

W. S. Urbański.

O stosowalności wzoru Clausius'a = Mosotti'ego do zawiesin.

Über die Anwendbarkeit des Clausius-Mosottischen Gesetzes für die Emulsionen.

Zusammenfassung.

Wenn eine Schar von materiellen Kügelchen gleicher Grösse, deren Dielektrizitätskonstante (*DK*) ϵ ist, in regulärer Gitteranordnung im Vakuum verteilt ist, so verhält sich dieses Medium, als ob es die *DK* ϵ_x besässe. Das Clausius-Mosottische Gesetz (1) [allgemeiner (2)], wo δ die Volumenkonzentration bedeutet, gibt den Zusammenhang zwischen ϵ und ϵ_x . Aus (1) folgt für ϵ_x der Ausdruck (3). ... Wenn statt des Vakuums ein Medium von der *DK* ϵ_0 vorhanden ist, so gilt gemäss dem Sinne des C.-M. Gesetzes die Formel (1'), die von O. Wiener gegeben wurde¹⁾. Wenn $\epsilon = \infty$, d. h. die suspendierten Teilchen leitend sind, erhält man die Gl. (4).

Die *DK* einiger Emulsionen wurde von A. Piekara gemessen²⁾. Die richtige Berechnung nach den Formeln (3) u. (4) erweist grosse Abweichungen von den experimentellen Ergebnissen. Und zwar haben die Ölemulsionen meist kleinere Werte der *DK*, als die nach dem C.-M. Gesetze berechneten. Die metallischen Emulsionen (Quecksilber) hingegen erweisen immer zu grosse Beträge. Um dies zu verifizieren, wurden vom Verfasser Emulsionen der Woodschen Legierung hergestellt. Die Woodsche Legierung wurde bei 100° C mit Kolophonium durchgemischt, das Kolophonium mit Benzol entfernt, und die metallische Masse in das Medium Vaseline-Vaselinöl eingeführt. Die Messergebnisse erweisen sehr grosse Abweichungen von den theoretischen Beträgen (s. Tabelle).

Um dies zu erklären, betrachte man das Gleichungssystem (8), welches die Polarisation der Kügelchen im äusseren homogenen Felde

¹⁾ O. Wiener, Abh. d. Sächs. Akad. d. Wiss. Leipzig, 32, 515, 1912.

²⁾ A. Piekara, C. R. de la Soc. Pol. de Phys. III, 313 u. 337, 1928; IV, 267, 1929.

mit Rücksicht auf ihre gegenseitige Wirkung zu berechnen erlaubt. Drei einfache Beispiele werden betrachtet: 1) Ein Paar Kügelchen mit der Zentrillinie parallel zum Feld erweist eine Vergrößerung der Polarisierung. 2) Dasselbe Paar, dessen Zentrillinie senkrecht zum Felde steht, erweist eine Verkleinerung der Polarisierung. 3) Ein regulärer Oktett erweist immer eine Vergrößerung. Diese einfachsten Beispiele können erweitert werden. Man sieht, dass ein spezieller Charakter der geometrischen Verteilung der Teilchen so gut eine Vergrößerung, wie eine Verkleinerung von $\Delta\epsilon = \epsilon_x - \epsilon_0$ gegen den theoretischen Wert verursachen kann. Die endliche Grösse der Teilchen bewirkt, dass ihre gegenseitige Wirkung verstärkt wird. Und endlich, die Anwesenheit der Teilchen verschiedener Grösse, so dass die feinen, als ein Medium für die groben dienen, vergrössert den Betrag von $\Delta\epsilon$. Im Lichte dieser theoretischen Möglichkeiten können alle erwähnten Abweichungen von dem C.-M. Gesetze erklärt werden — auf rein *geometrischem* Wege. Es ist also unmöglich, irgend welche Schlussfolgerungen über etwaige Nebeneffekte (wie der Dipoleffekt) aus diesen Abweichungen zu ziehen, wenn man jene schädlichen Störungen nicht beseitigt hat.

Krakau, Physikalisches Institut der Bergakademie.

Eingegangen am 26. Oktober 1931.

