

Arkadiusz Piekara.

## Stała dielektryczna emulsyj wodnych i alkoholowych.

*Die Dielektrizitätskonstante der Wasser- und Alkohol-Emulsionen.*

### Zusammenfassung.

§ 1. Meine früheren Untersuchungen über die  $DK$  der Emulsionen, deren disperse Phase eine hohe  $DK$  und geschlossene Phase eine niedrige  $DK$  besitzen, zeigen darauf, dass die  $DK$  solcher Emulsionen zugleich mit dem sinkenden Durchmesser der Kügelchen wächst; weiter, dass die Lorenz-Lorentz'sche Formel, die für homogene Mischungen (und nur für die von dipolfreien Flüssigkeiten<sup>1)</sup>) gilt, viel kleinere  $\epsilon$ -Werte, als die gemessenen, liefert<sup>2)</sup>. Herr K. Lichtecker berechnete versuchsweise die  $DK$  dieser Emulsionen nach seiner „log. Mischungsregel“, die  $\epsilon$ -Werte aber fielen dabei überhaupt viel grösser aus<sup>3)</sup>. Eine viel bessere Übereinstimmung liefert die erweiterte Clausius-Mosotti'sche Formel<sup>4)</sup>. Den Vergleich der berechneten und gemessenen  $\Delta\epsilon$ -Werte für die Emulsionen von Alkohol-Wasser-Gemisch in Paraffinöl gibt die Fig. 1 an ( $\Delta\epsilon$  bezeichnet hier die Differenz zwischen der  $DK$  der Emulsion ( $\epsilon$ ) und der des reinen Mediums ( $\epsilon_0$ )). Die Tatsache, dass die Linien  $A$ ,  $B$  und  $C$  nach unten etwas gebrochen sind, wurde von mir so gedeutet, dass der sog. „Dipoleffekt“, auch „Orientierungseffekt“ genannt, die  $DK$  der Emulsion vermindert. Er sollte darauf beruhen, dass die geladenen Kügelchen die benachbarten Flüssigkeitsdipole orientieren und — zu einem gewissen Grade — unbeweglich machen. Diese Anschauung schien die Untersuchungen von R. Keller<sup>5)</sup>, der für die  $DK$  der Goldhydrosole einen überraschend kleinen Wert erhielt, zu unterstützen. Die Messungen jedoch, welche ich seinerzeit für Gold- und Quecksilbersole durchgeführt habe<sup>6)</sup>, verneinen die Keller'schen Ergebnisse: die beobachtete Erniedrigung der  $DK$  überschreitet kaum die Messfehlergrenzen. Dieses Resultat ist unlängst von R. Fricke und L. Havestadt<sup>7)</sup> bestätigt worden. Das Ziel der vorliegenden

<sup>1)</sup> S. entsprechende Anm. im polnischen Texte.

<sup>2)</sup> <sup>3)</sup> <sup>4)</sup> <sup>5)</sup> <sup>6)</sup> <sup>7)</sup> Ibidem.

Arbeit ist zu prüfen, inwieweit dieser Effekt in Wasser- und Alkohol-emulsionen auftritt, und ausserdem, ob für diese Emulsionen die Abhängigkeit der  $DK$  von der Kugelchengrösse existiert. Mit anderen Worten: es handelt sich um die Abweichungen von der Clausius-Mosottischen Formel.

§ 2. Der Messkondensator ist in der Fig. 2 dargestellt. Im Gefäss  $A$  befindet sich die untersuchte Emulsion, im Gefäss  $B$  das reine Dispersionsmedium. Hier befindet sich der versilberte Plattenkondensator  $e_1 e_2$ . Der ganze Apparat wurde in ein Ölbad eingetaucht. Um die nicht ausgeglichenen Temperaturdifferenzen der beiden Flüssigkeiten in  $A$  und  $B$  messen zu können, wurde ein Thermoelement angewandt, dessen Lötstellen an die Wände der Gefässe  $A$  und  $B$  mit dem Wood'schen Metall angeklebt und von aussen durch zwei leere Glasskugelchen geschützt wurden. Diese Temperaturdifferenzen überschreiten zwar nicht  $0,05^\circ$ , trotzdem wurde bei der Berechnung von  $\Delta\epsilon$  eine Korrektur eingeführt. Indem man die Flüssigkeit aus dem Gefäss  $B$  entfernte und die aus dem Gefäss  $A$  einführte, konnte man die Kapazitätsänderung  $\Delta C$  messen und nach der Formel (1)  $\Delta\epsilon$  berechnen. Diese Werte wurden mit den nach der erweiterten Clausius-Mosottischen Formel (2) (auch Wienersche Formel genannt) berechneten verglichen.

