

FRANCISZEK PRZYBYŁA

POLARYZOWALNOŚĆ CZĄSTEK ROZTWORU  
KOLOIDÓW ASOCJACYJNYCH

**Streszczenie:** Stwierdzono dla zakresu stężeń do 40% w temperaturach od 20°-60°C dla roztworów soli sodowych kwasów żółciowych i choleinowych liniową zależność kwadratu współczynnika załamania światła od stężenia wyrażonego w g/cm. Doświadczalnie znaleziony przebieg funkcji uzasadnia przyjęcie natężenia lokalnego pola jako równego natężeniu zewnętrznego pola przy przejściu fali elektromagnetycznej frekwencji optycznej przez roztwory koloidów asocjacyjnych. Wyprowadzono nowe wzory dla obliczenia refrakcji właściwej i polaryzowalności cząstek fazy zdyspergowanej w roztworze. Wartości  $\bar{\alpha}/M$  są niezależne od temperatury (+ 0,6%).

1.1. Wstęp

Wiele fizykalnych metod badania własności cząstek fazy zdyspergowanej zakłada znajomość refrakcji właściwej oraz polaryzowalności cząstek fazy zdyspergowanej. Na czołowym miejscu należy tu wymienić metody oparte na teorii Rayleigh'owskiego rozpraszania światła oraz sposób wyznaczania trwałych momentów dipolowych metodą refrakcji.

### 1.2. Definicja polaryzacji właściwej i refrakcji właściwej dla cieczy czystych

Polaryzację właściwą definiuje się za Clausiusem (1), Mossottim (2), Lorenzem (3) i Lorentzem (4) jako:

$$P = \frac{P}{E \cdot d \cdot \epsilon_0} = \frac{\bar{\alpha}_c}{3 \cdot M} \cdot \frac{N}{\epsilon_0}$$

$P$  - wartość wektora polaryzacji,

$E$  - wartość zewnętrznego pola,

$d$  - gęstość czystego składnika,

$\bar{\alpha}_c$  - średnia całkowita polaryzowalność cząstki,

$M$  - masa drobinowa cząstki,

$N$  - liczba Avogadry,

$\epsilon_0$  - stała dielektryczna próżni.

Zakłada się obliczenia w układzie MKSA.

Jeśli pominąć można polaryzację przestrzenną, polaryzowalność cząstki jest sumą polaryzowalności elektronowej  $\alpha_e$ , atomowej  $\alpha_a$  i orientacji  $\alpha_o$ .

Polaryzację właściwą można więc określić jako:

$$P = \frac{N}{3 \cdot M \cdot \epsilon_0} (\bar{\alpha}_e + \bar{\alpha}_a + \bar{\alpha}_o)$$

Przy przejściu fali elektromagnetycznej frekwencji światła widzialnego, nie może dojść do orientacji cząstek o trwałym momencie dipolowym ( $\bar{\alpha}_o = 0$ ), ani do zmian położenia równowagi atomów w drobinie ( $\bar{\alpha}_a = 0$ ), z czego wynika:

$$P_\infty = \frac{N}{3 \cdot M \cdot \epsilon_0} \cdot \bar{\alpha}_e = r$$

Wartość polaryzacji właściwej zmierzonej przy przejściu fali elektromagnetycznej frekwencji światła widzialnego lub wyższej zwykle się nazywać refrakcją właściwą, a więc:

$$r = p_{\infty} = \frac{P}{E \cdot d \cdot \epsilon_0} = \frac{N}{3 \cdot M \cdot \epsilon_0} \cdot \bar{\alpha}_e$$

Według Clausiusa - Mossottiego - Lorenz - Lorentza polaryzację właściwą można obliczyć dla czystych cieczy ze wzoru:

$$p = \frac{\frac{\epsilon}{\epsilon_0} - 1}{\frac{\epsilon}{\epsilon_0} + 2} \cdot \frac{1}{d}$$

$\epsilon$  - stała dielektryczna.

Zgodnie ze związkiem Maxwella  $\frac{\epsilon}{\epsilon_0} = n^2$  dla ciał nieferromagnetycznych.

$n$  - współczynnik załamania światła.

Refrakcję właściwą czystych cieczy można więc na podstawie pomiarów współczynnika załamania światła oraz gęstości obliczać ze wzoru:

$$r = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{d}$$

### 1.3. Refrakcja właściwa układów dwuskładnikowych

Zgodnie z definicją możemy refrakcje właściwe układu dwuskładnikowego  $r_{12}$ , ośrodka dyspersyjnego  $r_1$  oraz substancji zdyspergowanej  $r_2$  określić następująco:

$$r_{12} = \frac{P}{E \cdot d_{12} \cdot \epsilon_0} = \frac{N}{3 \cdot M_z \cdot \epsilon_0} \cdot \bar{\alpha}_{12}$$

Indeks "1" odnosi się do ośrodka dyspersyjnego,  
 Indeks "2" odnosi się do fazy zdyspergowanej,  
 Indeks "12" odnosi się do roztworu.