Jeżeli w próżni są rozmieszczone w sposób regularny (według siatki sześcienniej) kulki jednej wielkości o stałej dielektrycznej ϵ , wówczas taki ośrodek zachowuje się makroskopowo, jakby posiadał st. d.-e. ϵ_x . Wzór Clausius'a - Mossotti'ego (wzgl. Lorenz'a - Lorentz'a, który jest w istocie ten sam) podaje, że wielkość polaryzacji, mierzonej funkcją $\frac{\epsilon - I}{\epsilon + 2}$, ośrodka jest równa polaryzacji, spowodowanej owemi kulkami:

$$\frac{\epsilon_x - I}{\epsilon_x + 2} = \delta \cdot \frac{\epsilon - I}{\epsilon + 2} = \delta \cdot p, \quad (1)$$

gdzie δ oznacza ułamek objętości, zajmowanej w 1 cm^3 przez owe kulki; $p = \frac{\epsilon - I}{\epsilon + 2}$ jest zdolnością polaryzacji kuli o promieniu jednostkowym. Jeżeli mamy kilka rodzajów kulek o s. d.-e. $\epsilon_1, \epsilon_2, \dots$ i stężeniach objętościowych $\delta_1, \delta_2, \dots$, wzór (1) uogólnia się tak

$$\frac{\epsilon_x - I}{\epsilon_x + 2} = \sum \delta_i \frac{\epsilon_i - I}{\epsilon_i + 2} = \sum \delta_i p_i. \quad (2)$$

Dla kulek przewodzących $\varepsilon = \infty$ i $p = 1$. Wzory w tej postaci zakładają: 1^o ośrodek jest próżnią ($\varepsilon_o = 1$); 2^o kulki są małe wobec ich wzajemnych odległości; 3^o rozkład ich jest regularny.

Do punktów 2^o i 3^o wróć dalej i pokażę, jak wpływa niespełnienie tych warunków.

$$Z(1) \text{ wynika} \quad \varepsilon_x = 1 + \frac{3 p \delta}{1 - p \delta} \quad (3)$$

$$\text{wzgl., przy } \varepsilon = \infty, \quad \varepsilon_x = 1 + \frac{3 \delta}{1 - \delta} \quad (4)$$

Jeżeli ośrodek nie jest próżnią, lecz posiada s. d.-e. ε_o , należy na miejsca ε_x , ε , ε_i postawić *względne* stałe d.-e. $\varepsilon_x/\varepsilon_o$, $\varepsilon/\varepsilon_o$, $\varepsilon_i/\varepsilon_o$; otrzymamy z (1), (3) i (4)

$$\frac{\varepsilon_x - \varepsilon_o}{\varepsilon_x + 2 \varepsilon_o} = \delta \cdot \frac{\varepsilon - \varepsilon_o}{\varepsilon + 2 \varepsilon_o} = p \cdot \delta \quad (1')$$

$$\varepsilon_x = \varepsilon_o \left[1 + \frac{3 p \delta}{1 - p \delta} \right] \quad (3')$$

$$\text{przy } \varepsilon = \infty \quad \varepsilon_x = \varepsilon_o \left[1 + \frac{3 \delta}{1 - \delta} \right] \quad (4')$$

Wzór (1'), podany przez O. Wiener'a¹⁾ jest co do idei wzorem Clausius'a-Mosotti'ego stosowalnym do zawieszin. Z (3') i (4') mamy wyrażenie zmiany s. d.-e. $\Delta \varepsilon = \varepsilon_x - \varepsilon_o$, spowodowanej wprowadzeniem do ośrodka zawiesziny:

$$\Delta \varepsilon = \varepsilon \cdot \frac{3 p \delta}{1 - p \delta} \quad (5) \quad \text{i} \quad \Delta \varepsilon = \varepsilon_o \cdot \frac{3 \delta}{1 - \delta} \quad (6)$$

W przybliżeniu można brać dla małego δ

$$\Delta \varepsilon = 3 \varepsilon_o p \delta \quad \text{wzgl.} \quad \Delta \varepsilon = 3 \varepsilon_o \delta \quad (7)$$

Stosując powyższe wzory do pomiarów, wykonanych dla różnych emulsyj przez A. Piekara²⁾, otrzymamy skorygowane wyniki (w pracach było błędnie liczone),³⁾ które prowadzą do następujących wniosków.

1) O. Wiener, Abh. d. Sächs. Akad. d. Wiss. Leipzig, 32, 515, 1912.

2) A. Piekara. Spr. i Pr. P. T. F. III, 313 i 337, 1928; IV, 267, 1929.

