen Substanzen. Um die schlechte Reproduzierbarkeit der Messung zu beheben, legte Pockels zwischen die Metallelektroden und den Kristall dünne Glimmerplättchen, wobei die durch das Feld induzierte Doppelbrechung praktisch verschwand. Aufgrund Borels Resultate glaubte Pockels, auf eine abnormal hohe elektrische Leitfähigkeit des Seignettesalzes in der a-Richtung schliessen zu müssen und übersah dadurch offensichtlich das Phänomen der Ferroelektrizität!



Hysterese von "Diélectrine" nach F. Beaulard (1900)

Die Frage, ob die Dielektrizitätskonstante eines Materials von der elektrischen Feldstärke abhängt, wurde übrigens in einem anderen Zusammenhang um 1900 von F. BEAULARD [9] wieder aufgegriffen. Dass sich Dielektrika in einem elektrischen Wechselfeld erwärmen, war bekannt, und A. KLEINER [10] an der Universität Zürich vermutete als Grund dafür dielektrische Hysterese. An den Isolatoren Paraffin und Glimmer fand Beaulard keinen Hinweis auf einen derartigen Effekt, wohl aber an einer Substanz, die als "diélectrine" be-

zeichnet wurde und aus einer Mischung von Paraffin und Schwefel bestand. Daran konnte tatsächlich eine Hysterese nachgewiesen werden, ohne dass allerdings eine Sättigung erreicht worden wäre.

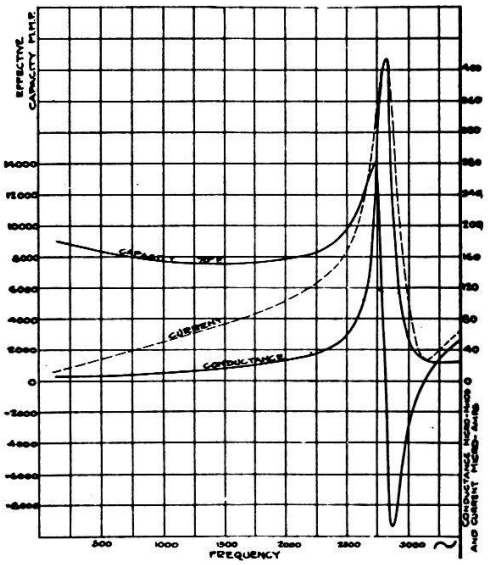
3. PRAKTISCHE ANWENDUNG DES SEIGNETTESALZES

Bis Ende des letzten Jahrhunderts kam Seignettesalz keinerlei praktische Bedeutung zu. Dies änderte sich jedoch während des ersten Weltkriegs von 1914-1918. Physiker und Ingenieure interessierten sich mehr und mehr für diese Substanz, hauptsächlich dank ihrer hohen piezoelektrischen Erregbarkeit. A.M. NICHOLSON [11] in U.S.A. und P. LANGEVIN [12] in Frankreich schlugen vor, piezoelektrische Kristalle zur Erzeugung und zum Nachweis von Ultraschallwellen zu verwenden. Zur Ortung von Unterseebooten war diese Technik sehr nützlich und sie ist noch heute allgemein gebräuchlich. J.A. ANDERSON [13] am Mount Wilson Observatorium und W.G. CADY [14] an der Wesleyan Universität in Middletown Conn. begannen systematische Untersuchungen der dielektrischen und piezoelektrischen Eigenschaften von Seignettesalz. In einem "geheimen Bericht" an den "National Research Council" aus den Jahren 1918 und 1919 wurde über die merkwürdigen und schlecht reproduzierbaren Ergebnisse berichtet, und man kam zum Schluss: "Rochelle salt deserves reputation for its erratic behaviour".

Trotzdem widmete A.M. NICHOLSON [15] 1919 den piezoelektrischen Eigenschaften des Seignette-Salzes eine umfangreiche Arbeit. Seine Ergebnisse decken sich zum Teil mit denen von Anderson und Cady und deuteten ausserdem auf eine leichte Hysterese und Nachwirkungseffekte hin. Er untersuchte auch zum ersten Mal die Frequenzabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten und fand die dafür typische anomale Dispersion als Folge piezomechanischer Eigenschwingungen der verwendeten Kristalle.

In Anbetracht der zunehmenden praktischen Bedeutung war die Herstellung von genügend grossen Einkristallen ein

dringendes Bedürfnis. E.W. MOORE [16] in den General Electrics Laboratorien in Schenectady entwickelte eine Methode zur Züchtung von Einkristallen bis zu 7 cm Höhe, und die Brush Company in Cleveland stellte in späteren Jahren Kristalle bis zu 1 m Länge in grossen Mengen her. Sie fanden alle Verwendung für piezoelektrische Systeme.