$\bar{M}_z$  - zastępcza masa drobinowa,

$\bar{\alpha}_{12}$  - średnia polaryzowalność cząstki roztworu,

$$r_2 = \frac{P}{E \cdot C_g \cdot \epsilon_0} = \frac{N}{3 \cdot \bar{M}_2 \cdot \epsilon_0} \cdot \bar{\alpha}_{12},$$

$C_g$  - stężenie w  $\text{kg/m}^3$ ,

$\bar{\alpha}_2$  - średnia polaryzowalność cząstek fazy zdyspergowanej (w roztworze),

$$r_1 = \frac{P}{E(d_{12} - C_g) \cdot \epsilon_0} = \frac{N}{3 \cdot \bar{M}_1 \cdot \epsilon_0} \cdot \bar{\alpha}_1,$$

$\bar{\alpha}_1$  - średnia polaryzowalność cząstek ośrodka dyspersyjnego (w roztworze).

Refrakcje właściwe składników nie powinny zależeć od stężenia ani od temperatury. Refrakcja właściwa roztworu winna składać się addycyjnie z refrakcji składników zgodnie z zależnością:

$$r_{12} = m_1^x \cdot r_1 + m_2^x \cdot r_2$$

$m^x$  - udział wagowy składnika.

2.1. Wyniki pomiarów współczynnika załamania światła wodnych roztworów dezoksyholanu sodu oraz soli sodowych kwasu stearyno-choleinowego i kwasu oleino-choleinowego

Współczynniki załamania światła mierzono przy pomocy refraktometru Abbego w zakresie stężeń  $10^{-5}$  do  $0,2 \text{ g/cm}^3$  ( $10^{-2}$  do  $200 \text{ kg/m}^3$ ). Zależność  $n_{12} = f(C_g)$  wyznaczono w temperaturach  $20^\circ$ ,  $30^\circ$ ,  $40^\circ$ ,  $50^\circ$  i  $60^\circ\text{C}$ . Stałą temperaturę utrzymywano przy pomocy ultratermostatu Höpplera ( $\pm 0,05^\circ$ ). Gęstość roztworów mierzono przy pomocy wagi Mohra w stałych temperaturach utrzymywanych ultratermostatem Höpplera.

Wyniki pomiarów przedstawiono na wykresach nr 1-3 w postaci izoterm  $n_{12}^2 = f(C_g)$ . Przebieg wszystkich izoterm można oddać ogólnym równaniem:

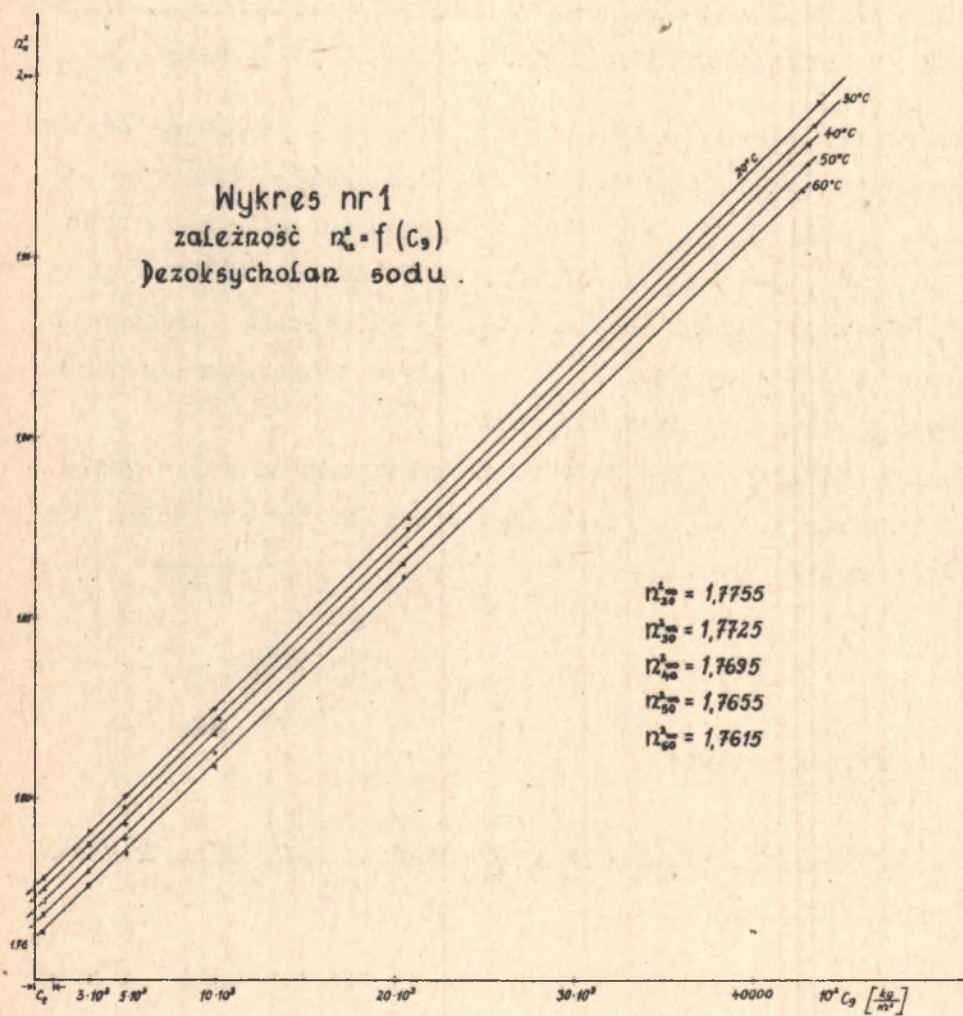
$$n_{12}^2 = A + B \cdot C_g \quad \text{przy } T = \text{const}$$