3) vide A. Piekara, Acta Phys. Pol. I, 135—164, 1932, gdzie zostały przytoczone ważniejsze z tych liczb.

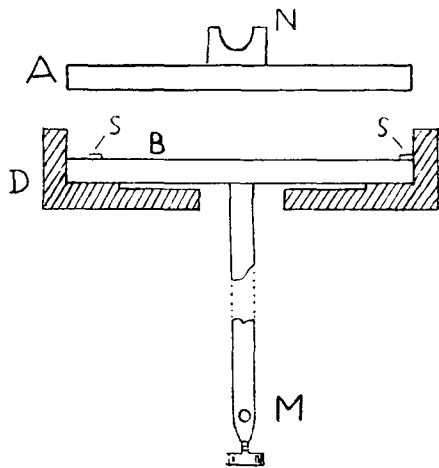
Stwierdzamy, że dla emulsyj wody w oleju w niektórych wypadkach pomiary zgadzają się dobrze ze wzorem C.-M., w innych zaś ϵ_x doświadczalne jest wyraźnie mniejsze od teoretycznego. Zawiesiny rtęci wykazują stale rozbieżność z teorią: ϵ_x doświadczalne jest większe od teoretycznego. Tylko ostatnie zawiesiny Hg w glicerynie wykazują już nieznaczną nadwyżkę, zresztą trudną do oceny wobec bliskości granicy dokładności pomiaru.

Z 3-ej pracy A. Piekary (Spr. P. T. F. IV, str. 277) dla hydro-solu złota w wodzie znajdziemy liczby, które nie mogą być dokładnie porównane z wynikami pomiarów wobec małych wartości $\Delta\epsilon$; jednak pewne jest, że zmierzone $\Delta\epsilon$ wypada ujemne, gdy ze wzoru (7) powinny być zawsze dodatnie; zgadza się ten fakt z pomiarami innych badaczy. Tłumaczy się takie zjawisko wpływem dipolów wody; jednak, jak to będzie dalej wyjaśnione, nie da się ilościowo tego wpływu zmierzyć, skoro nie wiemy, jakie zmiany $\Delta\epsilon$ są spowodowane czynnikami czysto geometrycznymi.

Ażeby sprawdzić rozbieżność wyników doświadczalnych ze wzorem C.-M., wykonałem kilka pomiarów, biorąc, jako metal rozdrobniony, stop W o o d'a z małym dodatkiem rtęci¹⁾. Dzięki temu kulki były ciałami stałymi, co usuwa ewentualne wątpliwości, czy ich drgania w zmien-
nym polu elektrycznym nie powodują jakich komplikacyj. Metal W o o d'a był rozcierany z kalafonją dłuższy czas w temperaturze wrzącej wody z pomocą mieszadła poruszanego motorkiem. Otrzymywała się emulsja tego metalu w kalafonji, której dawano spokojnie zastygnać. Kalafonja usuwana była benzenem, a masa proszku metalicznego wielokrotnie przemywana dekantacją (masie nie wolno dać wyschnąć, bo w przeciwnym razie kulki zlepiają się i trudno je znowu zemulgować). Proszek metaliczny przenoszony był do ośrodka wazelinowego w ten sposób, że na zakończenie na masę przemywaną nalewano roztwór ośrodka w benzenie, taką mieszaninę wylewano na miseczkę z pewną ilością ośrodka, benzen odparowywano (na zakończenie w próżni), i wszystko wymieszano sztywnym papierem z większą ilością ośrodka. Jako ośrodek użyta była mieszanina wazeliny (49,1%) z olejem wazelinowym (50,9%), gdyż czysta amerykańska wazelina jest zbyt twarda i ciągliwa, co utrudnia usunięcie z niej powietrza. Mieszanina ta w temperaturze 30° jest całkiem jeszcze gęsta, zaczyna topić się około 35°. Ciężar właściwy oznaczony był piknometrem w kilku temperaturach; do obliczeń wzięto: w 22°,6 $d=0,86242$, w 25°,5 $d=0,85958$.

¹⁾ Rtęć dostała się przypadkowo wskutek pęknięcia termometru, lecz okazała się korzystną, gdyż cząstki były dokładnie kuliste; czysty zaś stop W o o d'a, wzgl. B u d g e n'a, dawał pewną, choć nieznaczną, ilość zdeformowanych kulek.