§ 3. Die für zwei Emulsionen von Gummigutta in Wasser (redestilliert aus der  $KMnO_4$ -Lösung) gewonnenen Ergebnisse gibt die Tabelle auf der Seite 160 an ( $\Delta\epsilon$  zmierz. =  $\Delta\epsilon$  gemessen,  $\Delta\epsilon$  obl. =  $\Delta\epsilon$  berechnet nach der Clausius-Mosottischen Formel). Der Kugelchendurchmesser überschreitet nicht  $0,7\mu$ . Die gemessenen  $\Delta\epsilon$ -Werte sind kleiner als die berechneten, weil hier eine bedeutende Leitfähigkeit der Emulsion im Spiele ist. Um diese zu beseitigen, habe ich die Messungen für Emulsionen von einem Benzol-Chloroform-Gemisch (spez. Gewicht 1,025) in Wasser ausgeführt. Zum Benzol wurden 3 Proz. Cholesterin als Emulgator zugefügt (andere Emulgatoren, wie Kaliumoleat, Saponin, Albumin u. a., konnten nicht angewendet werden, weil sie eine Leitfähigkeitvergrößerung und Schäumen verursachen). Der Kugelchendurchmesser war zwischen  $1\mu$  und  $3\mu$  enthalten. Die Ergebnisse stellt die Tabelle auf der Seite 161 dar. Diese Ergebnisse zeigen nicht auf das Vorkommen des Orientierungseffektes hin. Weil aber die Messfehler hier sehr gross (ca.  $\pm 0,08$ ) waren, wendete ich mich zu Alkohol-emulsionen.

Zu diesem Zwecke wurden die Messungen für zwei Serien von Emulsionen von Paraffinöl in einem Alkohol-Wasser-Gemisch vorgenommen. Die Emulsionen der ersten Serie unterschieden sich von den der zweiten dadurch, dass der benutzte (absolute) Alkohol eine Beimengung von 1 Proz. Kolophonium hatte. Die beiden Phasen der Emulsionen hat-

ten dasselbe spez. Gew. = 0,850. Die Messresultate stellen die Fig. 3 für die erste und Fig. 4 sowie die Tabelle auf der Seite 162 für die zweite Emulsionsserie dar. Im ersten Falle beträgt der Messfehler  $\pm 0,04$ , im zweiten  $\pm 0,02$ . Aus diesen Ergebnissen kann man folgende Schlüsse ziehen: 1. Die Abweichungen von der Clausius-Mosottischen Formel sind hier verhältnismässig viel kleiner, als im Falle der Emulsionen in Medien von niedriger  $DK$ ; 2. die Erniedrigung der  $DK$ , als eine Folge des Dipoleffektes, tritt hier nicht deutlich hervor; 3. die Abhängigkeit der  $DK$  von der Kugelchengrösse ist kaum ersichtlich.

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

Eingegangen am 6. Oktober 1931.