Anomale Dispersion der Dielektrizitätskonstanten von Seignettesalz nach A.M. Nicholson (1919)

4. DEBYE UND SCHROEDINGER SAGEN DAS PHAENOMEN DER FERROELEKTRIZITAET VORAUS

Auch in der neueren Literatur wird die Frage aufgeworfen, wer die Bezeichnung Ferroelektrizität in den wissenschaftlichen Sprachgebrauch eingeführt hat. Die Antwort ist überraschend. Nach Clausius und Mossotti gilt für Gase und Flüssigkeiten die wohl bekannte Beziehung $(\varepsilon-1)/(\varepsilon+2) = a$, wo a proportional zur Dichte der Substanz ist. In der Regel sinkt diese mit steigender Temperatur, sodass sich ε in gleicher Weise ändern sollte. Bis Ende des 19. und anfangs des 20. Jahrhunderts war darüber nur sehr wenig bekannt. Systematische Untersuchungen begannen erst im Institut für Physikalische Chemie an der Universität Göttingen unter Walther Nernst, der zur Messung von Kapazitäten und Dielektrizitätskonstanten die Brückenmethode einführte. Mehrere seiner Mitarbeiter, speziell Florien RATZ [17] und Karl

BAEDEKER [18] untersuchten die Dielektrizitätskonstanten zahlreicher Gase und Flüssigkeiten als Funktion der Temperatur und des Drucks. Dabei fanden sie, dass in vielen Fällen ε bedeutend rascher mit steigender Temperatur sinkt als aufgrund der Aenderung der Dichte zu erwarten war. In diesen Fällen konnte die Clausius-Mossotti'sche Beziehung nicht bestätigt werden. Bädeker glaubte dafür eine Variation des Volumens der Moleküle mit der Temperatur verantwortlich machen zu können; eine mögliche, wenn auch falsche Interpretation.

Peter Debye, Professor für Theoretische Physik an der Universität Zürich gab eine bessere Erklärung. Debye war mit den Messungen von Ratz und Bädeker vertraut. Um ihre Messungen zu erklären, nahm er an, dass gewisse Moleküle Träger eines permanenten elektrischen Dipolmomentes seien, in Analogie zum magnetischen Moment der Atome paramagnetischer Substanzen. Der Langevin'schen Theorie des Paramagnetismus folgend gab DEBYE [19] die Beziehung an $(\varepsilon-1)/(\varepsilon+2) = a + b/T$, wo a wiederum proportional zur Dichte der Substanz und b proportional zum Quadrat des Dipolmomentes ist. Diese Beziehung wurde später in vielen Fällen genau bestätigt.

Debye gelangte jedoch noch zu einem weiteren Schluss. Entsprechend seiner Beziehung wird für eine kritische Temperatur $T_K = b/(1-a)$ die Dielektrizitätskonstante unendlich. T_K entspräche dann der Curie-Temperatur ferromagnetischer Substanzen, und für Temperaturen unterhalb T_K wäre eine permanente dielektrische Polarisation zu erwarten. Irgendwelche Substanzen, welche sich so verhalten, waren ihm nicht bekannt; das Grundphänomen der Ferroelektrizität hatte er jedoch vorausgesehen.

Einen Schritt weiter ging Erwin SCHROEDINGER [20] in seiner Habilitationsschrift, die er 1912 an der Universität Wien vorlegte. Er arbeitete Debyes Dipolhypothese weiter aus und bezeichnete den von Debye vermuteten Zustand für $T<T_K$ als "ferroelektrisch". Der Begriff wurde also von Schrödinger schon im Jahre 1912 geprägt!

5. DIE ENTDECKUNG DER FERROELEKTRIZITAET

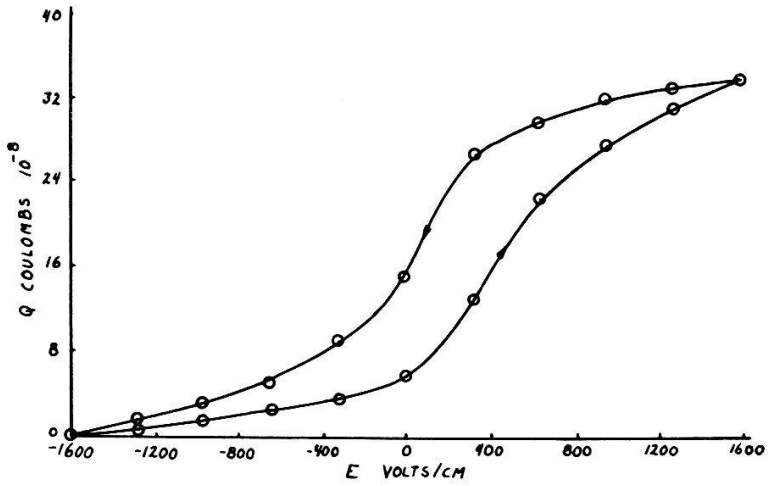
Im Rückblick gewinnt man den Eindruck, dass die Berichte von Anderson und Cady an den National Research Council, in welchen ihre Studien über die piezoelektrischen Eigenschaften des Seignettesalzes beschrieben worden waren, doch nicht ganz geheim gehalten wurden. Auf jeden Fall muss W.F.G. Swann, Professor für Physik an der Universität von Minnesota in Minneapolis davon Kenntnis gehabt haben. Swann, ein gebürtiger Engländer war ein sehr vielseitiger Physiker und talentierter Musiker; er gehörte u.a. dem Direktorium der Musik-Adademie in Philadelphia an. Neben vielen anderen Dingen interessierte er sich für die Anwendung der Piezoelektrizität für die Konstruktion eines Seismographen. Anderson's und Cady's Berichte waren für ihn daher von Bedeutung. Um die nicht reproduzierbaren Ergebnisse der beiden zu erklären, vermutete auch er anscheinend eine Art Hysterese, und er schlug seinem damaligen Studenten Josef Valasek vor, die dielektrischen und piezoelektrischen Eigenschaften des Seignettesalzes erneut gründlich zu untersuchen.

