

*Arkadiusz Piekara.*

## O stałej dielektrycznej układów rozdrobnionych.

*Über die Dielektrizitätskonstante disperser Systeme.*

### Zusammenfassung.

§ 1. In vorliegender Arbeit sind ideale disperse Systeme behandelt, d. h. solche von sekundären Erscheinungen freie Zerteilungen, deren disperse Phase eine Menge Kügelchen bildet, die im Verhältnis zu ihren gegenseitigen Abständen klein und regellos angeordnet sind. Die für derartigen Zerteilungen geltende Clausius-Mosottische Formel wurde von R. Millikan<sup>1)</sup> vor 33 Jahren experimentell für Wasser/Benzol-Chloroform-Gemischemulsionen geprüft, wobei er das Wasser als Leiter betrachtete. Seine Ergebnisse stimmen mit dem Clausius-Mosottischen Gesetz überein.

Die Untersuchungen über die *DK* der Emulsionen, welche ich unlängst mit Hilfe der modernen Resonanzmethode durchgeführt habe<sup>2)</sup>, zeigen auf solche in dispersen Systemen auftretende Prozesse hin, die weder in Clausius-Mosottischen Erfassung, noch in den späteren Theorien in Betracht gezogen worden sind. Zu diesen Prozessen gehört vor allem die von mir gefundene Abhängigkeit der *DK* der Emulsionen von der Grösse der Kügelchen. Um die experimentellen Ergebnisse mit den der Theorie von Clausius und Mosotti vergleichen zu können, wurde die Formel (1) für beliebige Werte von  $\epsilon_1$  und  $\epsilon_2$  verallgemeinert. Diese verallgemeinerte Formel ist unter (4) gegeben (sie ist mit der auf ganz anderem Wege gewonnenen Wienerschen Formel identisch). Fig. 1 gibt den Vergleich der gemessenen  $\epsilon$ -Werte für Hg/Vaselinemulsionen (Linien A, B und C) mit den nach der erweiterten

<sup>1)</sup> R. Millikan, Ann. der Phys. 60, 376, 1897.

<sup>2)</sup> A. Piekara, C. R. des Séances de la Soc. Pol. de Phys III, 313, 1928 (im Text mit I bezeichnet); III, 337, 1928 (mit II bezeichnet); s. auch Koll.-ZS. 49, 97, 1929.

Cla us i u s - M o s o t t i s c h e n Formel berechneten (Linie C-M). Je kleiner die Hg-Kügelchen sind, desto grösser sind die Abweichungen.

Es sind zwei Möglichkeiten besprochen, um diese Abweichungen zu erklären: a) die gegenseitige Beeinflussung der Kügelchen (§§ 2 und 3). b) der Einfluss der Grenzflächenschichten (§ 4).

§ 2. Zwischen zwei Kondensatorplatten wird eine kleine Metall- oder Paraffinkugel eingeführt und die Kapazitätsveränderung  $\Delta C$  des Kondensators wie auch die von der gegenseitigen Beeinflussung zweier Kugeln herrührenden Kapazitätsänderungen, mittels einer sehr empfindlichen Resonanzmethode (s. A. P i e k a r a, I) gemessen.

Die Versuchsergebnisse sind folgende. Für eine einzige Metall- oder Paraffinkugel in der Luft wie auch im Alkohol stimmt  $\Delta C$  mit der Formel (6) überein (s. Tabellen 1 und 2), wenn nur die Kugeln nicht sehr nahe bei den Kondensatorplatten liegen (s. Tab. 3). Zwei Kugeln in irgendwelcher Lage üben keinen merklichen Einfluss aufeinander aus, wenn nur der Abstand ihrer Mittelpunkte grösser als etwa ihr zwei- oder dreifacher Durchmesser ist. In einem idealen dispersen Systeme, wo die Kügelchen in regelloser Anordnung auftreten, kann man trotz  $\delta \ll r$  solche „Kugelpaare“ (seltener die Verbände von je drei Kugeln) treffen, in welchen die Abstände der Kugelmittelpunkte von der Länge der Kugeldurchmesser nicht sehr verschieden sein können. Wenn zwei zwischen den Kondensatorplatten in einer grossen Entfernung sich befindende Kügelchen ein Paar bilden, dessen Achse mit den Kraftlinien einen Winkel  $\theta$  bildet, so ändert sich die Kapazität des Kondensators um  $\Delta C\theta$ ; diese Grösse ist, wie weitere Versuche zeigen, dem Volumen der Kügelchen proportional (s. Fig. 2). Daraus geht hervor, dass die gegenseitigen Beeinflussungen der Kügelchen für die Abhängigkeit der  $DK$  des dispersen Systems von der Kügelchengrösse (bei konstant gehaltenem  $\delta$ ) nicht verantwortlich sind, obgleich sie — jedenfalls sehr schwach — die  $DK$  verändern.

§ 3. Diese Veränderung wurde unter folgenden Voraussetzungen berechnet: a) es ist  $\delta \ll r$ , b) es werden nur die Kugelpaare berücksichtigt, weil die Wahrscheinlichkeit der Entstehung von Drei-Kugel-Verbänden, wegen  $\delta \ll r$ , ausserordentlich klein ist, c) die Kügelchen werden als induzierte elementare elektrische Dipole angesehen; diese Voraussetzung wurde (mit Ausnahme der sich berührenden Kügelchen) experimentell bestätigt. Es wurde, statt der erweiterten C l a u s i u s - M o s o t t i s c h e n Formel, die Formel (18) aufgestellt, wo  $A$  und  $B$  durch die Formeln (18 a) und (18 b) ausgedrückt sind,  $r$  den Radius der Kügelchen und  $d$  den Abstand der Kondensatorplatten bedeutet. Für feinkörnige Emulsionen

verschwindet der Ausdruck  $B \frac{\gamma}{a}$ , der von der Einwirkung der Kügelchen auf die Kondensatorplatten stammt.

§ 4. Die Abhängigkeit der  $DK$  der Emulsionen vom Dispersionsgrad ist meiner Meinung nach eine Folge der in den Grenzflächenschichten stattfindenden Prozesse. Sie beruhen auf folgendem: a) in der Grenzflächenschicht befinden sich die Molekeln in einem, im Vergleich mit dem im Innern der Substanz herrschenden, vollständig veränderten Molekularfelde; b) wenn die Molekeln keine Kugelsymmetrie besitzen, so ordnen sich ihre Achsen in der Trennungsschicht regelmässig an, c) in der Mehrzahl der Emulsionen tritt an den Grenzflächen eine Adsorption der gelösten Substanzen hervor, die, wie es scheint, den grössten Einfluss auf die  $DK$  der Emulsion ausübt. -- Nach den Messergebnissen für die  $DK$  der Hg-Vaselinemulsionen (A. Piekara, II) beträgt die Dicke dieser hypothetischen Grenzflächenschichten ungefähr  $10^{-5}$  cm, d. h. sie dürften aus etwa 100 Molekellagern bestehen.

Rydzyńska, *Physikalisches Laboratorium am Gymnasium im. Sułkowskich.*

Eingegangen am 9. Juli 1931.