Stała dielektryczna była mierzona metodą rezonansową, skonstruowaną przez prof. Dr. M. Jeżewskiego. Kondensator pomiarowy składał się z dwóch płaskich okrągłych mosiężnych płyt *A* i *B* (p. rys. 1) średnicy 45 mm, wsuwanych do ebonitowej oprawy *D* w postaci wydrążonego walca. Odległość między płytkami była utrzymywana przez 3 szklane trójkątiki *s* grubości 0,8 mm, umieszczone po brzegach. Do *M* była przykręcana plecionka paru cm długości, przylutowana dalej do sztywnego drutu umocowanego na ebonitach i łączącego się z kondensatorem obrotowym przyrządu. Złączanie górnej płyty dokonywane było sztyftem, przesuwanym pionowo i umocowanym przy stole aparatury; sztyft zanurzał się w naczynku *N* ze rtęcią. Kondensator pomiarowy był ustawiany na taburecie przymocowanym do podłogi.



Rys. 1.

Napełnianie kondensatora i usuwanie powietrza w próżni było wykonywane w sposób podobny do opisanego przez p. Piekarczy, wobec czego te szczegóły pomijam. Kondensator był wycechowany olejem parafinowym, którego st. d.-e. była oznaczona metodą bezwzględną ($w \approx 21^{\circ}C$ $\varepsilon = 2,1775 \pm 0,001$). Pojemność kondensatora pomiarowego z ośrodkiem (ε) ma postać $K = C_0 + \varepsilon C_1$. Wielkość C_1 z kilku pomiarów wypadła zgodnie $C_1 = 523,5$ jednostek skali; natomiast C_0 zmieniło się, mając wartość 96,2 dla pierwszych pomiarów a 94,0 dla ostatnich (prawdopodobnie wskutek przesunięcia się doprowadzających drutów). Zmiana st. d.-e. wynosi $\Delta \varepsilon = \frac{\Delta K}{C_1}$; jako ΔK były brane różnice między bliskimi sobie pomiarami z czystym ośrodkiem i z odnośną zawiesiną, które to pomiary były między sobą przeplatane; dzięki temu wpływ zmiany C_0 na ΔK był, praktycznie biorąc, wyeliminowany. Podobnie C_0 eliminuje się przy wyznaczaniu ε ośrodka; (gdyby nawet wziąć najniekorzystniejszą rozpiętość wahania wartości C_0 , wielkość ε zmieniłaby się tylko o 0,2%; przy pomiarach względnych i większy błąd byłby bez znaczenia).

Zmiana st. d.-e. ε_0 ośrodka z temperaturą była stwierdzona w ten sposób, że kondensator napełniony ośrodkiem stał zmontowany przy

aparaturze kilka dni, w ciągu których temperatura pokoju uległa wahaniam od $21^{\circ},4$ do $25^{\circ},0$; otrzymano:

$$\text{w } 21^{\circ},4 \quad \varepsilon_0 = 2,196, \text{ w } 25^{\circ} \quad \varepsilon_0 = 2,188.$$

Koncentracja zawiesin była oznaczana wagowo; zawartość z pomiędzy płytek kondensatora była starannie wybierana i przenoszona do kwarcowego tygla Gooch'a, ośrodek był odmywany gorącym benzenem i suchym eterem. Do obliczenia koncentracji objętościowej δ brano ciężar właściwy stopu = 9,64 z pomiaru na wadze hydrostatycznej (analitycznej); niestety jednak dokładność oznaczenia wagowego zostaje anulowana nieokreślonością składu samego stopu, który nie jest eutektykiem (jak również wypróbowany stop według przepisu Budgeten'a), tak że przy krzepnięciu różne próbki mają różniące się cięż. właściwe. Powyższą liczbę, jako najodpowiedniejszą, otrzymano dla próbki metalu, zebranego z użytej już zawiesiny; rozbieżności między pomiarami dosięgają 1%; taką dokładność należy przypisać powyższej liczbie. Wielkość kulek przeważnie była 3—5 μ ; trafiały się większe do 20 μ , i tylko wyjątkowo można było znaleźć 35 μ ; drobne dochodziły do granic widzialności w zwykłym mikroskopie. W pomiarze Nr. 1 przez sedimentację wielkość cząstek była nieco obniżona. Nie udało się podzielić kulek według wielkości, co było początkowo planem pracy. Oceny procentowego rozdziału wielkości nie robiłem wobec bezcelowości, jak wyjaśnia teoria odstępstw od prawa C.-M. podana w dalszym ciągu.

