

Zusammenfassung.

1. Es wird ein einwandfreier qualitativer Analysengang zum Nachweis von Ortho-, Pyro-, Hexa- und Trimetaphosphat nebeneinander ausgearbeitet und die genaue Arbeitsvorschrift mitgeteilt.

2. Die titrimetrische Pyrophosphatbestimmung von Brizk u. Dragunow wird nachgeprüft und durch Anwendung eines Mischindicators sowie Änderung der Titrationsbedingungen wesentlich verbessert. Durch Ersatz der Chlorzinklösung durch eine solche von Ammoniumzinkjodid und Ammoniumjodid wird eine störende Hydrolyse der Zinklösung vermieden. In dieser Form ist die Methode zur Bestimmung von Pyrophosphat neben Ortho- und Metaphosphat vorzüglich geeignet, auch wenn das Orthophosphat als primäres Phosphat vorliegt.

3. Es wird ein grundsätzlich neues Verfahren zur Abtrennung des Orthophosphates aus Gemischen mit anderen Phosphaten ausgearbeitet. Es beruht auf der Extrahierbarkeit

der aus der Orthophosphorsäure und Molybdat entstehenden Phosphormolybdänsäure mit organischen Lösungsmitteln, wie Essigester, Äther, Amylalkohol, Cyclohexanon und Cyclohexanol. Hierbei sind Pyro- und Metaphosphorsäure genau wie Arsen- und Kieselsäure nicht extrahierbar, so daß deren Anwesenheit die Orthophosphorsäurebestimmung nicht stört.

4. Durch Kombination der titrimetrischen Pyrophosphatbestimmung und der Ausschüttelung der Orthophosphorsäure mit der Bestimmung der Gesamtphosphorsäure nach Lorenz wurde eine zuverlässige Methode zur quantitativen Bestimmung der drei Phosphorsäuren nebeneinander erhalten.

5. Es wird festgestellt, daß sich der Orthophosphatrest in Lösungen von käuflichen primären, sekundären und tertiären Alkaliphosphaten verschieden verhält, auch wenn die Lösungen durch Zugabe von Säuren oder Laugen auf gleichen pH-Wert gestellt werden.

[A. 101.]

(Eingeg. 27. November 1939.)

Anstrichüberzüge an Stelle von Metallüberzügen

Von Dr. H. F. SARX, Wissenschaftliches Laboratorium der Herbig-Haarhaus A.G., Köln-Bickendorf

Innenschutzlacke für Metall.

Die Verwendung von Metall als Verpackungsmaterial setzt voraus, daß das zu verpackende Gut nicht von dem Metall beeinflußt oder daß das Metall nicht von dem Inhalt angegriffen wird. Die Emballagenindustrie verarbeitet aus diesem Grunde überwiegend Weißblech, dessen Zinnüberzug die Rolle einer Schutzschicht übernimmt.

An Stelle des Metallüberzuges, also z. B. der Verzinnung, kann nun die Schutzlackierung treten; und ferner erlaubt die Lackierung den devisentechnisch erwünschten Austausch von Metallen; Aluminium z. B. kann an die Stelle von Eisen, Zinn oder Blei treten.

Dies ist vor allem bei Tuben der Fall.

Dabei ist zu berücksichtigen, daß gerade Tubenfüllungen sehr aggressiv sind, z. B. Rasiercremes, Senf, Sardellenpasten oder Klebstoffe. Besonders Klebemittel bzw. Kleister greifen den Lackfilm stark an, wobei vielleicht die Parfümierungs- oder Konservierungsmittel eine Rolle spielen. Infolge der notwendigen hohen chemischen Beständigkeit haben Einbrennlacke auf Kunstharzbasis die meisten Aussichten auf Erfolg. Gleichzeitig stellt aber auch die Verwendung der Tuben sehr hohe Ansprüche an die mechanischen Eigenschaften, Elastizität und Haftfestigkeit des Schutzfilms. Das Problem ist also besonders schwierig, da ja bei Einbrennlacken eine Steigerung der chemischen Eigenschaften bis zu einem gewissen Grade auf Kosten der mechanischen geht. Wenn beim Zerdrücken der Tube Risse im Schutzfilm auftreten, ist die Schutzwirkung hinfällig. Oft führt auch der Angriff des Füllgutes an solchen Rißstellen zum Ablösen des ganzen Lackfilms.