Joseph Valasek
(Mit Erlaubnis von Prof. J. Valasek)

Valasek wurde in Cleveland geboren und erhielt seinen Bachelor of Science an der Case School of Applied Science, dem späteren Case Institute of Technology. Nach seinem Studiumabschluss erhielt er eine Anstellung am National Bureau of Standards und wurde dort mit der Entwicklung verschiedener Methoden

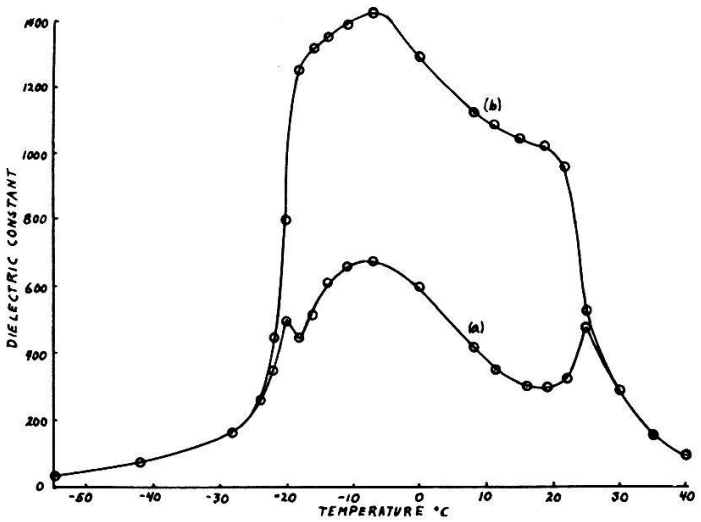
der Pyrometrie für die Stahlindustrie betraut. In diesem Zusammenhang lernte er theoretische und experimentelle Arbeiten des Ferromagnetismus kennen, und dies bewog ihn, dem Vorschlag Swann's Folge zu leisten.

Am 23. April 1920 trug Valasek an der Tagung der Amerikanischen Physikalischen Gesellschaft in Washington seine ersten Ergebnisse über "Piezoelectric and allied phenomena in Rochellesalt" [21] vor. Die früher beobachteten dielektrischen



Hysterese von Seignettesalz nach J. Valasek (1921)

Dielektrizitätskonstante von Seignettesalz nach J. Valasek (1921)



Anomalien erklärte er eindeutig als Folge einer dielektrischen Hysterese. In den folgenden Arbeiten publizierte er vollständige Elektrisierungskurven mit deutlicher Sättigung bei verschiedenen Temperaturen. Die kritischen Temperaturen -20°C und +20°C, innerhalb welcher Hysterese zu beobachten war, bezeichnete er in Analogie zur Weiss'schen Theorie des Ferromagnetismus als Curie-Punkte des Seignettesalzes. Im Gegensatz zu den dielektrischen und piezoelektrischen Eigenschaften fand Valasek keine Anomalien bezüglich der Brechungsindices, des thermischen Ausdehnungskoeffizienten, des optischen Drehvermögens und des linearen elektrooptischen Effektes. Aus diesen Tatsachen schloss Valasek, dass an den Curiepunkten Aenderungen der elastischen oder der piezooptischen Koeffizienten auftreten müssten, ein Problem, das mehr als 20 Jahre zu seiner Klärung benötigte.

Valasek's grundlegende Arbeiten [22) 23)] lösten eine lebhafte Aktivität auf dem Gebiet der Ferroelektrizität aus. Im Laufe der folgenden Jahre stieg die Anzahl der Publikationen exponentiell und erreichte schon 1975 die Zahl 2000! Josef Valasek wurde Professor für Physik an der Universität von Minnesota und widmete sich in späteren Jahren hauptsächlich dem Unterricht.