Pomiary:

Nr	t°	δ	$\frac{3\delta}{1-\delta}$	teoretyczne $A\varepsilon$	doświadczalne $A\varepsilon$	różnica + %
1	24,5	0,00166	0,005	0,01095	0,0168	53,4
2	23,3	0,0052	0,0157	0,0344	0,0632	83,7
3	21,7	0,00896	0,027	0,0595	0,117	96,4
4	23	0,022	0,067	0,147	0,169	15,3
5	22,2 } 23,5 }	0,0303	0,094	0,205	0,251	21,8
6	22,5	0,0454	0,143	0,313	0,378	20,5

Oprócz przytoczonych pomiarów, wykonano kilka innych (jako mniej dokładne, nie są podane), gdzie δ osiągało 0,1, a wynik był zawsze ten sam: $\mathcal{A}\varepsilon$ doświadczalne jest dużo większe, niż obliczone ze wzoru C.-M. (7). Odchylenie to jest przytem, jak widzimy, bardzo nieregularne. Dla objaśnienia tych wyników zwróćmy się do teorii.

Jak wspomniano na wstępie, wzór C.-M. (1) zakłada kilka warunków co do rozkładu i wielkości cząstek. Rozpatrzmy z początku wpływ samego rozkładu, przyjmując wielkość kulek za bardzo małą wobec ich wzajemnych odległości, tak że pole wytworzone w tej odległości przez spolaryzowane kulki można uważać za jednorodne.

Niech mamy dane pole jednorodne, równoległe do osi x o natężeniu F ; jego potencjał jest $P = -F \cdot x$. W tem polu w punktach (ξ_i, η_i, ζ_i) są rozmieszczone dipole o momentach M_i , których składowe są M_{ix} , M_{iy} , M_{iz} . Potencjał w punkcie (x, y, z) dipola M_i jest, jak wiadomo

$$V_i = \frac{M_i \cos \varphi_i}{r_i^2}, \text{ gdzie } r_i^2 = (x - \xi_i)^2 + (y - \eta_i)^2 + (z - \zeta_i)^2,$$

φ_i jest kątem między wektorami r_i oraz M_i .

Całkowity potencjał w (x, y, z) jest sumą poszczególnych

$$V(x, y, z) = P + \sum V_i.$$

$$M_i \cos \varphi_i = \frac{1}{r_i} [M_{ix}(x - \xi_i) + M_{iy}(y - \eta_i) + M_{iz}(z - \zeta_i)]. \quad (a)$$

Natężenie pola w punkcie (x, y, z) wyrazi się tak:

$$E(x, y, z) = -\text{grad } V = -\sum \text{grad} \left(M_i \frac{\cos \varphi_i}{r_i^2} \right) + F. \quad (b)$$

Obliczmy składowe wektora $\text{grad} \frac{x - \xi}{r^3}$:

$$\left. \begin{aligned} \text{grad}_x \frac{x - \xi}{r^3} &= \frac{\partial}{\partial x} \frac{x - \xi}{r^3} = \frac{1}{r^3} - \frac{3(x - \xi)^2}{r^5}, \\ \text{grad}_y \frac{x - \xi}{r^3} &= \frac{\partial}{\partial y} \frac{x - \xi}{r^3} = -\frac{3(x - \xi)(y - \eta)}{r^5}, \\ \text{grad}_z \frac{x - \xi}{r^3} &= \frac{\partial}{\partial z} \frac{x - \xi}{r^3} = -\frac{3(x - \xi)(z - \zeta)}{r^5}. \end{aligned} \right\} \quad (c)$$

Analogiczne wzory otrzymamy dla składowych wektorów $\text{grad} \frac{y - \eta}{r^3}$ i $\text{grad} \frac{z - \zeta}{r^3}$.