§ 1. Dawniejsze moje pomiary stałej dielektrycznej dotyczyły emulsyj cieczy o dużej stałej dielektrycznej (mieszanina wody i alkoholu, woda, rtęć) w ośrodkach o małej stałej dielektrycznej (olej, waseлина). Dla wszystkich emulsyj tego typu znalazłem wyraźną zależność stałej dielektrycznej od wielkości kuleczek: im kuleczki mniejsze, tem stała dielektryczna większa. Wyniki pomiarów porównałem z danymi, obliczonymi na podstawie wzoru Lorenza-Lorentza. Wzór ten, jak wynika ze sposobu wyprowadzenia, stosuje się do mieszanin jednorodnych i istotnie daje dobrą zgodność z doświadczeniem dla mieszanin cieczy niedipolowych<sup>1)</sup>. Jednak dla mieszanin niejednorodnych, jakimi są emulsje, wzór ten daje wartości o wiele mniejsze od doświadczalnych<sup>2)</sup>. P. K. Lichtenecker próbował zastosować swoją „regulę logarytmiczną“, jednak wartości, obliczone na podstawie jego wzoru, są naogół za duże<sup>3)</sup>. Najlepszą stosunkowo zgodność daje uogólniony wzór Clausiusa-Mosottiego, który jednak dla emulsyj rtęci w waselinie daje wartości trochę mniejsze od doświadczalnych<sup>4)</sup>. Natomiast dla emulsyj mieszaniny alkoholu i wody w oleju parafinowym (p. przyp.<sup>2)</sup> zdarzają się odstępstwa w obu kierunkach, jak to przedstawia rys. 1.  $\Delta \epsilon$  oznacza tutaj różnicę pomiędzy stałymi dielektrycznymi emulsji ( $\epsilon$ ) i czystego ośrodka ( $\epsilon_2$ ). Granice, w jakich znajdują się średnice ziaren, podane są przy wykresie. Jak widać z wykresu, występuje tu silna zależność stałej dielektrycznej od stopnia

<sup>1)</sup> Por. J. Roliński, Phys. ZS. 29, 658, 1928; St. Rosental, Bull. de l'Ac. Polonaise des Sc., Série A, 337, 1928.

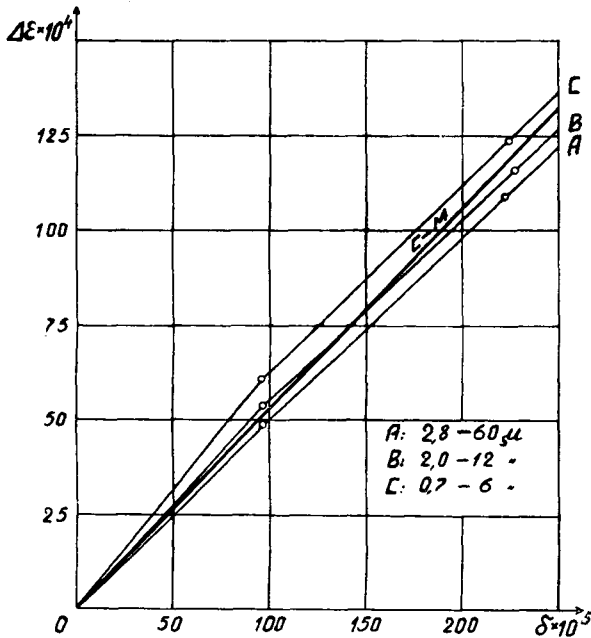
<sup>2)</sup> A. Piekara, Sprawozd. i Prace Pols. Tow. Fiz. III, 313 i 337, 1928.

<sup>3)</sup> Por. A. Piekara, Koll.-ZS. 49, 99 (przyp. 6)) 1929.

<sup>4)</sup> A. Piekara, Acta Phys. Pol. I, 135, 1932.

rozdrobienia, z czego żadna teoria nie zdaje sprawy. Próbę wytłumaczenia tego zjawiska podjął autor w pracy cytowanej w przyp. 4) na str. poprzedniej.

Na rys. 1 widoczne są załamania linii A, B i C, tak, że niektóre punkty pomiarów leżą pod linią teoretyczną C-M (nie występuje to dla emulsyj w waselinie). Fakt ten tłumaczył sobie autor t. zw. efektem dipolowym, który polegałby na tem, że naładowane ziarenka emulsji skierowują i, do pewnego stopnia, unieruchamiają dipole otaczającej cieczy. Pogląd ten zdawały się popierać badania R. Kellera<sup>1)</sup> nad stałą dielektryczną roztworów koloidalnych złota, gdzie efekty dipolowe dochodziły rzekomo do ogromnych wartości. Jednak pomiary, jakie przeprowadziłem dla hydrosoli złota irtęci<sup>2)</sup>, zaprzeczyły wynikom Kellera:



Rys. 1.

zauważone obniżenie stałej dielektrycznej nie wychodzi prawie z poza granic błędów doświadczalnych. Wyniki te zostały niedawno potwierdzone przez R. Frickego i L. Havestadta<sup>3)</sup>. Z jednej więc strony należało się spodziewać, że efekt dipolowy, zaznaczający się tak wyraźnie w emulsjach olejowych, wystąpi daleko silniej w emulsjach wodnych. Z drugiej zaś strony przemawia przeciwko temu brak wyraźnego obniżenia stałej dielektrycznej w roztworach koloidalnych. Dla rozstrzygnięcia tej sprawy przeprowadziłem pomiary obecne. Po-

1) R. Keller, Koll.-ZS. 29, 193, 1921.

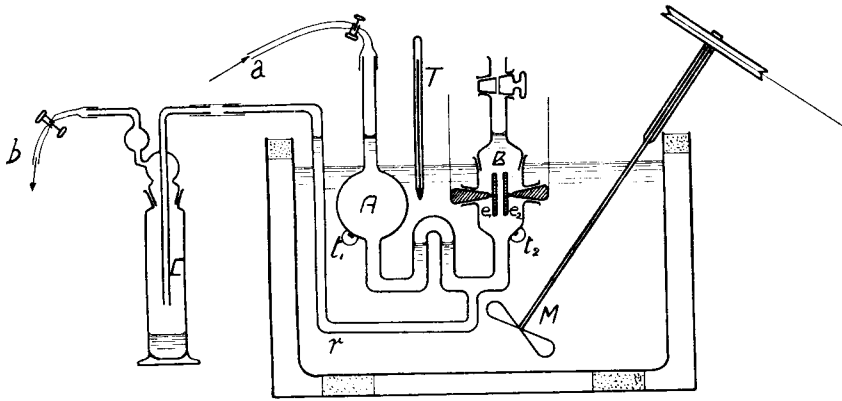
2) A. Piekara, Sprawozd. i Prace Pols. Tow. Fiz. IV, 267, 1929; Koll.-ZS. 52, 179, 1930. — *Sprostowanie*: Największy efekt dipolowy, jaki otrzymałem dla emulsji Nr. 2 rtęci w glicerynie ( $0,13 \pm 0,05$ ), okazał się wątpliwym. Obliczałem bowiem  $\Delta\epsilon$  ze wzoru empirycznego, słusznego dla emulsyj rtęci w waselinie:  $\Delta\epsilon = 4\epsilon_2\delta$ . Jeśli je obliczyć ze wzoru Clausiusa-Mosottiego ( $\epsilon_1 = \infty$ ,  $\delta \ll 1$ ):  $\Delta\epsilon = 3\epsilon_2\delta$ , to otrzymamy:  $\Delta\epsilon_{obl.} = 0,47$ ; a że  $\Delta\epsilon_{zmiern.} = 0,50 \pm 0,05$ , efektu dipolowego nie znajdujemy.

3) R. Fricke i L. Havestadt, ZS. f. anorg. Chem. 196, 120, 1931.

miary wykazały (p. niżej) brak danych, wskazujących na występowanie efektu dipolowego. Nie negując bynajmniej istnienia tego efektu (w granicach błędu doświadczalnego), należy sądzić, że jego wartość jest niezwykle mała.

Innym celem tej pracy było przekonać się, czy stała dielektryczna emulsyj w ośrodkach o dużej stałej dielektrycznej zależna jest od stopnia rozdrobnienia, oraz czy dane doświadczalne zgodne są ze wzorem *Clausiusa - Mosottiego*.

§ 2. Do pomiarów stałej dielektrycznej używałem tej samej metody rezonancyjnej, co i w pracach poprzednich (l. c.). Zmianę stanowi kondensator mierniczy, którego wygląd przedstawia rys. 2. Badana emulsja znajduje się w naczyniu *A*, czysty ośrodek — w naczyniu *B*. Tu znajduje się właściwy kondensator  $e_1 e_2$ , którego części metalowe pokryte były chemicznie czystym srebrem. Przyrząd cały dla zapewnienia jednokowych temperatur obu cieczy, zanurzony był w kąpeli olejnej, zaopatrzonej w mieszadło motorowe *M*. Niewyrównane różnice temperatur



Rys. 2.

