

Seignette-Elektrizität

Autor(en): **Matthias, B.T. / Merz, N.J. / Merz, W.J.**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Helvetica Physica Acta**

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

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

PDF erstellt am: **21.09.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-422250>

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.

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 Seignetteelektrizität (SE) und die Scherrersche Schule miteinander verknüpft sind.

Seignetteelektrizität, die durch die spontane Ausrichtung elektrischer Dipole verursacht wird, ist vom phänomenologischen Gesichtspunkt aus das elektrische Analogon zum Ferromagnetismus, bei dem die Polarisation 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° 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 Seignetteelektrizität zu sprechen, ist doch das Seignettesalz das zuerst gefundene Seignetteelektrikum.

Die phänomenologische Analogie zwischen SE und Ferromagnetismus war schon frühzeitig durch die Messungen von DAVID [1]¹⁾ 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

¹⁾ 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 seignetteelektrischen 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 ersetzbar, 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 UH_3 und 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 Seignetteelektrika 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 Seignetteelektrika begann. Diese Suche war ausserordentlich erfolgreich, indem BUSCH und SCHERRER [6, 7] im Jahre 1935 KH_2PO_4 als ein Seignetteelektrikum entdeckten. Die Idee der Suche nach neuen Seignetteelektrika hatte einen Einfluss, der jedoch viel weiter reichte als bis zur Entdeckung von KH_2PO_4 . Es zeigte sich, dass die Entdeckung von neuen Seignetteelektrika eine der wichtigsten, wenn nicht die wichtigste Methode war, um einen tieferen Einblick in den atomaren Mechanismus zu gewinnen, der zu einer spontanen dielektrischen Polarisation führt. Zu jener Zeit war KH_2PO_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 PO_4 -Tetraedern zeigte, dass das Zustandekommen des oberen Curiepunktes sich ohne weiteres als Ordnungsüber-

gang erklären liess. Da KH_2PO_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 mussten, um eine spontane Polarisierung wie im KH_2PO_4 zu erhalten. Auf diese Frage gab es damals jedoch keine Antwort. Heute wissen wir, dass die Anzahl der Seignetteelektrika 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 Polarisierung verursachen können. Während die Ersetzung des Wasserstoffs durch Deuterium im Seignettesalz beide Curiepunkte nur wenig verschob, war der entsprechende Effekt in KH_2PO_4 ausserordentlich viel grösser. BANTLE [9] konnte eine Verschiebung des Curiepunktes von KH_2PO_4 (123°K) um 90° nach 213°K für KD_2PO_4 beobachten. Bildlich kann man das ohne weiteres verstehen, da die Nullpunktenergie des Deuteriums wesentlich kleiner als die des Wasserstoffs ist. Deshalb muss die Temperaturbewegung, die notwendig ist, um die spontane Polarisierung aufbrechen zu können, viel grösser werden.

Dank der viel einfacheren Struktur weiss man heute viel mehr über die SE in KH_2PO_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 KH_2PO_4 und KD_2PO_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 Seignetteelektrika ausgeführt. ZWICKER und SCHERRER [13] haben das elektrooptische Verhalten und vor allem den spontanen Kerreffekt in KH_2PO_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 KH_2PO_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 elektrokalendarischen Effekt sehr ausführlich gemessen und erklären können. Alle diese grundlegenden Untersuchungen am KH_2PO_4 gelten heute als klassische Messungen auf dem Gebiete der SE.

BUSCH [7] fand in KH_2AsO_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 seignetteelektrisch; die Kristalle zersprangen in viele Stücke. Um den Effekt des NH_4^+ -Ions genauer zu untersuchen, verdünnten MATTHIAS, MERZ und SCHERRER [17] die 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. Damals 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° nach höheren Temperaturen, was mit den 90° 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 Polarisierung 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 Quarzfiltern 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 KH_2PO_4 beschrieben, überwog jedoch schliesslich das Interesse an der Frage, warum gerade im KH_2PO_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. RbH_2PO_4 hatte bisher im monoklinen System kristallisiert. BÄRTSCHI züchtete nun aber tetragonale Kristalle von RbH_2PO_4 , die in der Tat isomorph zu KH_2PO_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 PETER [24] bestätigten BÄRTSCHIS ursprüngliche Vermutung einer Antiseignetteelektrizität. Mit diesen Untersuchungen hat das Gebiet der SE vom Typus KH_2PO_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 seignetteelektrischen Kristalls. Wir fanden das ziemlich unglaubwürdig, nachdem wir so lange angenommen hatten, dass Wasserstoffbrücken absolut notwendig für das Zustandekommen der Seignetteelektrizität seien. Da nun 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 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 benützt wurde. Heute züchtet REMEIK [29] aus einer KF-Schmelze BaTiO_3 -Kristalle, die 5 cm und noch grösser sind.

In Zürich wurde die Tradition der SE nun auf 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 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 kolloidialer Teilchen von BaTiO_3 und KH_2PO_4 untersucht. Diese Arbeiten haben sehr viel zum Verständnis der Domänen in Seignetteelektrika 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 BaTiO_3 von MERZ und CASPARI [35–37] untersucht. In den Bell-Telephone-Laboratorien wurde eine Reihe neuer Seignetteelektrika von MATTHIAS und REMEIKA [38–40] gefunden und die Fragen der Domänenstruktur und Polarisationsumpolung in 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 Bariumtitanat verwandt. Unter den neuen Seignetteelektrika waren KNbO_3 [38], LiTaO_3 [39] und 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 seignetteelektrisch erkannt. Zu dieser Zeit bewiesen in Alabama PEPINSKY und FRAZER [48] durch sehr genaue Röntgenmessungen, dass im KH_2PO_4 die Wasserstoffbrücken nur den Auslösemechanismus darstellen konnten und dass die spontane Polarisation im wesentlichen in der Deformation der PO_4 -Tetraeder zu suchen ist. In PEPINSKYS Institut wurde nun die Suche nach neuen Seignetteelektrika auch begonnen.

Jedoch die nächsten neuen Seignetteelektrika, 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 Seignetteelektrika entdeckt. Obwohl wir es damals noch nicht erkannten, war das der Beginn einer neuen Periode, einer Periode, in welcher Seignetteelektrika aufhörten, ein kleines Spezialgebiet der Festkörperphysik zu sein.

Der neue seignetteelektrische Kristall war Guanidin-Aluminium-Sulphat-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 seltenes Phänomen. Alle zu GASH isomorphen Kristalle waren natürlich auch seignetteelektrisch. 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 Ammoniumsulfat 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 seignetteelektrisch oder anti-seignetteelektrisch? 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: NH_4HSO_4 mit oberem und unterem Curiepunkt [55], viele Gykokollverbindungen [56], NaNO_2 [57], Thioharnstoff [58], saure 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. Wissensch. 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. REMEIK, *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. NITSCHKE und E. FATUZZO, *Phys. Rev.*, im Druck.