### 1. Wstęp. Wzór Clausiusa-Mosottiego.

Układy rozdrobnione, występujące w rzeczywistości (roztwory koloidalne, emulsje), są to przeważnie układy, których fazę rozproszoną stanowią bezładnie rozmieszczone kulki, małe w porównaniu ze wzajemnymi odległościami. Tego rodzaju układy rozdrobnione, wolne od t. zw. procesów wtórnych (idealne), są przedmiotem niniejszej pracy.

W teorii Clausiusa i Mosottiego układ taki z kulkami przewodzącymi metalicznie, rozmieszczonymi w ośrodku o stałej dielektrycznej  $= 1$ , stanowił model substancji dielektrycznej. Jeśli  $\epsilon$  oznacza stałą dielektryczną układu, a  $\delta$  -- stosunek łącznej objętości kulek do objętości układu, to wzór Clausiusa i Mosottiego ma postać:

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = \delta. \quad (1)$$

Wzór ten sprawdzał doświadczalnie (przed 33 laty) R. Millikan<sup>1)</sup>. Używał on emulsyj wody w mieszaninie benzolu i chloroformu, przyczem wodę uważał za przewodnik. W granicach błędów 1% na  $\epsilon$  otrzymał on zgodność ze wzorem Clausiusa i Mosottiego.

<sup>1)</sup> R. Millikan, Ann. der Phys. 60, 376, 1897.

Badania, jakie przeprowadziłem niedawno nad rozmaitymi emulsjami nowoczesną metodą rezonansową <sup>1)</sup>, wskazują na takie zjawiska w układach rozdrobnionych, z których nie zdają sprawy ani teoria Clausiusa i Mosottiego, ani teorie późniejsze. Do tych zjawisk należy przede wszystkim zależność stałej dielektrycznej układu od stopnia rozdrobnienia (wielkości kuleczek). Aby móc porównać wyniki moich pomiarów z wynikami teorii Clausiusa i Mosottiego, należy uogólnić wzór (1) dla układów, których faza rozproszona ma stałą dielektryczną  $\epsilon_1$ , a otaczający ośrodek —  $\epsilon_2$ .

Niech w jednostajnym polu elektrycznym  $E$  kondensatora płaskiego znajdują się kuleczki dielektryczne. Promień  $r$  kulek ma być mały wobec ich wzajemnych odległości i wobec odległości płyt kondensatora. Załóżmy narazie, że stała dielektryczna otaczającego ośrodka  $\epsilon_2 = 1$ .

Każda kulka znajduje się w polu elektrycznym o natężeniu  $F$ , innym, aniżeli pierwotne  $E$ . Wyróżnia się ono wzorem:

$$F = E + F_s + \frac{4\pi}{3} P \quad (2)$$

$F_s$  oznacza tutaj tę składową natężenia pola, która pochodzi od kuleczek zawartych w pewnej pomyślanej kuli  $S$ , otaczającej każdą kuleczkę układu rozdrobnionego. Promień tej kuli ma być wielki w porównaniu ze wzajemnymi odległościami kuleczek materialnych, a mały wobec odległości płyt kondensatora. H. A. Lorentz dowiódł, że jeśli kuleczki są rozmieszczone w węzłach sieci kubicznej, to działania ich znoszą się:  $F_s = 0$  <sup>2)</sup>. Niewielki błąd popełnimy, kładąc i dla układu izotropowego kulek  $F_s = 0$ , byleby środki kulek nie zbliżyły się do siebie na odległość zbliżoną do ich średnicy. Ten warunek naogół nie jest spełniony w układach rozdrobnionych o bezładnym rozrzuceniu kulek, nawet gdy  $\delta \ll 1$ , z czego później zostanie zrobiony użytek (p. §2 i §3).

Jeśli przez  $p$  oznaczymy moment kulki, a przez  $n$  ich ilość w jednostce objętości, to polaryzacja  $P$  naszego układu jest:

$$P = np = n \frac{\epsilon_1 - 1}{\epsilon_1 + 2} r^3 F = \frac{3}{4\pi} \frac{\epsilon_1 - 1}{\epsilon_1 + 2} \delta \left( E + \frac{4\pi}{3} P \right) \quad (3)$$

Stąd i z równania, wyrażającego indukcję elektryczną:  $D = \epsilon E = E + 4\pi P$ , otrzymujemy poszukiwane wyrażenie na  $\epsilon$ . Jeśli ośrodek otaczający

<sup>1)</sup> A. Piekara, Sprawozd. i Prace Pol. Tow. Fiz. III, 313, 1928 (w tekście oznaczone przez I); III, 337, 1928 (ozn. przez II); także Koll.-ZS. 49, 97, 1929.

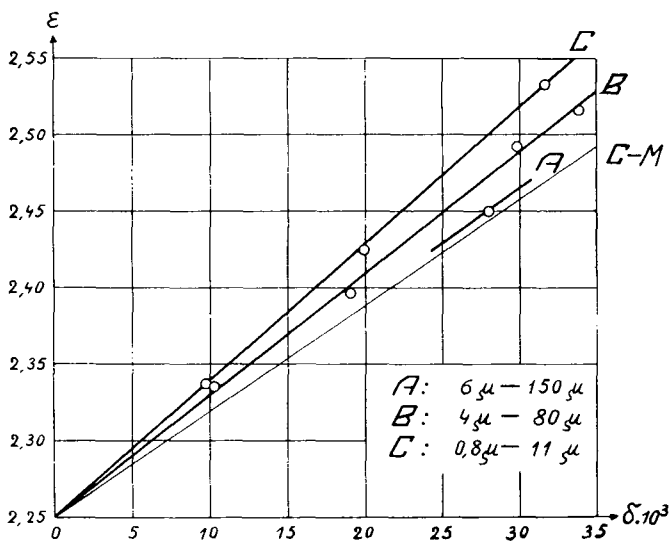
<sup>2)</sup> Wywód można znaleźć w książce P. Debye'a: „Polare Molekeln“, § 2 (Lipsk, 1929).

<sup>3)</sup> H. A. Lorentz: „Theory of Electrons“, 1916, Note 55, str. 308. — Rezultat ten stosuje również Lorentz (jako przybliżenie) do układów izotropowych (tamże, str. 138).

ma stałą dielektryczną  $\epsilon_2 \neq 1$ , to w wyrażeniu tem zamiast  $\epsilon$  i  $\epsilon_1$  należy położyć  $\frac{\epsilon}{\epsilon_2}$  i  $\frac{\epsilon_1}{\epsilon_2}$ . Otrzymujemy w ten sposób wzór Clausiusa - Mossottiego, uogólniony dla dowolnych  $\epsilon_1$  i  $\epsilon_2$ :

$$\frac{\epsilon - \epsilon_2}{\epsilon + 2\epsilon_2} = \frac{\epsilon_1 - \epsilon_2}{\epsilon_1 + 2\epsilon_2} \delta \quad (4)$$

Wzór ten zastosujemy do obliczenia stałej dielektrycznej badanych przezemnie emulsyj rtęci w waselinie<sup>2)</sup>, gdyż emulsje te najwięcej są zbliżone do idealnych układów rozdrobnionych. Zależność zmierzonych wartości  $\epsilon$  od  $\delta$  wyobrażają linie proste A, B i C (rys. 1). Odnoszą się one do emulsyj o coraz większym stopniu rozdrobnienia. Przytoczone



Rys. 1.

przy wykresie liczby oznaczają, w jakich granicach znajdują się średnice ziaren badanych emulsyj. Nieco poniżej tych linii przebiega linia C-M dla wartości  $\epsilon$ , obliczonych na podstawie wzoru (4).