(naogół nieprzekraczające  $0,05^{\circ}$ ) mierzone były przy pomocy termoelementu, którego spojenia  $t_1$  i  $t_2$  umocowane były na ściankach naczyń *A* i *B* przy pomocy stopu *W o d a* i ochronione z zewnątrz przyklejeniami pustymi banieczkami szklanymi. Przy obliczaniu  $\Delta \epsilon$  uwzględniana była odpowiednia poprawka na różnicę temperatur. Zmiana cieczy polegała na usunięciu czystego ośrodka z naczynia *B* do płóczki *C* i na wprowadzeniu na jego miejsce emulsji z naczynia *A*. Jeśli zmianę pojemności kondensatora, jaka przytem nastąpi, oznaczymy przez  $\Delta C$ , to:

$$\Delta \epsilon = \frac{\Delta C}{C_0}, \quad (1)$$

gdzie  $C_0$  jest t. zw. pojemnością „użyteczną“ kondensatora. Wyznacza się ją przez wycechowanie kondensatora cieczą o wiadomej stałej dielektrycznej; do tego celu używałem benzolu, alkoholu absolutnego i starannie oczyszczonej wody. Błąd na  $\Delta\epsilon$  zależał od rodzaju emulsji (przewodnictwo) a zresztą również od wprawy przy przelewaniu cieczy. Np. dla pierwszej serii emulsyj alkoholowych wynosił  $\pm 0,04$ , natomiast dla serii drugiej  $\pm 0,02$ .

Zmierzone  $\Delta\epsilon$  porównywane były z wartościami  $\Delta\epsilon$ , obliczonymi na podstawie wzoru Clausiusa - Mossottiego (uogólnionego dla dowolnych  $\epsilon_1$  i  $\epsilon_2$ ), zwanego także wzorem Wienera:

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

§ 3. Z emulsyj wodnych poddałem pomiarom emulsje gumigutty w wodzie (redestyłowanej z roztworu nadmanganianu potasu). Średnica ziaren nie przekraczała  $0,7\mu$ . Stężenie objętościowe  $\delta$  wyznaczano przez ważenie wysuszonej emulsji<sup>1)</sup>. Pomiaru  $\Delta\epsilon$  wykonywane były w temperaturze  $21,0^\circ$ . Oto wyniki:

$\delta$	$\Delta\epsilon$ zmierz.	$\Delta\epsilon$ obl. <sup>2)</sup>
0,00039	-0,05	-0,045
0,00083	-0,16	-0,096

Widzimy, że  $\Delta\epsilon$  zmierzone są mniejsze od obliczonych na podstawie wzoru Clausiusa - Mossottiego<sup>3)</sup>. Tego zmniejszenia jednak nie można uważać za efekt dipolowy, gdyż wchodzi tu w grę duże przewodnictwo cieczy, zaznaczające się silnym spłaszczeniem krzywej rezonansu. Że istotnie tak jest, pouczają nas pomiary, wykonane dla innych emulsyj wodnych, których przewodnictwo nie jest większe, aniżeli przewodnictwo czystej wody. Są to emulsje mieszaniny benzolu i chloroformu w wodzie.

1) Gęstość substancji tworzącej ziarna wynosi według J. Perrina („Les Atomes“) 1,194- 1,195.

2) Do obliczeń używałem następujących danych: stała dielektryczna wody w  $t=18^\circ$   $\epsilon_2=81,1$  (Tabl. Landolta), jej współczynnik termiczny  $\alpha=0,0045$ , stała diel. gumigutty  $\epsilon_1=ca. 2$  (wartość ta bardzo nieznacznie wpływa na rezultat obliczeń).