Mając wzory (c) i dwie trójki analogicznych, znajdziemy składową w kierunku osi x :

$$E_x(x, y, z) = - \sum \left[M_{ix} \operatorname{grad}_x \frac{x - \xi_i}{r_i^3} + M_{iy} \operatorname{grad}_x \frac{y - \eta_i}{r_i^3} + M_{iz} \operatorname{grad}_x \frac{z - \zeta_i}{r_i^3} \right] + F =$$

$$= - \sum \left[M_{ix} \frac{(y - \eta_i)^2 + (z - \zeta_i)^2 - 2(x - \xi_i)^2}{r_i^5} - M_{iy} \frac{3(x - \xi_i)(y - \eta_i)}{r_i^5} - M_{iz} \frac{3(x - \xi_i)(z - \zeta_i)}{r_i^5} \right] + F \quad (d)$$

W otrzymanym ogólnym wzorze (d) i dwóch analogicznych na E_y i E_z wprowadźmy warunek, że każdy dipol M_i jest zależny od pola elektrycznego, stworzonego w miejscu, gdzie się on znajduje, przez pole zewnętrzne F i przez resztę dipolów. Mianowicie, przyjmijmy, że jego moment jest proporcjonalny do panującego w danym miejscu pola, pochodzącego, od wszystkich pozostałych dipolów i pola zewnętrznego F . Taki właśnie wypadek zachodzi, gdy dipole (w ilości n) są to spolaryzowane jednorodne kulki w polu jednorodnym. Kładąc więc

$$M_i = k E(\xi_i, \eta_i, \zeta_i), \quad (e)$$

przyczem współczynnik proporcjonalności $k = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} R^3$ (R = promień kulki), otrzymamy z równań (d) układ $3n$ równań z $3n$ niewiadomymi, którymi są składowe pola w punktach (ξ_i, η_i, ζ_i) .

W przyjętym co do F założeniu równania napiszą się ogólnie

$$E_x = k \sum' \left[E_\xi \frac{(y - \eta)^2 + (z - \zeta)^2 - 2(x - \xi)^2}{r^5} + E_\eta \frac{(x - \xi)(y - \eta)}{r^5} + E_\zeta \frac{(x - \xi)(z - \zeta)}{r^5} \right] + F$$

$$E_y = k \sum' \left[E_\xi \frac{(x - \xi)(y - \eta)}{r^5} - E_\eta \frac{(x - \xi)^2 + (z - \zeta)^2 - 2(y - \eta)^2}{r^5} + E_\zeta \frac{(y - \eta)(z - \zeta)}{r^5} \right] \quad (8)$$

$$E_z = k \sum' \left[E_\xi \frac{(x - \xi)(z - \zeta)}{r^5} + E_\eta \frac{(y - \eta)(z - \zeta)}{r^5} - E_\zeta \frac{(x - \xi)^2 + (y - \eta)^2 - 2(z - \zeta)^2}{r^5} \right]$$

W tych równaniach (E_x, E_y, E_z) oznacza pole w pewnym punkcie (x, y, z) , zajęтым przez kulkę-dipol; znak sumy \sum' rozciąga się na pozost-

stałe dipole (ξ_i, η_i, ζ_i) w ilości $n-1$. Wskaźniki przy ξ, η, ζ są opuszczone. Biorąc za (x, y, z) kolejno n punktów, zajętych przez dipole, otrzymamy potrzebne równania. Z równań (8) od razu widać, w jakim wypadku polaryzacja każdej kulki jest taka sama, jak gdyby była ona samotna w polu F . Mianowicie, muszą się zerować sumy Σ' przy równych zeru wszystkich E_η i E_ζ oraz $E_x = E_\xi = F$. Łatwo stwierdzić, że zachodzi to przy rozmieszczeniu kulek według siatki sześciennej.

Uwaga. Równania (8), jeżeli je rozważać, jako układ równań zwykłych algebraicznych, mogą rozciągać się tylko na skończoną liczbę n punktów. Jeżeli ośrodek jest nieskończony, ilość wyrazów w sumach Σ' równań (8) jest nieskończona, lecz szereg taki jest oczywiście zbieżny, więc równania zachowują swą ważność. Nie zachodzi jednak potrzeba rozważania nieskończonej ilości równań z nieskończoną ilością niewiadomych, gdyż w tego rodzaju wypadkach mamy dodatkowe dane. Naprz., w powyższym przypadku regularnego rozkładu wiemy, że wszystkie kulki są jednakowo spolaryzowane, i zamiast nieskończonej ilości otrzymamy tylko 3 równania.

Jako przykład, że mogą być wypadki, gdy pole F powoduje większą lub mniejszą polaryzację, niż dla samotnej kulki, można przytoczyć przykład dwóch kulek, których środki znajdują się w odległości s od siebie.