Przytaczając te wyniki, musimy podkreślić dwa ważne punkty:

1. Emulsje o ziarnach mniejszych mają stałą dielektryczną większą.
2. Linie doświadczalne A, B i C (praktycznie biorąc proste) mają w początku osi współrzędnych inne nachylenie, aniżeli linia teoretyczna C-M.

<sup>1)</sup> Na zupełnie odmienną drogę otrzymał go O. Wiener (Abh. d. Königl. Sachs. Ges. d. Wiss. 32. 509, 1912).

<sup>2)</sup> A. Piekara, II.

Powyższą niezgodność pomiędzy wzorem (4) a doświadczeniem można w sposób formalny usunąć następującymi dwoma sposobami:

a) albo na natężenie pola, indukującego moment kulki, zamiast wyrażenia (2) położyć:

$$F^* = (I + g) F, \quad (5)$$

b) albo zamiast stałych  $\epsilon_1$  i  $\epsilon_2$  położyć wartości inne, nieco zmienione.

Pierwsza możliwość oznaczałaby, że kulka znajduje się w silniejszym polu elektrycznym aniżeli  $F$ , druga — że stałe dielektryczne obu faz zmieniają się nieco, gdy fazy wejdą w zetknięcie (p. § 4). W dalszym toku tej pracy okaże się, że obie możliwości w układach rozdrobionych mają miejsce. Nie obie jednak są odpowiedzialne za zależność stałej dielektrycznej od stopnia rozdrobienia.

Ażeby doświadczalnie zbadać przypuszczenie, wyrażone pod a), wykonałem szereg prostych doświadczeń nad oddziaływaniem w polu elektrycznym kulek dielektrycznych lub przewodzących wzajemnie na siebie i na płyty kondensatora.

## § 2. Polaryzacja kulek dielektrycznych w polu elektrycznym.

### A. Opis metody doświadczalnej.

Pomiędzy płyty płaskiego kondensatora wprowadzamy kulkę dielektryczną, o średnicy bardzo małej wobec odległości płyt. Skutkiem tego pojemność kondensatora zmieni się o  $\Delta C$ .

Jeśli zaniedbamy wzajemne oddziaływanie pomiędzy kulką a jej obrazami elektrycznymi w płytach, oraz wpływ brzegów kondensatora, to  $\Delta C$  oblicza się jako:

$$\Delta C = \epsilon_2 \frac{\epsilon_1 - \epsilon_2}{\epsilon_1 + 2\epsilon_2} \cdot \frac{r^3}{d^2}; \quad (6)$$

dla kulki metalowej i kondensatora powietrznego mamy:

$$\Delta C = \frac{r^3}{d^2}. \quad (6a)$$

Wychodząc z założenia, że na kulkę działa zmienione pole elektryczne  $(I + g) E$ , dojdziemy podobnie do wzoru:

$$\Delta C' = (I + g) \epsilon_2 \frac{\epsilon_1 - \epsilon_2}{\epsilon_1 + 2\epsilon_2} \cdot \frac{r^3}{d^2}. \quad (6b)$$

Stosowałem dwa kondensatory miernicze: jeden powietrzny, drugi do napełniania cieczą. Pierwszy składał się z dwóch prostokątnych płyt metalowych o wymiarach  $38 \times 52$  cm, umocowanych na izolatorach

parafinowych. Odległość płyt była zmienna. Pomiedzy płyty można było wprowadzić na niciach jedwabnych jedną, lub dwie kulki metalowe, lub parafinowe w dowolnej od siebie odległości. Urządzenie pozwalało również na zmienianie kierunku osi zespołu dwóch kulek (t. zn. prostej łączącej ich środki).

Kondensator mierniczy napełniany cieczą składał się z dwóch kwadratowych płyt cynowych o boku = 10 cm, umieszczonych w szklanem prostopadłościennem naczyniu w odległości 6,1 cm od siebie. Naczynie to ustawione było na izolatorach kauczukowych w drugim, nieco większem naczyniu, dla ochrony cieczy od zmian temperatury w czasie pomiaru. Kulki wpuszczane były przez szparę, znajdującą się w szklanej przykrywce. Ta część nitki, która zanurzała się w cieczy, została zastąpiona bardzo cienkim włoskiem szklanym. Jako cieczy używałem 95 % - go alkoholu etylowego. Przy wszystkich pomiarach  $\Delta C$  kulkę wprowadzano do tego obszaru, w którym jednorodność pola została stwierdzona (o jednorodności pola upewniamy się, jeśli przesuwanie kulki w płaszczyźnie równoległej do płyt kondensatora nie powoduje zmiany jego pojemności).

Pomiary pojemności wykonywane były metodą rezonansową, którą już dawniej opisałem <sup>1)</sup>. Zmiany pojemności, niezwykle małe, mierzylem bezpośrednio z wychyleń galwanometru zwierciadłowego, cechowanego przed każdym pomiarem. Dokładność pomiarów była zmieniana w zależności od wielkości mierzonych zmian pojemności i wynosiła od  $0,6 \cdot 10^{-4}$  do  $3,0 \cdot 10^{-4}$  j. e. s. na 1 mm skali galwanometru.

B. Kulki metalowe w powietrzu.

Zadanie, jakie sobie postawiłem, można streścić w 2 punktach:

1. Pomiedzy płyty kondensatora zostaje wprowadzona kulka. Zachodzi pytanie, czy wzór (6a) jest dokładnie spełniony. Otóż doświadczenie daje zgodność z tym wzorem we wszystkich przypadkach, gdy  $\frac{r}{d} < \frac{1}{5}$ , oraz gdy kulka znajduje się możliwie najdalej od płyt (mniejszej pośrodku). Oto wyniki liczbowe:

Tablica 1. ( $r = 5,0$  mm)

Odległość płyt $d$	$\Delta C$ zmierzone	$\Delta C$ obliczone
2,5 cm	$201 \cdot 10^{-4}$ j. e. s.	$200 \cdot 10^{-4}$ j. e. s.
5,0 „	48 „	50 „
10,0 „	12,5 „	12,5 „

<sup>1)</sup> A. Piekara, I, oraz Sprawozd. i Prace Pol. Tow. Fiz. II, 267, 1929.

Tablica 2. ( $d = 10,0$  cm)

Promień kulki $r$	$\Delta C$ zmierzone	$\Delta C$ obliczone
5,0 mm	$12,5 \cdot 10^{-4}$ j. e. s.	$12,5 \cdot 10^{-4}$ j. e. s.
6,0 „	21,1 „	21,6 „
7,45 „	41,3 „	41,3 „
10,85 „	131,0 „	127,7 „

Inaczej rzecz się przedstawia, gdy kulka zbliży się do płyty: moment jej rośnie,  $\Delta C$  się zwiększa, jak to wskazuje następująca tablica.