6. FORSCHUNG IN DER SOWJET-UNION

Am Ende der 20ger Jahre begannen P. KOBEKO und J. KURTCHATOW [24)], sowie R.D. SCHULWAS-SOROKINA [25)] am Physikalischen Technischen Institut der Akademie der Sowjet Union unter der Leitung von A.F. Joffé mit Arbeiten über Ferroelektrizität. Seignettesalz war zu dieser Zeit noch die einzige ferroelektrische Substanz und blieb für weitere 20 Jahre Gegenstand zahlreicher Untersuchungen. Die Ergebnisse Valasek's wurden im wesentlichen bestätigt. Abweichungen waren durch die verschiedenen experimentellen Bedingungen, wie verschiedenartige Elektroden und des Wassergehaltes der Oberfläche der Kristalle leicht zu erklären.

Kobeko und Kurtchatow versuchten, die dielektrischen Eigenschaften des Seignettesalzes aufgrund der Orientierung von Dipolen durch ein inneres elektrisches Feld, ähnlich dem Weiss schen Feld zu erklären. Die Grösse der Dipolmomente wurde abgeschätzt, und für das innere Feld ergab sich ein Wert von ca. 10^7 Volt/cm. In Analogie zum magneto-kalorischen Effekt wurde ein elektrokalorischer Effekt vermutet und auch tatsächlich nachgewiesen. Messungen der spezifischen Wärme am oberen Curiepunkt durch KOBEKO und NELIDOW [26] ergaben eine deutliche Anomalie, wie sie bei Umwandlungen zweiter Ordnung gefunden werden. Die dielektrische Suszeptibilität als Funktion der Temperatur befolgte im wesentlichen die Beziehung von Curie-Weiss. KURTCHATOW und EREMEJEW [27] züchteten als erste Mischkristalle aus Natrium-Kalium- und Natrium-Ammonium-Tartrat. Die höchsten Werte der Sättigungs-Polarisation wurden für die reinen Substanzen gefunden. B. und I. KURTCHATOW [28] beobachteten scharfe Maxima der Dielektrizitätskonstanten an den beiden Curiepunkten bei kleinen elektrischen Feldstärken.

In einer sehr schönen Monographie aus dem Jahre 1936 stellte I.V. KURTCHATOV [29] den Stand der damaligen Kenntnisse und Vorstellungen über das Phänomen der Ferroelektrizität dar. Das Vorwort verfasste A.F. Joffé.

7. DER BEGINN DER ZUERCHER-SCHULE

Im Sommer 1920 trat Peter Debye seine Stelle als Professor für Experimentalphysik und Direktor des Physikalischen Instituts an der Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich an, und Paul Scherrer folgte ihm aus Göttingen. Mit Debye begann eine Tradition der Forschung auf dem Gebiet der Dielektrika mit verschiedenen experimentellen Methoden. Raymund SAENGER [30], der später eine Professur für Atmosphärenphysik inne hatte, bestimmte die elektrischen Dipolmomente der Moleküle einfacher organischer

Verbindung mit hoher Genauigkeit. H. WINTSCH [31] war einer der ersten, der sich mit den dielektrischen Eigenschaften des Eises befasste, ein Problem, das bis in jüngster Zeit ungelöst blieb. Egon Bretscher, der spätere Vizedirektor des Atomic Energy Research Establishment in Harwell versuchte schon 1933, den Einfluss von Farbzentren auf die Dielektrizitätskonstante von Alkalihalogeniden zu messen, d.h. lange bevor R.G. BRECKENRIDGE [32] am Laboratory for Insulator Research am MIT seine originelle Arbeit über die durch Punktdefekte erzeugte Dispersion der Dielektrizitätskonstanten von Alkalihalogeniden veröffentlichte.

Im Jahre 1931 publizierte J. ERRERA [33], Professor für Physikalische Chemie an der Universität Brüssel und persönlicher Freund von Paul Scherrer eine Arbeit über die Abhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten des Seignettesalzes von der Frequenz des elektrischen Feldes. Offenbar kannten weder Errera noch die Zürcher Physiker die Arbeit von Nicholson aus dem Jahre 1919, der schon damals eine ausgeprägte Resonanz-Kurve fand und richtigerweise als piezoelektrische Schwingung des Kristalls interpretierte - ein bedauerliches Zeichen für den schlechten Kontakt zwischen Ingenieuren und Physikern! Errera's Dispersions-Kurve war von unverständlicher Breite, und man dachte, dass sie wohl kaum durch eine molekulare Eigenfrequenz zu erklären sei. Man beschloss daher, die Messungen Errera's zu wiederholen.