Wypadek 1-y: pole F jest równoległe do linii centrów; układ równań (8) sprowadza się do

$$E = k \cdot E \cdot \frac{2}{s^3} + F, \text{ skąd } E = \frac{F}{1 - 2k/s^3}, E > F$$

Wypadek 2-gi: pole F jest prostopadłe do linii centrów s . Otrzymamy podobnie:

$$E = -kE \cdot \frac{1}{s^3} + F, \text{ skąd } E = \frac{F}{1 + k/s^3}, E < F$$

W wypadku 1-ym polaryzacja kulek jest spotęgowana, w 2-im osłabiona.

Dla zbadania pola ukośnego do linii centrów należy je rozłożyć na składową \parallel i \perp do linii centrów.

Uogólniając te rozważania, przyjdziemy do wniosku, że ośrodek wypełniony takiego rodzaju parami kulek z równoległymi linjami centrów, zachowuje się anizotropowo: w kierunku równoległym do linii centrów s d.-e. jest większa, niż według równania C.-M., zaś w kierunku prostopadłym mniejsza. Podobnie będzie, jeżeli zamiast dwóch kulek rozpatrzylibyśmy ich kilka, lub całe nieskończone łańcuszki.

Jeżeli kulka znajduje się w kondensatorze, którego płyty mają pewną różnicę potencjałów, dla zdania sobie sprawy z charakteru pola,

należy wyobrazić sobie „odbicia“ tej kulki w płytach. Da nam to opisane przed chwilą układy kulek-dipolów. Tak, naprz., jedna kulka w płaskim kondensatorze wykazuje polaryzację większą, niż w nieskończonym jednorodnym polu, gdyż należy wziąć nieskończony łańcuch odbić.

Wreszcie, można podać przykłady, gdy pewne ugrupowanie kulek wykazuje we wszystkich kierunkach większą polaryzację, niż daje wzór C.-M. Takim przykładem jest 8 kulek ułożonych w sześcian (oktet). Obliczenia z równań (8), których nie przytaczam, dają

$$\frac{F}{E} = 1 - \frac{0,116 \ k^2/s^6}{1 + 1,76 \ k/s^3}, \text{ skąd } E > F.$$

Przykład ten jest szczegółowym przypadkiem skupienia niewielkiej ilości kulek. Ważnym czynnikiem jest skończony wymiar kulek. O ile rozkład kulek w polu jest regularny, jak stwierdziły doświadczenia J o h n a ¹⁾, nawet przy tak dużym zbliżeniu kulek, jakie mamy dla $\delta = 0,1$, nie znaczą wpływu skończonych ich wymiarów. Jednak przy nierównomiernym rozkładzie cząstek, gdy niektóre z nich mogą zbliżyć się znacznie do siebie, rozważany wpływ może być znaczny.

Kulka spolaryzowana w polu jednorodnym stwarza dodatkowe pole, będące zewnątrz niej dokładnie polem dipola. Rozważmy dwie takie kulki i wyobraźmy sobie linje sił, pochodzące z polaryzacji, wywołanej wyłącznie zewnętrznym polem F , jednej z nich (pole P_1). Całkowity przepływ linii sił pola P_1 przez przestrzeń, zajęta przez drugą kulkę, jest większy, niż gdyby był obliczony dla pola jednorodnego panującego w centrum tej 2-ej kulki. To samo możemy powiedzieć o działaniu 2-ej kulki na 1-ą. Pod wpływem takich dodatkowych pól P_1 powstaną dodatkowe polaryzacje kulek, które zwiększą lub zmniejszą (zależnie od orientacji linii centrów) początkową polaryzację. Nazwijmy to krótko wtórną polaryzacją. Ta wtórna polaryzacja z kolei daje nowe pola P_2 , działające podobnie do pól P_1 . I t. d., proces należy przedłużyć do nieskończoności. Dla nas wystarczy stwierdzenie, że każdorazowa polaryzacja jest większa, niż gdyby polaryzował się nieskończenie mały element w centrum kuli według prawa $M = k.E$, które to prawo prowadziłoby do wzorów (8). Zatem, skończoność wymiarów kulek powiększa ich teoretyczną polaryzację.