Tablica 3. ( $d = 10,0$  cm)

Odległość środka kulki od płyty	$\Delta C \cdot 10^4$ zmierzone (j. e. s.)			
	$r=5,0$ mm	$r=6,0$ mm	$r=7,45$ mm	$r=10,85$ mm
5,0 cm	12,5	21,1	41,3	131,0
2,5 „	13	22	42	133
1,5 „	—	—	—	142
1,0 „	14	23	47	—
kulka dotyka płyty	28	52	98	327
kulka dotyka brzegu płyty	119	189	312	780

Z pomiarów tych widać, jak wielki wpływ indukcyjny wywierają płyty kondensatora na kulki, szczególnie w pobliżu brzegów.

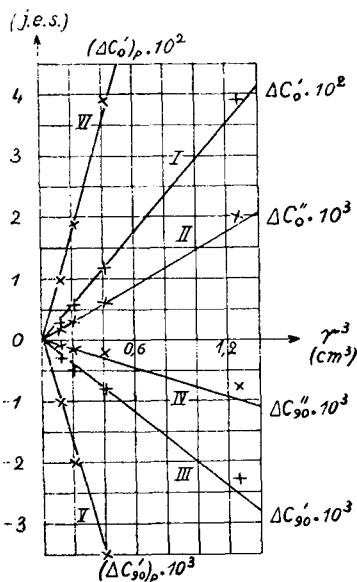
2. Jeśli pomiędzy płytami kondensatora znajdzie się nie jedna kulka, lecz większa ich ilość, to zachodzi pytanie, jak to wpłynie na moment poszczególnych kulki.

Nietrudno było przekonać się w przypadku 2 kulek, że w jakimkolwiek położeniu nie wywierają na siebie dostrzegalnego wpływu, jeśli tylko odległość pomiędzy nimi jest większa od 2—3 średnic. Mogą ustawiać się dowolnie względem siebie bez widocznej zmiany  $\Delta C$ . W układzie rozdrobionym, bezładnym, którego  $\delta \ll 1$ , kulki na ogół znajdują się w odległościach wielkich, wobec swoich wymiarów. Oddziaływania ich wzajemne (zresztą bardzo słabe) — jeśli powołać się na przybliżone twierdzenie L o r e n t z a (p. str. 138) — znoszą się. Nie można tego powiedzieć o wszystkich kulkach. W układzie bezładnym, pomimo  $\delta \ll 1$ , znajdują się takie pary (rzadziej trójki) kulek, w których odległości



środków kulek mogą różnić się bardzo niewiele od ich średnicy. Gdy dwie kulki utworzą taki ciaśniejszy zespół, pojemność kondensatora wzrasta, lub maleje, zależnie od tego, czy oś zespołu jest równoległa, czy prostopadła do linii sił.

Zmianę pojemności kondensatora, gdy dwie kulki, znajdujące się pomiędzy jego płytami w dużej odległości, utworzą zespół o osi, tworzącej kąt  $\theta$  z kierunkiem linii sił, oznaczmy przez  $\Delta C_\theta$ . Wykresy I—IV (rys. 2) dają wyniki pomiarów  $\Delta C_\theta$  i  $\Delta C_{90}$  w zależności od  $r^3$ , przy odległości płyt  $d = 10,0$  cm. Linje I i III odnoszą się do zespołów kulek stykających się ( $\Delta C'_\theta$  i  $\Delta C'_{90}$ ), a linje II i IV do zespołów kulek, których środki odległe są o  $3r$  ( $\Delta C''_\theta$  i  $\Delta C''_{90}$ ). Widzimy, że powyższe zależności są linjowe. Pewne odstępstwa znajdujemy dla największych kulek, co się tłumaczy zwiększonym wpływem płyt kondensatora. Jeśli te same zespoły tworzą się w pobliżu płyt, to wielkości zmian pojemności są znacznie większe. Dla przykładu podaję zmniejszenie pojemności  $(\Delta C'_{90})_p$  dla zespołów, których kulki stykają się ze sobą i z płaszczyzną płyty kondensatora (prosta V, rys. 2), oraz zwiększenie  $(\Delta C'_\theta)_p$  dla zespołów stykających się kulek, z których jedna dotyka płyty (prosta VI).



Rys. 2.

Jak widać z tych wykresów, tworzeniu się zespołów towarzyszą znaczne zmiany pojemności, szczególnie w pobliżu płyt<sup>1)</sup>. Jednak wszystkie te zmiany są proporcjonalne do  $r^3$ , a więc do objętości kulek. Już z tego wynika, że wpływ geometrycznego rozmieszczenia kulek nie jest odpowiedzialny za zależność stałej dielektrycznej układu rozproszonego od wielkości kuleczek (przy stałym  $d$ ).

Dla rozstrzygnięcia pytania, w jaki sposób wszystkie zespoły wpływają na pojemność układu rozdrobnionego, zbadałem zależność  $\Delta C_\theta$  od  $\theta$ . Następująca tablica zawiera odpowiednie dane doświadczalne dla kulek o promieniu  $r = 10,85$  mm przy odległości płyt kondensatora  $d = 10,0$  cm.

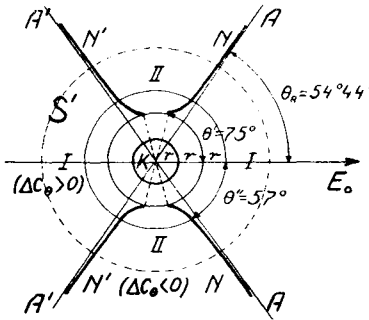
<sup>1)</sup> Nietrudno sprawdzić, że kulka, znajdująca się w pobliżu płyty w odległości od niej  $= 1/2l$ , nabywa takiego momentu, jakgdyby znajdowała się w zespole równoległym do linii sił z inną kulką, odległą od niej o  $l$ .

Tablica 4.

$\theta^{\circ}$	$\Delta C'_{\theta}$	$\theta^{\circ}$	$\Delta C''_{\theta}$
0	$384 \cdot 10^{-4}$ j. e. s.	0	$20 \cdot 10^{-4}$ j. e. s.
24	316 „	18	15 „
42	201 „	36	7 „
55	105 „	57	0 „
69	31 „	90	- 8 „
75	1 „		
90	-23 „		

Oddziaływanie wzajemne z kulek na siebie ilustruje rys. 3.  $K$  jest to jedna z kulek zespołu, nieruchoma. Druga, ruchoma, znajduje się gdziekolwiek w obrębie „obszaru oddziaływania“  $S'$ , który stanowi

kulę wydrążoną o promieniu wewnętrznym  $= 2r$  i zewnętrznym  $= qr$  ( $q$  jest liczbą nie przekraczającą kilku jednostki).  $E_0$  jest to kierunek linii sił pola pierwotnego. Jeśli kulka ruchoma zespołu znajdzie się w obszarze I, to  $\Delta C_{\theta} > 0$  (oznacza to, że momenty obu kul są zwiększone); jeśli znajdzie się w obszarze II, to  $\Delta C_{\theta} < 0$  (momenty zmniejszone). Natomiast na powierzchniach „neutralnych“  $NN$  i  $N'N'$ , obrotowych względem osi  $E_0$ , jest  $\Delta C_{\theta} = 0$ ; obie kulki, choćby się stykały, mają momenty niezmi-



Rys. 3.