Die Aufgabe wurde Georg Busch, einem jungen Studenten Scherrers als Diplomarbeit gegeben. Damit begannen 1932 die Forschungsarbeiten über Ferroelektrizität an der ETH Zürich. Die Messungen bestätigten die Ergebnisse von Nicholson, nicht aber die von Errera. Durch Variation der Abmessungen der Kristallplatten wurde die piezoelektrische Natur der anomalen Dispersion offensichtlich [34]. Gleichzeitig arbeitete Hans STAUB [35], später Professor für Physik an der Stanford Universität in Kalifornien und nach dem Krieg an der Universität Zürich über die Abhängigkeit der Intensität der Röntgenstrahlreflexe als Funktion der Temperatur und des elektrischen Feldes, und René DAVID [36] untersuchte

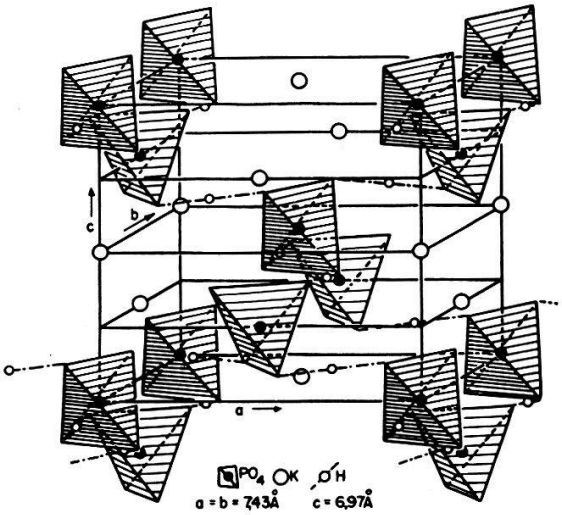
den Einfluss des hydrostatischen Drucks auf die dielektrischen Eigenschaften.

Im Hinblick auf die komplexe Struktur des Seignettesalzes schien es ausgeschlossen, die bisher gemachten Beobachtungen theoretisch erklären zu wollen. Als einzigen Mechanismus konnte man sich die Orientierung irgendwelcher Dipole - vielleicht die des Kristallwassers - vorstellen, die sich durch ein Feld induzieren lässt, oder spontan dank des inneren Feldes erfolgt. Seignettesalz war die einzige Substanz ihrer Art und in gewissem Sinne ein wissenschaftliches Kuriosum. Die Frage, ob es in der Natur nicht noch weitere Substanzen mit ähnlichen Eigenschaften gibt, drängte sich auf und war gut. Sie war aber leichter zu stellen als zu beantworten, denn irgendwelche Leitgedanken, nach welchen eine Suche hätte geplant werden können, fehlten völlig. Scherrer glaubte, dass die Moleküle des Kristallwassers für die ferroelektrischen Phänomene verantwortlich seien, und 1932 liess er an der Abteilung für Mathematik und Physik an der ETH eine Preisaufgabe ausschreiben mit dem Titel: "Es soll die Beweglichkeit von als Kristallwasser eingeschlossenen Wassermolekülen durch Messung der Dielektrizitätskonstanten untersucht werden" Das Problem wurde wiederum Busch gegeben, der jedoch Scherrers Meinung nicht teilte. Die Aussicht, möglicherweise Dutzende von Kristallen mit Kristallwasser auf deren dielektrischen Eigenschaften hin untersuchen und dafür Kristalle herstellen zu müssen, schien ihm nicht verlockend, und er suchte daher andere Wege.

Erfolgversprechend schien die Methode von GIEBE und SCHEIBE [37] zu sein, welche gestattet, Piezoelektrizität qualitativ nachzuweisen, ohne grosse Einkristalle zu benötigen. Es genügt, einen kleinen Kondensator mit Kristallsplittern zu füllen und diesen parallel zum Kondensator eines LC-Schwingkreises zu schalten. Verändert man dann die Frequenz, so werden ein oder mehrere Kristallite zu piezoelektrischen Schwingungen angeregt, die Anlass zu hörbaren Schwebungsfrequenzen zwischen der Eigenfrequenz der Kristalle und der Frequenz des Generators geben. Es

zeigte sich aber sehr bald, dass die Intensität der Ueberlagerungs-Töne nicht primär durch die Grösse der Piezomodule, sondern vielmehr durch die Dämpfung der Kristallschwingungen bestimmt war. Diese und viele andere Experimente führten nicht zum Ziel. Erschwerend war auch der Umstand, dass am Anfang der 30ger Jahre nur sehr wenige Werte von Dielektrizitätskonstanten von Einkristallen bekannt waren.