Zbadajmy, jaki wpływ ma niejednakowa wielkość cząstek zawiesiny. Weźmy przykład, gdy są obecne dwa rodzaje kulek: duże i małe. Każdy rodzaj jest rozmieszczony regularnie, tak że gdyby był obecny tylko on,

¹⁾ W. J o h n. Annalen d. Phys. 55, 299, 1918.

zachodziłby wzór C.-M. Rozmieścimy najpierw w sposób regularny kulki drobne, gęstość objętościowa = δ_1 . Otrzymamy ośrodek o s. d.-e. $\epsilon' = I + \frac{3\delta_1}{I - \delta_1}$, ($\epsilon_0 = I$). Usuńmy teraz ten ośrodek z miejsc przeznaczonych dla kulek dużych (również regularnie rozłożonych) i umieścimy te ostatnie, gęstość niech = δ_2 . Ponieważ stworzona poprzednio siatka drobnych kulek obecnie służy za ośrodek dla dużych, s. d.-e. będzie

$$\epsilon_x = \epsilon' \left(I + \frac{3\delta_2}{I - \delta_2} \right) = \left(I + \frac{3\delta_1}{I - \delta_1} \right) \left(I + \frac{3\delta_2}{I - \delta_2} \right) = I + \frac{3(\delta_1 + \delta_2 + \delta_1\delta_2)}{(I - \delta_1)(I - \delta_2)}$$

Obliczmy teraz s. d.-e. nie uwzględniając struktury. Gęstość całkowita oblicza się: $A = \delta_2 + (I - \delta_2)\delta_1 = \delta_1 + \delta_2 - \delta_1\delta_2$.

Gdyby do gęstości A zastosować wzór C.-M., otrzymalibyśmy

$$\epsilon_y = I + \frac{3A}{I - A} = I + \frac{3(\delta_1 + \delta_2 - \delta_1\delta_2)}{I - \delta_1 - \delta_2 + \delta_1\delta_2} = I + \frac{3(\delta_1 + \delta_2 - \delta_1\delta_2)}{(I - \delta_1)(I - \delta_2)};$$

widzimy, że $\epsilon_x > \epsilon_y$. Czyli, zastosowanie zwykle wzoru C.-M. dałoby wynik zbyt mały. Różnica wprowadzie jest drugiego rzędu małości wobec δ_1 i δ_2 ($\approx 6 \delta_1 \delta_2$), lecz i ona może przeszkodzić w ocenie wtórnych efektów. (Dodajmy do tego tendencję drobnych cząstek skupienia się wokół dużych, co zauważyłem dla swojej zawiesziny).

Reasumując powyższe teoretyczne wywody, można stwierdzić: *Geometryczne* ugrupowanie cząstek może zarówno zwiększyć, jak i zmniejszyć wartość stałej dielektrycznej w porównaniu ze wzorem C.-M. Powiększenie następuje z reguły przy skupianiu się cząstek w grupy, a także, gdy wielkości ich są różne. Zmniejszenie s. d.-e. w niektórych emulsjach wody w oleju można (nie mając dowodów przeciw) wytłumaczyć kształtem i pionowem położeniem kondensatora, co mogło wywołać pewien rozkład kropelek. Powiększenie st. d.-e. dla zawiesin metalu w wazelinie, mierzonych przez A. Piekare i przezemnie, objaśnia się niewątpliwie przyczynami geometrycznymi. Stwierdziłem, że kulki metalowe podczas ogrzewania zawiesziny w kondensatorze w celu usunięcia powietrza w próżni skupiają się w grupy w rozmięczonym, miejscami półciekłym ośrodku. (Usunięcie powietrza jest niezbędne; tylko jakieś urządzenie, pozwalające napelnić kondensator w próżni bez ogrzewania, pozwoliłoby zbliżyć się do wymagań taorji). Gdy metalem jest *Hg*, łączenie się zbyt zbliżonych do siebie kulek zapobiega, lecz tylko częściowo, temu szkodliwemu zjawisku. W zawieszinach ze stopu *W o d'a* efekt ten jest wybitny.

Póki czynniki geometryczne, ograniczające prawo C.-M., nie są pokonane, nie można z pomiarów stałej dielektrycznej zawiesin znaleźć odpowiedzi na tak ciekawe kwestje, jak wpływ stopnia rozproszenia, rola warstwy granicznej dwóch ośrodków i t. d.

Panu Profesorowi Dr. M. Jeżewskiemu wyrażam na tem miejscu podziękowanie za użyczenie do mojej pracy Jego świetnej aparatury do pomiarów stałej dielektrycznej.

Zakład Fizyki Akademii Górniczej w Krakowie.

Rękopis otrzymany dn. 26 października 1931.