nione. Wartości kątów  $\theta'$  i  $\theta''$  są wzięte z tablicy 4. Powierzchnie  $NN$  i  $N'N'$  dążą asymptotycznie do powierzchni stożków obrotowych  $AA$  i  $A'A'$ . Kąt  $\theta_A$  pomiędzy tworzącą stożków i osią  $E_0$  można obliczyć, jeśli pominiemy zupełnie wzajemne oddziaływanie kulek, uważając je więc będziemy za niezależne elementarne dipole. Wzory (19) (§ 4) wyrażają składowe  $E_R$  i  $E_{\theta}$  całkowitego pola w punktach odległych od środka kuli  $K$  o  $R > r$ ; pole to jest superpozycją pól pierwotnego i własnego kuli. Stąd składowa pola w kierunku  $E_0$  oblicza się jako:

$$E = E_R \cos \theta - E_{\theta} \sin \theta = E_0 + \frac{p}{R^3} (3 \cos^2 \theta - 1).$$

Na powierzchni stożków asymptotycznych musi być  $E = E_0$ , zatem

$$\theta_A = \arccos \frac{1}{\sqrt{3}} = 54^{\circ} 44'.$$

Powróćmy teraz do pytania, w jakim kierunku pójdzie działanie całego szeregu zespołów, powstałych przypadkowo w układzie rozdrobnionym. Stosunek objętości obszarów I i II wynosi w przybliżeniu:  $(1 - \cos \theta) : \cos \theta$ , gdzie jako  $\theta$  należy wziąć kąt trochę większy od  $\theta_A$ . Stosunek ten więc niewiele się różni od 1. Zatem zespoły zwiększające i zmniejszające pojemność występują mniej więcej z jednakowym prawdopodobieństwem. Jednak te pierwsze działają kilkakrotnie silniej (por. linje I i III, oraz II i IV, rys. 2), skutkiem czego działanie ich przeważa (potwierdza to rachunek, p. § następny, str. 149).

Zaznaczyć należy, że kulki, znajdujące się w najbliższym sąsiedztwie płyt, mają momenty zwiększone tak, jakgdyby tworzyły zespół ze swoim obrazem elektrycznym w płycie (p. odnośnik <sup>1</sup>) na str. 143). Jednak kulki, położone nieco dalej od płyt, zachowują się już tak, jakgdyby znajdowały się we wnętrzu układu rozdrobnionego, gdyż ze wszystkich stron działają na nie bądź inne kulki, bądź też ich obrazy elektryczne w płytach.

### C. Kulki dielektryczne.

Pomiary  $\Delta C$  dla kulki parafinowej ( $\epsilon_1 = 2,0$ ,  $r = 0,65$  cm,  $d = 6,1$  cm) tak w powietrzu, jak i w alkoholu ( $\epsilon_2 = 28$ ) okazują, że w granicach błędu doświadczalnego ( $1 \cdot 10^{-4}$  j. e. s.) wzór (6) jest najzupełniej spełniony. Przy zbliżeniu kulki parafinowej (w alkoholu) do płyty pojemność się zwiększa, podobnie jak dla kulki metalowej. Inaczej jednak na brzegach płyt, gdyż pojemność kondensatora niezwykle silnie się zmniejsza:  $\Delta C_p = -13 \cdot 10^{-2}$  j. e. s.

Tablica 5 przedstawia zależność  $\Delta C_0$  i  $\Delta C_{90}$  dla powyższych kulek parafinowych w alkoholu od odległości kulek w zespole. Dla porównania przytoczone są wyniki dla kulek metalowych w powietrzu ( $r = 10,85$  mm,  $d = 10,0$  cm).

Tablica 5.

Odległość środków kul	kulki parafinowe w alkoholu		kulki metalowe w powietrzu	
	$\Delta C_0$	$\Delta C_{90}$	$\Delta C_0$	$\Delta C_{90}$
$2r$	$+186 \cdot 10^{-4}$ j. e. s.	$-138 \cdot 10^{-4}$ j. e. s.	$+390 \cdot 10^{-4}$ j. e. s.	$-23 \cdot 10^{-4}$ j. e. s.
$3r$	$+60$ „	$-48$ „	$+20$ „	$-8$ „
$5r$	$+14$ „	$-7$ „	$+4$ „	—

W tym wypadku nie można tak, jak dla kulek metalowych, ocenić, w jakim kierunku idzie zmiana pojemności, wywołana przez wszystkie zespoły układu rozdrobnionego (p. § następny, str. 149).

§ 3. Obliczenie stałej dielektrycznej idealnego układu rozdrobnionego z uwzględnieniem wzajemnego oddziaływania kulek.

Rachunek poniższy wykonamy w założeniu, że łączna objętość fazy rozproszonej jest bardzo mała wobec całkowitej objętości układu ( $\delta \ll 1$ ). Ponadto uwzględnimy tylko zespoły kulek po dwie, zaniedbując zespoły trójkowe, gdyż prawdopodobieństwo tworzenia się ich jest w tych warunkach niezwykle małe.

Każdą kulkę otoczmy powierzchnią kulistą  $S'$ , poza którą oddziaływanie indukcyjne kulki jest tak słabe, że można je pominąć. Podobnie każdą z płyt kondensatora otoczmy od strony wypełnionej dielektrykiem pewną powierzchnią  $S''$ ; między powierzchnią tą a płytą jest obszar, wewnątrz którego kulki mają moment zmieniony, a poza tym obszarem — praktycznie niezmieniony.

Niechaj z pośród wszystkich  $N$  kulek układu rozdrobnionego  $kN$  kulek znajduje się w niezmienionym polu  $F$ ;  $k'N$  kulek — wewnątrz obszarów  $S'$  w polu, którego przestrzennie-przeciętna wartość natężenia wynosi:

$$\overline{F'} = F + \overline{H'} = F (1 + \overline{q'}); \quad (7)$$

wreszcie niechaj  $k''N$  kulek znajduje się w obu obszarach  $S''$  w polu o przeciętnym natężeniu:

$$\overline{F''} = F + \overline{H''} = F (1 + \overline{q''}). \quad (7a)$$

We wzorach tych  $\overline{H'}$  i  $\overline{H''}$  oznaczają przeciętne wartości natężenia pól dodatkowych, pochodzących albo od drugiej kulki zespołu, albo od obrazu elektrycznego w płycie. Jeśli, co zakładamy, wszystkie kulki są jednakowe, to odpowiednio ich przeciętne momenty są:

$$p = \frac{\epsilon_1 - \epsilon_2}{\epsilon_1 + 2\epsilon_2} \gamma^3 F, \quad \overline{p'} = p (1 + \overline{q'}), \quad \overline{p''} = p (1 + \overline{q''}). \quad (8)$$

Stąd przeciętna wartość polaryzacji:

$$\overline{P} = \left[ k + (1 + \overline{q'}) k' + (1 + \overline{q''}) k'' \right] pn,$$

a wobec  $k + k' + k'' = 1$ , oraz  $P = n p$ , mamy:

$$\overline{P} = (1 + k' \overline{q'} + k'' \overline{q''}) P.$$

Stosując tę wartość przy obliczeniu  $\epsilon$ , otrzymamy zamiast (4):

$$\frac{\epsilon - \epsilon_2}{\epsilon + 2\epsilon_2} (1 + k' \overline{q'} + k'' \overline{q''}) \frac{\epsilon_1 - \epsilon_2}{\epsilon + 2\epsilon_2} \delta. \quad (9)$$

Obliczenie  $k'$  i  $k''$ . Przypuśćmy, że nasz układ (np. emulsja) powstaje przez wrzucanie kuleczek jednej po drugiej do danego ośrodka — przytem wszystkie położenia kulek są jednakowo możliwe — wówczas prawdopodobieństwo, że  $(N - 1)$ -sza kulka utworzy nowy zespół (dwójkowy) będzie:

$$P_N = \frac{(w-u)(N-N_z)}{I - Nu}, \quad (10)$$

gdzie  $N_z$  oznacza ilość kulek, tworzących zespoły,  $w$  i  $u$  oznaczają odpowiednio stosunek objętości kuli  $S'$  o promieniu  $= q r$  ( $q > 2$ ), oraz kuli o promieniu  $= 2 r$  do objętości  $V$  całego układu:  $w = \frac{4\pi q^3 r^3}{3V}$ ,  $u = \frac{32\pi r^3}{3V}$ .