Schliesslich stiess aber Busch auf eine Arbeit von Gert STEULMANN [38] aus dem Institut für allgemeine Elektrotechnik an der Technischen Hochschule Dresden. Dessen Leiter, A. Güntherschulze war bekannt durch seine Arbeiten auf dem Gebiete der Gasentladungen und der Gleichrichter. Steulmann bestimmte die mittlere Dielektrizitätskonstante einer Reihe von Kalium-Salzen mit Hilfe der Immersions-Methode, unter anderem K_3PO_4, K_2HPO_4 und KH_2PO_4! Für die beiden ersten ergaben sich völlig normale Werte von 7.75 bzw. 9.05; für KH_2PO_4 jedoch mehr als 30. In Anbetracht der orthorhombischen Struktur des KH_2PO_4 musste dieser hohe Wert auffallen. Die nebelhafte Idee, dass leicht bewegliche H-Atome und nicht Wassermoleküle die Ursache für Ferroelektrizität sei, fand darin Nahrung. Dass im KH_2PO_4 tatsächlich O-H-O-Brücken vorhanden sind, erkannte schon J. WEST [39] am Bragg'schen Laboratorium in Manchester. Auch Steulmann spekulierte über mögliche Dipole in diesen Kristallen, ohne darüber aber weitergehende Schlüsse zu ziehen. Die Idee erwies sich jedoch als richtig, denn im März

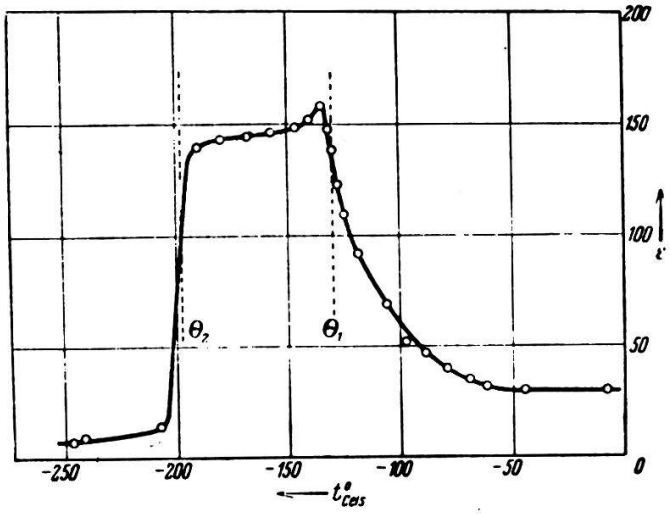


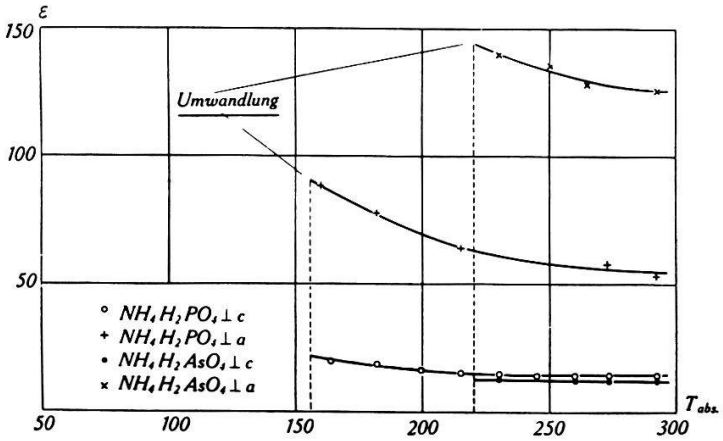
Struktur des KH_2PO_4 nach J. West (1930)

1935 fanden Busch und Scherrer am KH_2PO_4 Ferroelektrizität mit einer kritischen Temperatur von 123 K.[40] Die Herstellung grosser Einkristalle war unerlässlich und entscheidend für weitere Experimente.

Nachdem Eilhard MITSCHERLICH[41] schon 1821 KH_2PO_4 und KH_2AsO_4 als Beispiele für Isomerie gab, lag es nahe, auch die entsprechenden Ammonium-Salze $NH_4H_2PO_4$ und $NH_4H_2AsO_4$ in den Kreis der Betrachtungen zu ziehen. In der Tat zeigt auch

Dielektrizitätskonstante von KH_2PO_4 nach G. Busch und P. Scherrer (1935)





Dielektrizitätskonstanten der antiferroelektrischen Ammoniumsalze oberhalb der kritischen Temperaturen nach G. Busch (1938)

KH_2AsO_4 alle Merkmale der Ferroelektrizität, während an den Ammonium-Salzen von T. NAGAMIYA [42] Antiferroelektrizität nachgewiesen wurde. Ueber 50 cm lange Einkristalle aus $NH_4H_2PO_4$ wurden während des zweiten Weltkrieges in grossen Mengen hergestellt und als piezoelektrische Ultraschall-Sender und -Empfänger für das SONAR U-Boot-Ortungssystem verwendet.