Ausschlaggebend für die Kalkulation ist eine rationelle Verarbeitungsmöglichkeit des Schutzlackes. Die Kalkulation ist wiederum bei diesen Austauschproblemen, die in einigen Fällen größere Umstellungen beim Verarbeiter erfordern, ebenso wichtig wie die Qualität.

Für die Innenlackierung von Tuben wurden Spezialpistolen entwickelt; die Verarbeitung im Spritzverfahren dürfte die zweckmäßigste sein, besonders wenn Automaten zur Verfügung stehen.

Auch an die Lackierung von **Aluminiumfolien**, die das Stanniolpapier restlos verdrängt haben, werden hohe Anforderungen gestellt: Der Film muß knitter- und abreibfest sein, und je nach der Verwendung beständig gegen Käse, Fette oder heißes Wasser. Diesen Beanspruchungen werden die hierfür entwickelten Zapon-, d. h. Nitrolacke, gerecht, mit deren Hilfe das Problem ja bereits seit längerem gelöst ist. In der Zigarettenindustrie werden an

Stelle von Blech Schachteln mit kaschierten Aluminiumfolien verwendet; die Folien sind vielfach goldlackiert.

Die interessanteste, aber auch schwierigste Arbeit ist die Herstellung von Konservendosen aus **Schwarzblech**. Zurzeit beschreitet man den Weg, die fertige Dose zu lackieren. Die Verarbeitung erfolgt durch Ausgießen, Spritzen oder Tauchen. Dies bedeutet für die Blechindustrie eine erhebliche Umstellung, die sich aber nach dem augenblicklichen Stand der Dinge kaum vermeiden lassen wird. Unumgänglich ist eine der Lackierung möglichst unmittelbar vorausgehende Phosphatierung. Infolge der nicht genügenden Elastizität der Phosphatschicht ist Bördeln und Stanzen möglichst vor der Phosphatierung vorzunehmen. An die Lackierung selbst werden die von Konserven bekannten hohen Anforderungen gestellt. Der Film muß in erster Linie porfrei sein. Außer der Beständigkeit gegen die betreffende Konserven muß er Kochfestigkeit aufweisen, d. h. ein zweistündiges Erhitzen im Autoklaven aushalten können. Um die Schwarzblechdose nicht mechanisch zu sehr zu beanspruchen, dürfen Autoklaven angebracht sein, bei denen auch während der Abkühlung die Dose unter Druck gehalten wird. In geschmacklicher Hinsicht scheinen auch bei der Verwendung von härtbaren Phenolharzen keine Schwierigkeiten zu bestehen. Nach einem neuen maschinellen Verfahren gelötete Schwarzblechdosen dürfen nicht bei 180°, sondern nur bei 160° eingearbeitet werden; die Zeit wird entsprechend verlängert.

Für kosmetische Artikel werden in großem Umfang Dosen aus **Aluminiumblech** angefertigt, im Ausland (Norwegen, USA.) werden bereits Aluminiumdosen auch für Konserven verwendet. Da diese Dosen in Spritzguß hergestellt werden, kann die Lackierung nur an der fertigen Dose vorgenommen werden. Für eine Reihe von Konserven werden auch unlackierte Dosen verwendet. In Deutschland hat das Heer versuchsweise Aluminiumdosen, die allerdings zunächst nicht lackiert werden, für Fleischkonserven bestellt. Verarbeitungstechnisch ist jedoch der Austausch von Aluminiumblech gegen Eisenblech insofern mit Schwierigkeiten verknüpft, als die mechanischen Eigenschaften des Aluminiumbleches von denen des Eisenbleches abweichen. Beim Ziehen zeigte sich bei einem untersuchten Fall, daß bei der bekannten spitz-ovalen Dose Längendifferenzen vom 10 mm auftraten, je nachdem die Längsrichtung der Dose in oder quer zur Walzrichtung lag, während sie bei Stahl ~ 0,1 mm betragen. Es werden also in vielen Fällen besondere Ziehwerkzeuge notwendig sein. Lacktechnisch ist das Problem als gelöst zu betrachten. Unterschiede gegenüber der Blechlackierung können dadurch auftreten, daß die Haftung auf Aluminiumblech