Zważywszy, że  $\delta \ll I$ , można napisać:  $P_N \cong (w-u) N$ . Jeśli całkowitą ilość kulek powiększyć o  $dN$ , to ilość kulek tworzących zespoły wzrośnie o  $dN_z$  przyczem:  $dN_z = 2(w-u) N dN$ . Całkowanie tego równania pod warunkiem  $N_z = 0$  dla  $N = 0$  prowadzi do wzoru:  $N_z \cong N^2 (w-u) = N(q^3 - 8)\delta$ ; stąd zaś:

$$k' \cong (q^3 - 8)\delta^{-1}. \quad (11)$$

W celu obliczenia  $k''$  (jak również i  $\overline{\varphi''}$ ) pomijamy wpływ brzegów, zakładając, że kondensator ma bardzo krótką linię brzegów. Grubość obszaru  $S''$  wynosi  $\frac{I}{2}qr$ , natomiast grubość czynnej części tego obszaru,

t. j. tej, w której może się znaleźć środek kulki, wynosi  $\left(\frac{I}{2}q - I\right)r$ .

$k''$  wyraża się jako stosunek objętości czynnych obszarów  $S''$  obu płyt kondensatora do objętości, zawartej pomiędzy temi płytami. Zatem dla kondensatora z płytami o niewielkiej krzywiznie będzie:

$$k'' = (q - 2) \frac{r}{d}. \quad (12)$$

Obliczenie  $\overline{\varphi'}$  i  $\overline{\varphi''}$ . Ścisłe rozwiązanie tego zagadnienia, a w szczególności jego część elektrostatyczna, nastrocza duże trudności. Rozwiążemy je w przybliżeniu, traktując kulki dielektryczne jak indukowane elementarne dipole. Błąd, jaki przytem popełnimy, pochodzi będzie od kulek, które w zespołach niemal się stykają, (p. niżej), a tych oczywiście jest niezmiernie mało.

Moment elektryczny, jakiego nabywa każda z dwu kulek zespołu, wynosi:

$$p' = a(F + H'), \quad (13)$$

1) Dalszych wyrazów rozwinięcia  $k'$ , zawierających  $\delta^2$  i t. d., stosować nie będziemy. Byłoby to nieistotne wobec pominięcia zespołów kulek po trzy.

gdzie  $\alpha$  jest zdolnością polaryzacyjną dipola-kulki:

$$\alpha = \frac{\epsilon_1 - \epsilon_2}{\epsilon_1 + 2\epsilon_2} r^3, \quad (13a)$$

$F$  wyraża natężenie pola zewnętrznego (wzór 2), a  $H'$  jest to składowa w kierunku  $F$  natężenia pola, pochodzącego od drugiej kulki zespołu:

$$H' = \frac{p'}{l^3} (3 \cos^2 \theta - 1); \quad (13b)$$

$l$  oznacza tutaj odległość kulek, a  $\theta$  — kąt pomiędzy  $l$  i  $F$ . Ze wzorów (13) i (13b) wynika:

$$H' = \frac{\frac{\alpha}{l^3} (3 \cos^2 \theta - 1)}{1 - \frac{\alpha}{l^3} (3 \cos^2 \theta - 1)} F = \varphi' F. \quad (14)$$

Obliczenie  $\overline{\varphi'}$  wykonamy pod warunkiem, że ilość kulek  $N$  jest wielka i że wszystkie kierunki osi zespołów są jednakowo prawdopodobne. Wówczas mamy:

$$\overline{\varphi'} = \frac{I}{v} \int_{(v)} \varphi' dv; \quad (15)$$

całka rozciągnięta jest na kulę wydrążoną w środku o objętości  $v = \frac{4\pi}{3} (q^3 - 8) r^3$ . Bez wielkiej szkody dla dokładności górną granicę całkowania można przesunąć do  $\infty$ , gdyż poza sferą  $S'$  oddziaływanie kulek ma być znikomo małe. Korzystając ze wzoru (14), napiszemy:

$$\overline{\varphi'} = \frac{3\alpha}{2(q^3 - 8)r^3} \int_{2r}^{\infty} \frac{dl}{l^2} \int_0^{\pi} \frac{(3 \cos^2 \theta - 1) \sin \theta}{1 - \frac{\alpha}{l^3} (3 \cos^2 \theta - 1)} d\theta.$$

Rozwijając funkcję  $\frac{I}{1 - \frac{\alpha}{l^3} (3 \cos^2 \theta - 1)}$  w szereg i całkując, otrzymamy następujące rozwinięcie  $\overline{\varphi'}$ :

$$\overline{\varphi'} = \frac{I}{q^3 - 8} \left[ \frac{I}{10} \left( \frac{\alpha}{r^3} \right)^2 + \frac{I}{280} \left( \frac{\alpha}{r^3} \right)^3 + \frac{I}{1120} \left( \frac{\alpha}{r^3} \right)^4 + \dots \right]. \quad (16)$$

W celu obliczenia  $\overline{\varphi'}$  kładziemy we wzorze (14)  $\theta = 0$  i przy pomocy podobnego rachunku otrzymujemy:

$$\overline{\varphi'} = \frac{I}{q - 2} \left[ \frac{I}{4} \frac{\alpha}{r^3} + \frac{I}{40} \left( \frac{\alpha}{r^3} \right)^2 + \frac{I}{256} \left( \frac{\alpha}{r^3} \right)^3 + \frac{I}{1408} \left( \frac{\alpha}{r^3} \right)^4 + \dots \right]. \quad (17)$$