Busch's Entdeckung war ein Durchbruch im Gebiet der Ferroelektrizität und KH_2PO_4 ist gewissermassen die Modellsubstanz dieses Gebiets. In seiner Dissertation [43] äusserte er die Vermutung, dass Wasserstoff-Brücken zwischen benachbarten Sauerstoff Tetraedern für die Ferroelektrizität verantwortlich sind, und diese Idee wurde 1941 von John SLATER [44] aufgenommen, der darauf gestützt die erste molekulare Theorie der Ferroelektrizität gründete. Heute sind zahlreiche Substanzen mit Wasserstoff-Brücken bekannt, die ferroelektrisch werden. Das Phänomen ist keine Singularität mehr, und die Zahl aller ferroelektrischen Substanzen geht in die Tausende. Damit erlosch für den Autor das Interesse am Problem der Ferroelektrizität vorläufig, d.h. es wurde gelöscht. Scherrer verbot Busch, aus schwer verständlichen Gründen auf diesem erfolgversprechenden Gebiet weiter zu arbeiten.

In der Zwischenzeit hat KH_2PO_4 besondere Bedeutung als optischer Frequenzvervielfacher in den Laser-Fusionsprojekten der Lawrence-Livermore Laboratorien erlangt. Es wird dazu als grosse, 200-300 kg schwere Einkristalle aus wässriger Lösung gezüchtet.

8. SCHLUSS

Der Autor ist den Herren Ulrich Helg, Bibliothekar am Physik-Departement der ETH Zürich und Pierre Quédec, Musée National des Sciences, des Techniques et des Industries, Paris, für das Auffinden und für die Beschaffung der Literatur aus früheren Jahrhunderten zu grossem Dank verpflichtet.

LITERATUR

1) Soenen, Maurice (1910) La pharmacie à La Rochelle. Les Seignettes et le sel polychreste. Thèse de doctorat de l'Université de Bordeaux.

2) Boulduc, Simon (1731) Compt. rendues Acad. Roy. des Sciences.

3) Brewster, David (1824) Edinbg. J. of Science Vol. I, No. II. 208-218. Observation on the Pyro-Electricity of Minerals.

4) Curie, Jacques et Pierre (1880) Compt. rend. 91, 294-295, 383-387. Développement par pression de l'électricité polaire dans des cristaux hémiédriques à faces inclinées.

5) Borel, Charles (1893). Arch. de Sciences phys. et nat. Genève 29, 131, 219, 327. Thèse de doctorat de l'Université de Genève 1893, "Recherches des constantes diélectriques principales de quelques substances cristallisées biaxes".

6) Boltzmann, L. (1873). Wiener Ber. 67, 17-18. Pogg. Ann. 151, 482-506; 531-572. (1874) Experimentelle Bestimmung der Dielektrizitätskonstanten von Isolatoren.

7) Boltzmann, L. (1874) Wiener Ber. 68. Ueber die Verschiedenheit der Dielektrizitätskonstanten des kristallinen Schwefels nach verschiedenen Richtungen.

8) Pockels, F. (1893) Abh. der Königl. Ges. der Wissenschaften zu Göttingen, 39, 1-204. Ueber den Einfluss des elektrostatischen Feldes auf das optische Verhalten piezoelektrischer Kristalle. Lehrbuch der Kristalloptik. B.G. Teubner, Leipzig, Berlin 1906, pp. 301, 302, 456, 492, 506-608, 519.

9) Beaulard, F. (1900) J. de Phys. (3) 9, 422-437. Sur l'hystérésis diélectrique.

10) Kleiner, A. (1893) Ann. d. Phys. u. Chemie, Wiedemann Ann. 50, 138-146. Ueber die durch dielektrische Polarisation erzeugte Wärme.

11) Nicholson, A.M. Piezophony. U.S. Patent 1,495,429, Filed April 10, 1918, Patented May 27, 1924.

Nicholson, A.M. Generating and Transmitting electric Currents U.S. Patent 2,212,845, Filed April 10, 1918, Patented August 27, 1940.

12) Langevin, Paul, Procédé et appareils d'émission et de réception des ondes élastiques sous-marines à l'aide des propriétés piézo-électriques du quartz. Demandé le 17 septembre 1918, Délivré le 14 mai 1920.

13) Anderson, J.A. Rep. Nat. Res. Council, March and April 1918.

14) Cady, W.G. Rep. Nat. Res. Council May 1918.

15) Nicholson, A.M. (1919) Transactions of the American Institute of Electrical Engineers Vol XXXVIII, Part. II. 1467-1485. The piezoelectric effect in the composite Rochellesalt Crystal.

16) Moore, E.W. (1919) J. Am. Chem. Soc. 41, 1060-1066. A method of growing large perfect crystals from solution.

17) Ratz, Florian (1896) Zeitschr. f. phys. Chemie 19, 94-112. Ueber die Dielektrizitätskonstante von Flüssigkeiten in ihrer Abhängigkeit von Temperatur und Druck.

18) Bädeker, Karl (1901) Zeitschr. f. phys. Chemie 36, 305-335. Experimental-Untersuchung über die Dielektrizitätskonstante einiger Gase und Dämpfe in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur.

19) Debye, P. (1912) Physik. Zeitschr. XIII 97-100. Einige Resultate einer Kinetischen Theorie der Isolatoren (Vorläufige Mitteilung).