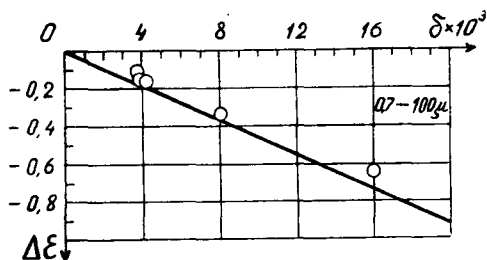
3) Dodam, że wartości  $\Delta\epsilon$ , obliczone na podstawie wzoru Lorenza - Lorentza (t. j. jakgdyby rozproszenie gumigutty w wodzie było molekularne), są przeszło dziesięć razy mniejsze (uwzględniając znak —) od wartości zmierzonych.

Fazą rozproszoną tych emulsyj była mieszanina benzolu (z dodatkiem 3% cholesteryny, jako emulgatora <sup>1)</sup> i chloroformu o ciężarze właściwym 1,025 (w temp. 22°). Stała dielektryczna tej mieszaniny wynosiła 2,78 (w temp. 21°). Sporządzane były przez wstrząsanie; wielkość ziaren wahała się od 1 $\mu$  do 3 $\mu$ . Pomiaru dały następujące wyniki:

$t$	$\delta$	$\Delta\epsilon$ zmierz.	$\Delta\epsilon$ obl.
24,0°	0,0034	- 0,28	- 0,38
24,2°	0,0034	- 0,38	- 0,38
21,8°	0,0031	- 0,25	- 0,35

Tutaj wartości zmierzone są większe od obliczonych na podstawie wzoru Clausiusa - Mossottiego. Jednak błędy doświadczalne dla tych emulsyj są tak wielkie (około  $\pm 0,08$ ), że zaniechałem tych pomiarów i zwróciłem się do emulsyj alkoholowych. W każdym bądź razie już i te pomiary wskazują na nieobecność efektu dipolowego.

Do pomiarów z emulsjami alkoholowymi sporządziłem dwie serie emulsyj. W serii pierwszej fazą rozproszoną jest olej parafinowy (cięż. wł. = 0,850, stała diel.  $\epsilon_1 = 2,13$ ), fazą zewnętrzną — mieszanina 1%-go roztworu kalafonji w alkoholu absolutnym i wody w takim stosunku, że cięż. wł. mieszaniny równy jest cięż. wł. oleju parafinowego. Zapobiega to opadaniu ziaren emulsji, skutkiem czego nawet emulsje o wielkich ziarnach są dostatecznie trwałe. Stała diel. fazy zewnętrznej wynosi  $\epsilon_2 = 33,45$  w temp. 22,3°. Pomiary wykonywane były w temperaturze około 22°. Wielkość ziaren zawierała się w granicach 0,7 $\mu$ —100 $\mu$ . Wyniki pomiarów  $\Delta\epsilon$  przedstawia rys. 3. Linja prosta odpowiada wartościom, obliczonym na podstawie wzoru Clausiusa - Mossottiego.



Rys. 3.

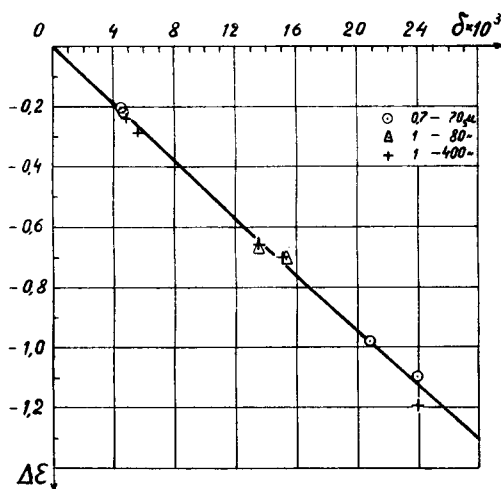
Błąd doświadczalny na  $\Delta\epsilon$  zawiera się w kółku, otaczającym każdy punkt pomiaru. Widzimy, że  $\Delta\epsilon$  zmierzone są nieco większe od obliczonych, jak dla emulsyj poprzednich.