Zbierając wzory: (9), (11), (12), (13a), (16) i (17), otrzymujemy na stałą dielektryczną idealnego układu rozdrobnionego wyrażenie postaci następującej:

$$\frac{\epsilon_1 - \epsilon_2}{\epsilon_1 + 2\epsilon_2} \left( I + A\delta + B \frac{r}{d} \right) \frac{\epsilon_1 - \epsilon_2}{\epsilon_1 + 2\epsilon_2} \delta, \quad (18)$$

gdzie:

$$A = \frac{I}{10} \left( \frac{\epsilon_1 - \epsilon_2}{\epsilon_1 + 2\epsilon_2} \right)^2 + \frac{I}{280} \left( \frac{\epsilon_1 - \epsilon_2}{\epsilon_1 + 2\epsilon_2} \right)^3 + \frac{I}{1120} \left( \frac{\epsilon_1 - \epsilon_2}{\epsilon_1 + 2\epsilon_2} \right)^4 + \dots, \quad (18a)$$

$$B = \frac{I}{4} \cdot \frac{\epsilon_1 - \epsilon_2}{\epsilon_1 + 2\epsilon_2} + \frac{I}{40} \left( \frac{\epsilon_1 - \epsilon_2}{\epsilon_1 + 2\epsilon_2} \right)^2 + \frac{I}{256} \left( \frac{\epsilon_1 - \epsilon_2}{\epsilon_1 + 2\epsilon_2} \right)^3 + \frac{I}{1408} \left( \frac{\epsilon_1 - \epsilon_2}{\epsilon_1 + 2\epsilon_2} \right)^4 + \dots \quad (18b)$$

W doświadczeniu z emulsjami, czy też zawiesinami mamy najczęściej  $r \ll d$ . Wówczas wyraz  $B \frac{r}{d}$  pomijamy wobec  $A \delta$ . Jak widać ze wzorów (18) i (18a), wpływ wzajemny kulek na siebie powoduje zwiększenie stałej dielektrycznej, gdy  $\epsilon_1 > \epsilon_2$ , albo zmniejszenie, gdy  $\epsilon_1 < \epsilon_2$  (w obu tych przypadkach bowiem jest  $A > 0$ ). Zmiany te jednak są bardzo małe w porównaniu z odstępstwami od wzoru (4), jakie znalazłem dla emulsyj rtęci w waselinie (i in.). Tutaj widocznie występuje bardzo silny wpływ warstwek granicznych, zależny od wielkości rozwiniętej przez kuleczki powierzchni (p. § 4).<sup>1)</sup>

§ 4. Próba jakościowego wytłumaczenia zależności stałej dielektrycznej układu rozdrobnionego od stopnia rozdrobnienia.

Zarówno na drodze doświadczalnej (§ 2), jak i rachunkowej (§ 3) przekonał się, że zmienność stałej dielektrycznej układu rozdrobnionego wraz z wielkością kulek, oraz odstępstwa od wzoru Clausiusa-Mosottiego nie mogą być wytłumaczone oddziaływaniem wzajemnym kulek pomiędzy sobą i płytami kondensatora (a więc względami geometrycznymi). Pozostaje alternatywa druga (str. 140), którą należy interpretować w ten sposób, że cienkie warstewki obu ośrodków na granicy zetknięcia mają stałą dielektryczną zmienioną. Zmiana całkowita będzie tem większa, im ziarna będą drobniejsze.

Z wyników doświadczalnych można wnosić o grubości tych hypotetycznych warstwek granicznych. Weźmy np. emulsje rtęci w waselinie (rys. I) o najdrobniejszych ziarnach, gdzie średni promień najczęściej

<sup>1)</sup> Żeby wyprowadzenie wzoru (18) oprzeć na silniejszych podstawach doświadczalnych, sprawdziłem, jak dalece usprawiedliwionem było przy obliczaniu  $\overline{\varphi'}$  i  $\overline{\varphi''}$  zastępowanie kulek elementarnymi dipolami. W wyniku okazało się, że kulki w zespołach zachowują się jak elementarne indukowane dipole. Wyjątek stanowią tylko zespoły kulek stykających się, i to w niektórych szczególnych położeniach (p. bliż. A. Piekara: „Das dielektrische Verhalten disperser Systeme“, Koll. - ZS. (w druku).

występujących ziaren wynosi około  $1 \mu$ . Jeśli przesadnie zresztą przypuścimy, że warstewki graniczne w waselinie, przylegające do kulek rtęciowych, mają stałą dielektryczną zwiększoną do  $\infty$ , to otrzymamy, że grubość takiej warstewki musi wynosić około  $10^{-5}$  cm, czyli co najmniej 100 pokładów molekularnych.

Warstewki takie tworzą się po obu stronach powierzchni każdej kulki. Lecz, jak nietrudno widzieć, wywierają niejednakowy wpływ na polaryzację elektryczną całego układu. — Niech omawiana kulka dielektryczna znajduje się w jednorodnym polu elektrycznym o pierwotnym natężeniu  $E_0$ . Wypadkowe pole zewnętrzne w odległości  $R > r$  od środka kuli wyraża się wzorami: <sup>1)</sup>

$$E_R = \left( E_0 + 2 \frac{\phi}{R^3} \right) \cos \theta, \quad E_\theta = \left( -E_0 + \frac{\phi}{R^3} \right) \sin \theta. \quad (19)$$

Dla punktów wewnętrznych kuli pole, jak wiadomo, jest jednorodne i równoległe do  $E_0$ :

$$E' = \frac{3 \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + 2 \varepsilon_2} E_0. \quad (20)$$

Polaryzacja w kierunku  $E_0$  jest proporcjonalna do składowej  $E$  natężenia pola w tymże kierunku; zatem dla warstewek zewnętrznych, kładąc  $R \cong r$ , będziemy mieli:

$$E = E_R \cos \theta - E_\theta \sin \theta = E_0 \left[ 1 + \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + 2 \varepsilon_2} (3 \cos^2 \theta - 1) \right] \quad (19a)$$

Jeśli w układzie rozdrobnionym  $\varepsilon_1 \gg \varepsilon_2$  (np. emulsja wody w oleju), to naogół  $E' \ll E$ ; wobec tego tylko zewnętrzne warstewki graniczne wywierają główny wpływ na polaryzację układu. Natomiast gdy  $\varepsilon_1 \ll \varepsilon_2$  (np. emulsja oleju w wodzie), to  $E' \cong \frac{3}{2} E_0$ , zaś  $E \cong 0$  w okolicy biegunów kulki ( $\theta = 0^\circ$ ) i  $E \cong \frac{3}{2} E_0$  w okolicy koła równikowego ( $\theta = 90^\circ$ ).

W tym wypadku obie warstewki grają ważną rolę.

Poniżej wymienię trzy rodzaje procesów, które, jak sędzę, zwiększają tak znacznie polaryzację elektryczną warstewek granicznych.

I. Molekuła, przeniesiona z wnętrza jednej z faz emulsji na powierzchnię kulki, znajduje się już w innym elektrycznym polu wewnętrznym (molekularnym), aniżeli poprzednio. O ile przedtem działały na nią ze wszystkich stron spolaryzowane molekuly tego samego ciała, to teraz z jednej strony działają molekuly drugiej fazy. Przypuścimy, że  $\varepsilon_1 \gg \varepsilon_2$  i zwróćmy uwagę na warstewkę graniczną zewnętrzną względem

<sup>1)</sup> P. J. Frenkel: „Lehrbuch der Elektrodynamik“, J. Springer, 1928, tom 2, str. 432.



kulki. W warstewce tej, w okolicy biegunów kulki, momenty molekul są silnie zwiększone, natomiast w pobliżu koła równikowego — zmniejszone. W sumie moment całej warstewki jest zwiększony. Można się o tem przekonać przy pomocy rachunku (którego tu nie przytaczam), jeśli założymy, że molekuly obu faz zachowują się jak indukowane dipole, które leżą po obu stronach powierzchni kulki i indukują się parami (oczywiście uproszczony ten obraz jest daleki od rzeczywistych stosunków, pozwala nam tylko wyciągnąć wniosek co do znaku omawianego efektu).