20) Schrödinger, Erwin. Aus den Sitzungsberichten der Kaiserl. Akademie der Wissenschaften in Wien. Mathem.-Naturw. Klasse; Bd. CXXI, Abt. IIa, November 1912. Studien über Kinetik der Dielektrika, den Schmelzpunkt, Pyro- und Piezoelektrizität.

21) Valasek, Joseph (1920) Phys. Rev. 15, 537, 17, 475-481. Piezoelectric and allied phenomena in Rochellesalt.

22) Valasek, Joseph (1921) Phys. Rev. 19, 478-491. Piezoelectric activity of Rochellesalt under various conditions.

23) Valasek, Joseph (1922) Phys. Rev. 20, 639-664. Properties of Rochellesalt related to the piezoelectric effect.

24) Kobeko, P., Kurtchatow, J. (1930) Z. Phys. 66, 192-205. Dielektrische Eigenschaften von Seignettesalz-Kristallen.

25) Schulwas-Sorokina, R.D. (1931) Z. Phys. 73, 700-706. Piezoelektrische Eigenschaften von Seignettesalz-Kristallen.

26) Kobeko, P., Nelidow, J.G. (1932) Phys. ZS. Sow. Union 1, 382-386. Der Sprung der spezifischen Wärme des Seignettesalzes.

27) Kurtchatow, B., Eremejew, M. (1932) Phys. ZS. Sow. Union 1, 140-154. Ueber die elektrischen Eigenschaften der Seignettesalz-Mischkristalle.

28) Kurtchatow, B., Kurtchatow, J. (1933) Phys. ZS. Sow. Union 3, 321-334. Der untere Curie-Punkt in Seignettesalz.

29) Kourtschatov, I.V. Le Champ moléculaire das les diélectriques. (Le sel de Seignette) Actualités scientifiques et industrielles 338 Herman et Cie. Paris, 1936.

30) Sänger, Raymund (1930) Phys. ZS. 31, 306-314. Bestimmung des elektrischen Momentes eines Moleküls aus dem Temperaturverhalten der Dielektrizitätskonstanten.

31) Wintsch, H. (1932) Helv. Phys. Acta 5, 126-244. Ueber Dielektrizitätskonstante, Widerstand und Phasenwinkel des Eises.

32) Breckenridge, R.G. (1948) J. Chem. Phys. 16, 959. Low Frequency Dispersion in Ionic Crystals.

33) Errera, J. (1931) Dispersion von Hertzschen Wellen in festen Körpern.

34) Busch, G., Scherrer, P. (1933) Helv. Phys. Acta 6, 234. Busch,G. (1933) Helv. Phys. Acta 6, 315-336, Anomale Dispersion der Dielektrizitätskonstanten von Seignettesalz.

35) Staub, H. (1934) Phys. ZS. 35, 720-725. Ueber den Nachweis des inneren elektrischen Feldes des Seignettesalzes mittels Röntgenstrahlen. Helv. Phys. Acta 7, 3-45 (1932) Untersuchung der elektrischen Eigenschaften von Seignettesalz mittels Röntgenstrahlen.

36) David, R. (1935) Helv. Phys. Acta 8, 431-484. Die Abhängigkeit der dielektrischen Eigenschaften des Seignettesalz-Kristalles von mechanischen Beanspruchungen.

37) Giebe, E., Scheibe, A. (1925) ZS. Phys. 33, 760-766. Eine einfache Methode zum qualitativen Nachweis der Piezoelektrizität in Kristallen.

38) Steulmann, G. (1932) ZS. Phys. 77, 114-116. Die Dielektrizitätskonstanten einer Anzahl von Kaliumsalzen und Alkalihalogeniden.

39) West, J. (1930) ZS. Krist. 74, 306. A quantitative X-Ray Analysis of the Structure of Potassium-Dihydrogen-Phosphate (KH_2PO_4).

40) Busch, G., Scherrer, P. (1935) Naturwiss. 23, 737. Eine neue Seignetteelektrische Substanz.

41) Mitscherlich, E. Om Förhållandet emellan Chemiska Samman sättningen och Krystallformen hos Arseniksyrade och Phosphorsyrade Salter. Stockholm, Akad. Handl. p. 4-79 (1821) German Translation in Ostwalds Klassiker der exakten Naturwissenschaften 94 (1898).

42) Nagamiya, T. (1952) Progr. Theort. Phys. Japan 7, 275-284. On the theory of dielectric, piezoelectric and elastic properties of $NH_4H_2PO_4$.

43) Busch, G. (1938) Helv. Phys. Acta 11, 269-298. Neue Seignette-Elektrika.

44) Slater, J.C. (1941) J. Chem. Phys. 9, 16-33. Theory of the Transition of KH_2PO_4.

Adresse des Verfassers: Prof. em. Dr. Dr. h.c. Georg Busch, Laboratorium für Festkörperphysik, ETH Hönggerberg, CH-8093 Zürich