i. allg. schlechter ist als auf Eisen, und das unterschiedliche Verhalten beim Stanzen sich natürlich auch auf die Lackierung auswirken kann.

Lackierung von Pappemballagen.

Während Pappe bisher nur für trockene Füllgüter verwendet wurde, ergibt sich heute die Forderung, Pappe so zu verarbeiten, daß sie für pastose und flüssige Füllgüter undurchlässig wird, d. h. sie zu imprägnieren. Die Lackindustrie hat ihrer Arbeitsweise entsprechend das Problem als Lackierung gelöst, wodurch eine Berührung des Füllgutes mit der Pappe vermieden wird. Voraussetzung ist eine gewisse Qualität der Pappe, sie darf nicht übermäßig stark saugen und muß der mechanischen Bearbeitung bei der Herstellung der Dosen gewachsen sein. Der Schutzlack, der gewöhnlich allerdings als Imprägnierlack bezeichnet wird, darf von dem in Frage kommenden Füllgut nicht angegriffen oder angelöst werden. Man muß also wissen, für welches Füllgut die Pappebehälter bestimmt sind. Es gibt Imprägnierlacke, die gleichzeitig gegen wässrige Füllungen, Benzin- und Benzolkohlenwasserstoffe, Mineralöle und Fette beständig sind. Als Lackfilm wird die Schutzschicht allerdings von scharfen Lösungsmitteln, wie Estern und Ketonen, angelöst, die aber in den praktisch in Betracht kommenden Füllgütern, Bohnerwachs, Schuhwichse, Ölfarben, kaum enthalten sind. Die Schwierigkeit der Pappenimprägnierung ist aber in erster Linie die, einen zuverlässig porenfreien Lackfilm zu erzeugen. Mit einem einmaligen Überzug wird er kaum zu erhalten sein. Der Preis einer Pappdose liegt etwas über dem einer Blechdose. Die Verarbeitung erfolgt entweder wie bei der Blechverarbeitung, indem die Lackierung bzw. Imprägnierung auf der Lackiermaschine an Tafeln vorgenommen wird, oder durch Lackierung der fertigen Dose im Spritz- oder Ausgießverfahren. Das erstere Verfahren hat für die Blechemballagenindustrie den Vorteil, daß es mit den vorhandenen Maschinen ausgeführt werden kann. Das Trocknen im Ofen fällt weg, die Pappe würde zu sehr an Elastizität einbüßen und sich verziehen. Die Tafeln werden also nur in Hordenwagen gestapelt und sind bei den gebräuchlichen Imprägnierlacken schon nach $\frac{1}{2}$ h trocken. Die Fertigstellung der Pappdose vollzieht sich in folgenden Arbeitsgängen: Zerschneiden der lackierten Tafeln in Streifen von der Höhe und Länge des Rumpfes. Zusammenheften des Rumpfstreifens mit Hilfe eines Blechstreifens, anbördeln von Boden und Rand. Diese werden nach wie vor aus Blech angefertigt, da dadurch das Anbördeln beibehalten werden kann. Die Dose kann auch aus unlackierten Tafeln hergestellt werden, und die Imprägnierung nachträglich durch Ausgießen oder Ausspritzen erfolgen. Automaten hierfür wurden bereits entwickelt.

In der Kartonagenindustrie werden die Rümpfe aus Kartonstreifen gewickelt. Die Schutzlackierung kann also hierbei nur an der fertigen Dose vorgenommen werden. In der Blechemballagenfabrik werden die Pappetafeln außenseitig wie die Blechtafeln lackiert und bedruckt; infolgedessen unterscheiden sich die Pappdosen äußerlich kaum von Blechdosen.