2. Jeśli obie fazy emulsji są cieczami izotropowymi, ale ich molekuly nie posiadają symetrii kulistej, to mamy jeszcze jeden przypadek, w którym warstewki graniczne mogą wywrzeć wpływ na stałą dielektryczną emulsji. Niech molekuly posiadają np. symetrię wydłużonej elipsoidy. We wnętrzu cieczy, z powodu ruchu cieplnego, żaden kierunek nie jest uprzywilejowany. Natomiast w warstewkach granicznych molekuly ustawiają się swojemi dłuższymi osiami albo prostopadle, albo równoległe do powierzchni granicznej, zależnie od składu i właściwości chemicznych cieczy<sup>1)</sup>. Ażeby się zorientować, w jakim kierunku efekt ten wpłynie na polaryzację całego układu, obliczymy polaryzację warstewek monomolekularnych, przylegających z obu stron do powierzchni kulki. Rezultat, z powodu upraszczających założeń, jakie zrobimy, będzie miał charakter jakościowy.

Niech główne składowe tensora zdolności polaryzacyjnej molekuly, znajdującej się w zewnętrznej warstewce granicznej, są:  $\alpha_1$  i  $\alpha_2 = \alpha_3$ ; kierunek  $\alpha_1$  niech będzie prostopadły do powierzchni rozważanej kulki dielektrycznej. Każda molekula znajduje się w zewnętrznym polu, wyrażonym wzorami (19). Jeśli dla dalszego uproszczenia obrazu pominiemy wpływ pól molekularnych, to składowa w kierunku  $E_\theta$  momentu molekuly w warstwie granicznej będzie:

$$m = \alpha_1 E_R \cos \theta - \alpha_2 E_\theta \sin \theta.$$

Podstawiając na  $E_R$  i  $E_\theta$  wartości ze wzorów (19), w których kładziemy  $R = r$ , można obliczyć moment elektryczny warstewki granicznej jednomolekularnej. Wyraża się on jako całka  $\int_{(V)} n m dV$ , gdzie  $n$  oznacza

ilość molekul w jednostce objętości tej warstewki, a  $V$  — jej objętość. Stąd na średnią wartość polaryzacji takiej warstewki, otrzymujemy:

$$P' = \frac{n}{V} \int_{(V)} m dV = \frac{n}{2} \int_0^\pi (\alpha_1 E_R \cos \theta - \alpha_2 E_\theta \sin \theta) \sin \theta d\theta,$$

<sup>1)</sup> Por. H. Freundlich: „Kapillarchemie“, Akad. Verlagsgesellschaft, Lipsk, 1923, str. 430.

a po obliczeniu:

$$P' = \left[ a_0 + \frac{2}{3} \frac{\epsilon_1 - \epsilon_2}{\epsilon_1 + 2\epsilon_2} (a_1 - a_2) \right] n E_0,$$

gdzie  $a_0 = \frac{a_1 + 2a_2}{3}$  oznacza średnią zdolność polaryzacyjną molekuł, znajdujących się we wnętrzu cieczy. Widzimy stąd, że np. przy  $a_1 > a_2$  warstwa graniczna zewnętrzna ma polaryzację zwiększoną, jeśli  $\epsilon_1 > \epsilon_2$ , albo zmniejszoną, jeśli  $\epsilon_1 < \epsilon_2$ . Dla warstwek granicznych wewnętrznych, ze względu na jednorodne pole (20), panujące wewnątrz kuli, otrzymuje się polaryzację niezmienną:  $P' = a_0 n E'$ . W tym procesie zatem główną rolę odgrywają tylko warstewki zewnętrzne.

W rzeczywistości wyżej opisane zjawisko idzie zawsze w parze z procesem, opisanym pod 1., który dla tego kształtu molekuł występuje w daleko silniejszej formie, aniżeli dla molekuł o symetrii kulistej. Procesy te nie ograniczają się tylko do jednej warstewki monomolekularnej, lecz tworzą „dyfuzyjną“ warstewkę graniczną, wyróżniającą się od reszty ośrodka zmienioną polaryzacją elektryczną.

3. Należy wreszcie zwrócić uwagę na to, że emulsje, jakie badałem (A. Piekara, I i II), miały przynajmniej jedną fazę złożoną z wielu składników (olej, wazelina są mieszaninami licznych ciał, głównie węglowodorów alifatycznych nasyconych). Poza tem w wielu wypadkach do jednej z faz dodawany był emulgator (oleinian potasu, lanolina). W tych warunkach występuje zjawisko adsorbcji, zarówno dodatniej, jak i ujemnej. Skutkiem tego np. z wnętrza fazy emulsji ubywają te składniki, które, nagromadzając się w warstewkach granicznych, zmniejszają napięcie powierzchniowe na granicy obu faz (prawo Gibbsa). Takie skupianie się składników mieszaniny nie może pozostać bez wpływu na stałą dielektryczną układu rozdrobnionego. Tembardziej, że grubość warstwek adsorbcyjnych często o wiele przewyższa grubość warstwek monomolekularnych.

#### Streszczenie wyników.

1. Sprawdzono, że wzór Clausiusa - Mosottiego (4), uogólniony dla dowolnych stałych dielektrycznych faz zewnętrznej i wewnętrznej, nie daje dobrej zgodności z doświadczeniem, zwłaszcza dla drobnoziarnistych emulsyj (rys. 1).

2. Ażeby przekonać się, czy zmienności stałej dielektrycznej układu rozdrobnionego wraz z wielkością kuleczek nie powodują wzajemne oddziaływania między ziarenkami fazy rozdrobnionej, wykonano pomiary momentów elektrycznych dwóch kulek, znajdujących się w jednorodnym polu elektrycznym i wzajemnie się indukujących. Okazało się, że wza-

jemne oddziaływania kuleczek zmieniają bardzo nieznacznie stałą dielektryczną układu, zmiany te jednak, będąc proporcjonalne do objętości kuleczek, nie zależą *explicite* od stopnia rozdrobnienia układu.

3. Obliczono stałą dielektryczną idealnego układu rozdrobnionego z uwzględnieniem wzajemnych oddziaływań kulek pomiędzy sobą i płytami kondensatora (wzór 18).

4. Zależność stałej dielektrycznej emulsyj od stopnia rozdrobnienia autor przypisuje wpływowi warstewek granicznych, występujących przy stykaniu się obu faz emulsji. Wpływ ten polega na następującem: 1) w warstewce granicznej molekuly znajdują się w innem wewnętrznem (molekularnem) polu elektrycznem, aniżeli we wnętrzu ciała, 2) jeśli molekuly nie mają symetrii kulistej, to w warstewce granicznej kierunki ich osi są prawidłowo ułożone, 3) w większości emulsyj ma miejsce na granicy obu faz adsorbacja rozpuszczonych substancyj, która, jak się zdaje, najwięcej wpływa na zmienność stałej dielektrycznej emulsyj wraz z wielkością ziaren.

*Pracownia Fizyczna Gimnazjum im. Sułkowskich w Rydzynie.*

Rękopis otrzymany dn. 9 lipca 1931.

---