Najdokładniejsze pomiary przeprowadziłem z drugą serją emulsyj alkoholowych. Ażeby uniknąć możliwego wpływu kalafonji na wielkość  $\Delta\epsilon$ , sporządziłem emulsje oleju parafinowego w czystej miesza-

<sup>1)</sup> Innych emulgatorów, jak: saponiny, oleinianu potasu, albuminy i in. stosować tu nie mogłem, ze względu na znaczne przewodnictwo elektryczne roztworów wodnych tych ciał, oraz ze względu na tworzenie się piany.

nie alkoholu (abs., chem. cz.) i wody (redestyłowanej j. w.). Gęstości obu faz były równe. Stała diel. fazy zewnętrznej  $\epsilon_2 = 34,76$  w temp.  $15,0^{\circ}$ . Przewodnictwo elektryczne emulsji niczem się nie różniło od przewodnictwa fazy zewnętrznej. Dla znalezienia ewentualnego wpływu wielkości ziaren na stałą dielektryczną emulsji, sporządziłem 5 emulsyj gruboziarnistych ( $1\mu - 400\mu$ ) przez kilkuminutowe lekkie wstrząsanie, oraz 4 emulsje drobnoziarniste ( $0,7\mu - 70\mu$ ) przez silne wstrząsanie kilkogodzinne. Pozatem 2 emulsje miały średnice ziaren zawarte w granicach  $1\mu - 80\mu$ . Wszystkie pomiary wykonywane były w temperaturach, różniących się od  $15,0^{\circ}$  niewiele, jak o  $0,05^{\circ}$ . Wyniki przedstawia rys. 4 i następująca tablica:

$\delta$	$\Delta\epsilon$ zmierz.	$\Delta\epsilon$ obl.	Średnica ziaren
0,00453	-0,20	-0,21	0,7-70 $\mu$
0,00463	-0,22	-0,22	„
0,02083	-0,98	-0,98	„
0,02396	-1,10	-1,13	„
0,01349	-0,67	-0,64	1-80 $\mu$
0,01528	-0,70	-0,72	„
0,00480	-0,24	-0,23	1-400 $\mu$
0,00553	-0,29	-0,26	„
0,01349	-0,66	-0,64	„
0,01506	-0,70	-0,71	„
0,02396	-1,19	-1,13	„



Rys. 4.

Przedewszystkiem widzimy, że odstępstwa od wzoru Clausiusa-Mosottiego są tu stosunkowo daleko mniejsze, aniżeli dla emulsyj w ośrodkach o małej stałej dielektrycznej (por. rys. 1, oraz rys. 1 artykułu, cytowanego w przyp. 4) na str. 157). A więc nie widać działania spodziewanego efektu dipolowego. Również nie spostrzega się prawie zależności stałej dielektrycznej od wielkości ziaren. Na podstawie porównania wartości  $\Delta\epsilon$  zmierz. z  $\Delta\epsilon$  obl. (szczególnie dla emulsyj najbardziej stężonych) można za-



ledwie przypuszczać — i to z dużą dozą ostrożności — że stała dielektryczna tych emulsyj jest nieco większa, gdy ziarna są mniejsze (zależność podobna, jak dla emulsyj w ośrodkach o małej stałej dielektrycznej). Zatem procesy, powodujące zmienność stałej dielektrycznej wraz z wielkością kulek (procesy w warstewkach granicznych, adsorbacja), zmieniałyby stałą dielektryczną w kierunku przeciwnym, aniżeli efekt dipolowy. Być może dlatego otrzymałem tak dobrą zgodność ze wzorem Clausiusa-Mosottiego. Wprawdzie analogiczne stosunki mają miejsce w emulsjach olejowych i waselinowych, ale tam zależność stałej dielektrycznej od wielkości kuleczek występuje w niezwykle silnym stopniu.

Na zakończenie pragnę i tu jaknajserdeczniej podziękować Panu Dyrektorowi Tadeuszowi Łopuszańskiemu, który, otaczając nieustanną życzliwością tutejszą Pracownię, umożliwił mi pracę naukową.

*Pracownia Fizyczna Gimm. im. Sułkowskich w Rydzynie.*

Rękopis otrzymany dn. 6 października 1931.