Das Hauptinteresse für Pappdosen besteht in der Bohnerwachsindustrie, sodann in der Schuhwichse- und Schmierseifenindustrie. Auch die Lackindustrie hat vor 1–2 Jahren die ersten Pappdosen benutzt.

Treibstofffeste Lackierung.

Die Anordnung 42 der Überwachungsstelle für unedle Metalle verbietet die Verzinkung von Rohrleitungen samt deren Verbindungsstücken (Fittings), Treibstoffbehältern, Wasserleitungen und -behältern in gewissem Umfang. Ausnahmen sind bei genormten Geräten vorgesehen. So weit die Anordnung Geräte und Konstruktionsteile betrifft,

bei denen die Verzinkung ein äußerer Schutz gegen Korrosion war, ist sie ohne grundsätzliche Schwierigkeiten durch eine widerstandsfähige und gegebenenfalls wetterbeständige Lackierung zu ersetzen. Die vordringlichste Frage ist der Innenschutz von Treibstoffbehältern und -tanks, da Treibstoff einerseits sehr empfindlich ist, andererseits auf Eisen stark korrodierend einwirkt.

Nach Fry, Duffek u. Kock¹⁾ ist für die korrodierende Wirkung der Wassergehalt im Treibstoff verantwortlich zu machen, der während des Schifftransports — Seewasser als Ballast auf Rückfahrt — unvermeidlich sei. Außerdem ist mit einer Kondensation von Wasser auf der Treibstoffoberfläche zu rechnen, da Verbindung mit der Atmosphäre besteht. Hinzu kommt, daß Kohlenwasserstoffe besonders nativer Natur geringe Mengen aggressiver saurer Oxydationsprodukte und Schwefelverbindungen enthalten.

Öle, für die bezüglich des Schutzproblems ähnliches gilt, werden besonders im Dampfraum oxydiert. Eisenscheiben u. Roter²⁾ stellen fest, daß in Öl außerdem z. B. 5 mal mehr Sauerstoff als in Wasser gelöst enthalten ist, so daß das teilweise sich im Öl ebenso wie im Treibstoff in feinsten Tröpfchen kondensierende Wasser stets mit Sauerstoff gesättigt ist. Aus diesen angeführten Gründen erklärt sich die starke Korrosionsgefahr bei eisernen Behältern.

In Anbetracht der hohen mechanischen und chemischen Beanspruchungen bieten härtbare Phenolharze die meisten Aussichten auf Erfolg. Allerdings bestehen erhebliche Schwierigkeiten, die sich aus der vom Standpunkt des Lacktechnikers nur sehr schwer gleichzeitig zu erfüllenden Forderung nach Elastizität, Treibstoff- und Laugenbeständigkeit, und außerdem verarbeitungstechnischen Momenten ergeben.

Durch das Einbrennen des Lackfilms tritt eine Umwandlung in Form einer Kondensation bzw. Polymerisation (sog. Polykondensation) ein, die zu einem unlöslichen Zustand führt; im Verlauf der Härtungsreaktion steigt die chemische Widerstandsfähigkeit und die Elastizität sinkt. Im Hinblick auf die chemische Beständigkeit besteht außerdem ein zweiter Gegensatz: Erfahrungsgemäß schließen sich Laugen- und Lösungsmittelbeständigkeit in gewissem Umfang gegenseitig aus.

Die Entwicklungs- und Prüfungsarbeiten wurden den Anforderungen entsprechend ausgebaut. Für die Haftfestigkeit gelten die bekannten Proben: Erichsen-Test, Hammerprobe und Dornprobe, die nach vorgenommener Beanspruchung durch heißen Treibstoff oder Lauge wiederholt werden. Wesentliche Verbesserungen wurden in letzter Zeit hinsichtlich gleichzeitiger Elastizität und Treibstoffbeständigkeit erzielt; dagegen hat man eingesehen, daß die Anforderungen an Laugenbeständigkeit im Hinblick auf die gleichzeitige Lösungsmittelfestigkeit und Elastizität zu hoch geschraubt waren. Man sollte hier wie in anderen Fällen von Lackfilmen zunächst nicht mehr als von dem bisher verwendeten Werkstoff verlangen und in gewissem Umfang Rücksicht auf die Eigenart des organischen Schutzüberzuges nehmen. Es wurde infolgedessen zur Diskussion gestellt, die Reinigungsverfahren entsprechend abzuändern. Dagegen ist die Treibstoffbeständigkeit des organischen Überzuges teilweise sogar besser als die des Zinküberzuges. Der Schutzüberzug muß selbstverständlich porenfrei sein und darf auch nach der mechanischen Beanspruchung, die der Gebrauch mit sich bringt, keine durchlässigen Stellen, wie Risse, aufweisen. Als Vorprobe ist der Kupfersulfattest vor und nach der mechanischen Beanspruchung sehr geeignet.

Wesentlich ist die Ausführung der Lackierung, von der die Dichtigkeit des Überzuges sehr abhängt. Der Anstrichfilm muß frei von Löchern, sog. Fettaugen, Falten und Runzeln sein. Ungleichmäßige Dicke erhöht die Gefahr der Rißbildung. Besonders gefährlich sind auch Blasen in Rillen und Falznähten. Da es sich um geschlossene Behälter, wie Fässer oder Tanks handelt, müßten besondere Lackierverfahren entwickelt werden.

Um eine vollkommen rost-, zunder- und fettfreie Oberfläche zu erzielen, erfolgt die Vorbehandlung der Treibstoffbehälter in mehreren Arbeitsgängen: Behandlung mit Säure, Neutralisieren

¹⁾ Korros. u. Metallschutz 15, 217 [1939].

²⁾ Oel u. Kohle 15, 129 [1939].

durch Sodalösung, Beizen nach einem patentierten Verfahren und anschließendes Trocknen. Der Auftrag des Lacks erfolgt in 2 Schichten durch Ausschenken der vorbehandelten Gefäße. Durch Drehen oder Rollen wird der Lack mit der ganzen Oberfläche in Berührung gebracht. Die Bildung von Blasen durch zu starkes Schütteln ist zu vermeiden. Den überflüssigen Lack läßt man in einer geeigneten Lage genügend lange auslaufen. Diese Lage soll auch im Ofen beibehalten werden, um Rückläufe zu vermeiden. In letzter Zeit geht man vielfach dazu über, die offenen Fässer, denen also der Deckel noch nicht angebordelt ist, zu lackieren. Eine gründliche Reinigung kann durch Sandstrahlen vorgenommen werden, die Lackierung selbst erfolgt durch Ausspritzen.

In Anbetracht der großen Schwierigkeiten wurde die Frist für das Inkrafttreten der Anordnung 42 verlängert. Sofern von einer Reinigung mit heißer Lauge Abstand genommen wird, kann das Problem jedoch als so weit gelöst betrachtet werden, daß in Kürze Großversuche in Angriff genommen werden können.

Fittinglackierung.

Ein besonderes Problem der Anordnung 42 ist die Lackierung von Fittings, also der Verbindungsstücke von Eisenrohren. Sie wird durch Tauchen und anschließendes Römmeln bzw. Schleudern vorgenommen. Als wesentlicher Punkt des Problems ist die Preisfrage anzusehen, bei der die notwendige Umstellung mit zu berücksichtigen ist. Bis jetzt wird Fittinglackierung noch nicht einheitlich durchgeführt.

Bronzelackierung.

Das Problem, metallische Überzüge durch Bronzelackierung zu ersetzen, ist nicht neu. Jedoch ist durch die Einschränkung von Zinn- und Chromüberzügen, die die Anordnung 26 mit sich brachte, die Verwendung von

Bronzelacken sehr gefördert. Die Aufschlämungen von Silber, d. h. Aluminium- bzw. Goldbronze in Zaponlacken oder Bronzetinturen sind bekannt. Die Anforderungen sind durch das durch die Anordnung 26 betroffene Anwendungsgebiet erweitert; es werden mechanisch sehr widerstandsfähige, in vielen Fällen auch wetterfeste Überzüge verlangt. Infolgedessen haben sich auch hier die sehr widerstandsfähigen Einbrennlacke durchsetzen können, u. zw. auf der Basis von Alkyd-, Phenol- oder Harnstoffharzen. Der mit Bronzen erzielte metallische Effekt beruht bekanntlich darauf, daß die Bronze im nassen Anstrichfilm an die Oberfläche schwimmt. Der Erfolg ist um so besser, je ausgeprägter die Schwimmfähigkeit der Bronze ist. Ein auf dieser Erfahrung aufgebautes Naß-in-Naß-Verfahren soll die Schwimmfähigkeit verstärken. Die Bronze wird nur mit Lösungsmitteln, u. U. sehr wenig Lackzusatz, angerührt auf den noch nicht getrockneten Grundlack aufgespritzt. Die Widerstandsfähigkeit der Lackierung wird durch Überziehen mit farblosem Lack wesentlich erhöht. Der Effekt einer Bronzelackierung ist natürlich nicht dasselbe wie der einer Vernicklung oder Verchromung. Die Oberfläche ist nicht „poliert“, wirkt aber u. U. ruhiger. Bronze bietet mannigfache Möglichkeiten für Effektlackierungen. Mit lasierenden oder auch deckenden Farbpigmenten oder löslichen Farbstoffen angefärbt, erhält man die künstlichen Fischsilberüberzüge. Verglichen mit Vernicklung oder Verchromung ist die Bronzelackierung in der Ausführung einfacher; auch Einzelteile lassen sich mühelos in der Lackierwerkstatt bearbeiten; Ausbesserungsarbeiten sind einfacher auszuführen.

(Eingeg. 18. August 1939.)

[A. 85.]

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Universität Berlin

Physikalisches Colloquium am 15. September 1939.

G. Menzer, Berlin-Dahlem: Durch Schleifen erzeugte Kristallorientierung an der Oberfläche von Messing.

Man sah bisher den Vorgang des Schleifens als ein Zerbröckeln der Oberfläche des geschliffenen Körpers an und hielt im Gegensatz dazu für das Polieren ein Gleiten der Oberflächenteilchen und die Ausbildung einer amorphen Oberflächenschicht („Beilby-Schicht“) für charakteristisch. Schischakov u. Kassalotschkin¹⁾ hielten beim Schleifen eines Messingstücks eine bestimmte Schleifrichtung ein und untersuchten nach dem Schleifen die Oberfläche mit Hilfe der Elektronenbeugung. Läßt man bei diesem Versuch den Elektronenstrahl parallel zur Schleifspur auffallen, so sind alle Kristallrichtungen an dem Zustandekommen des Beugungsbildes in gleicher Weise beteiligt („Pulverdiagramm“); dagegen ergeben sich bei Aufprall des Elektronenstrahls senkrecht zur Schleifrichtung neben den Pulverringen auch einzelne, regelmäßig angeordnete Beugungspunkte. Hieraus kann man bereits ganz qualitativ schließen, daß das Schleifen Ausrichtungen in der Oberfläche zur Folge gehabt hat. Tatsächlich läßt sich nach Ansicht des Vortr. auf Grund einer genaueren Analyse der Lage der Beugungspunkte aus den Versuchsergebnissen noch wesentlich mehr herauslesen. Experimentell wurden nämlich nur relativ wenige Punkte im Diagramm gefunden. Sieht man sich die „Auswahlregel“ an, nach der gerade diese Punkte erschienen sind, so zeigt sich, daß nur eine ganz bestimmte beugende Kristallfläche diesen Punkten zugehört, nämlich die (111)-Fläche. Der Vorgang ist also etwa so, daß einzelne Messingteilchen durch das Schleifen zum Gleiten gebracht werden; es handelt sich somit beim Schleifen nicht um ein Ausbröckeln, sondern um einen Gleitvorgang mit gewissen Parallelen zum Vorgang beim Polieren.

K. Wirtz, Berlin-Dahlem: Zur hydrodynamischen Theorie der Thermodiffusion in Flüssigkeiten.

Vortr. hat berechnet, welcher Überdruck auf eine große Kugel in einer Flüssigkeit zwischen einer heißen und einer kalten Wand von der Seite der heißen Wand her ausgeübt wird. Er hat auf diesem Wege einen Ausdruck für den Thermodiffusionskoeffizienten gewonnen und damit auch einen Ausdruck für das Verhältnis $D' : D$, das in allen Rechnungen über die Substanztrennung durch Thermodiffusion vorkommt. Die Diskussion dieser Formeln zeigt, daß bei großen Teilchen die Thermodiffusion stark überwiegt, sie wandern zur kalten Wand hin und bleiben dort haften. Die zahlenmäßige

Anwendung des Ausdrucks für $D' : D$ auf die Thermodiffusion von NaCl in H_2O ergibt den Wert $5 \cdot 10^{-3}$, also befriedigende Übereinstimmung mit dem experimentell gefundenen Wert von etwa 10^{-1} .

Physikalisches Colloquium am 22. September 1939.

Dr. E. Fischer, Berlin: Molekulare Rotation und dielektrische Relaxation in Flüssigkeiten.

Vortr. behandelte zusammenfassend Ergebnisse und Fortschritte auf seinem eigenen Arbeitsgebiet; soweit sie experimenteller Natur waren, lagen eigene Versuche zugrunde.

Bekanntlich zeigt die Dielektrizitätskonstante einer Lösung von Dipolmolekülen bzw. einer polaren Flüssigkeit im hochfrequenten elektrischen Wechselfeld bei gewissen Frequenzen eine Dispersion: Mit steigender Frequenz sinkt die Dielektrizitätskonstante. Im selben Frequenzgebiet liegt ein Absorptionsmaximum der Hochfrequenzenergie. Debye hat bekanntlich diese Erscheinung theoretisch durch die Annahme einer „Relaxationszeit τ “ gedeutet, die die Einstellzeit des Dipolmoleküls in die Feldrichtung charakterisiert. Danach ist $\tau = \frac{\rho}{2kT} = \frac{2\pi\eta a^2}{2kT}$ (ρ = innere Reibung des Lösungsmittels; η = Reibungskoeffizient; a = Molekülradius), falls das Molekül Kugelgestalt hat und die Flüssigkeit als isotrop und homogen in bezug auf das betrachtete Teilchen anzusehen ist. Abweichungen von der einfachen Theorie können ihre Ursache sowohl in der Abweichung der Moleküle von der Kugelgestalt haben als auch in einer Struktur der umgebenden Flüssigkeit.

Theoretisch kann man über beide Effekte Voraussagen machen:

Bei der Abweichung des Moleküls von der Kugelgestalt kann man es durch ein zwei- bzw. dreiachsiges Ellipsoid beschreiben. Je nachdem, ob das Moment parallel oder senkrecht zur langen Achse des Ellipsoids liegt, ist die Relaxationszeit größer oder kleiner, als man nach der einfachen Theorie erwarten sollte.

Liegt das Moment aber in einer frei drehbaren Gruppe, so erhält man stets kleinere Werte für τ , als einer Rotation der ganzen Molekül im Feld entsprechen würde.

Eine Struktur der umgebenden Flüssigkeit kann nach Debye dadurch einen Einfluß haben, daß das Dipolmolekül an gewisse, von der Struktur herrührende, zeitlich variable Vorzugsrichtungen durch eine potentielle Energie gekoppelt ist, die die freie Drehung behindert.

Die Experimente zeigen nun durchweg eine Bestätigung dieser Erwartungen, u. zw. in der Weise, daß sich fast alle gemessenen Relaxationszeiten nahezu vollständig aus den theoretischen Überlegungen ableiten lassen. Als Beispiele für Moleküle mit festliegendem Moment, die von der Kugelgestalt abweichen, wurden u. a. o-Dichlor-

¹⁾ J. exp. theor. Phys. 8, 1215 [1938].