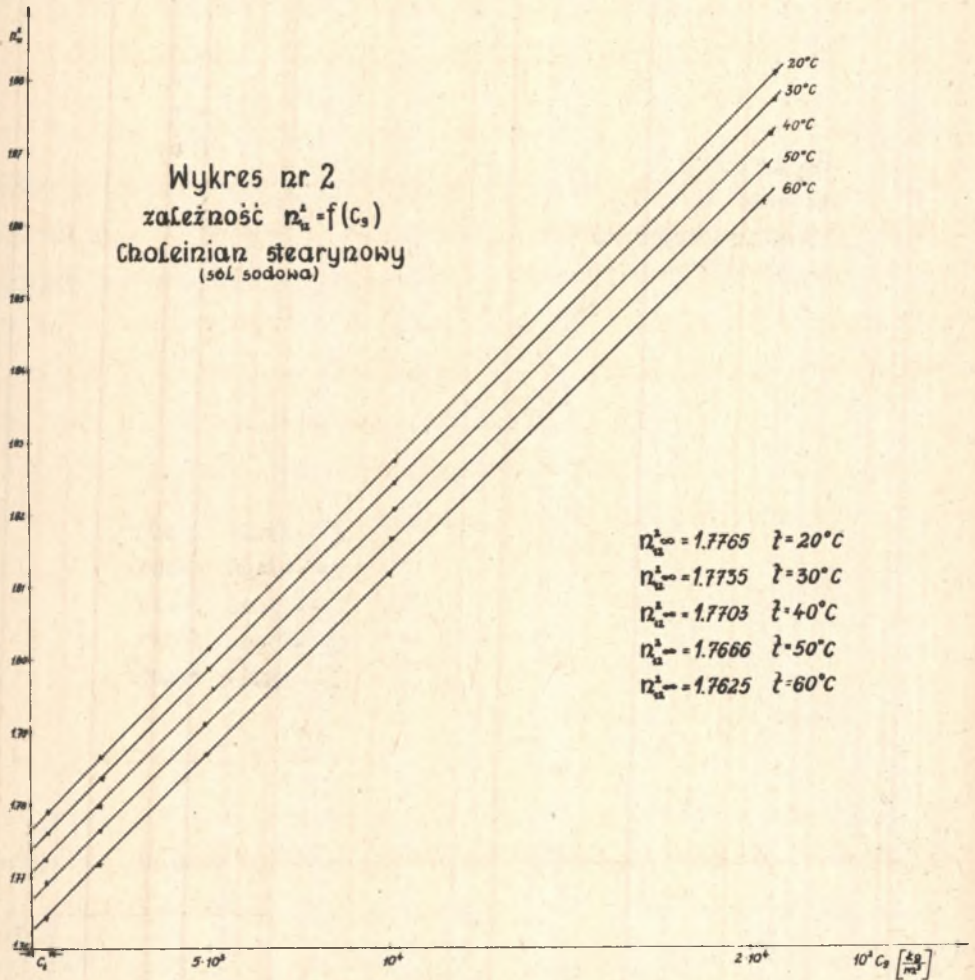
A i B - wartości stałe.

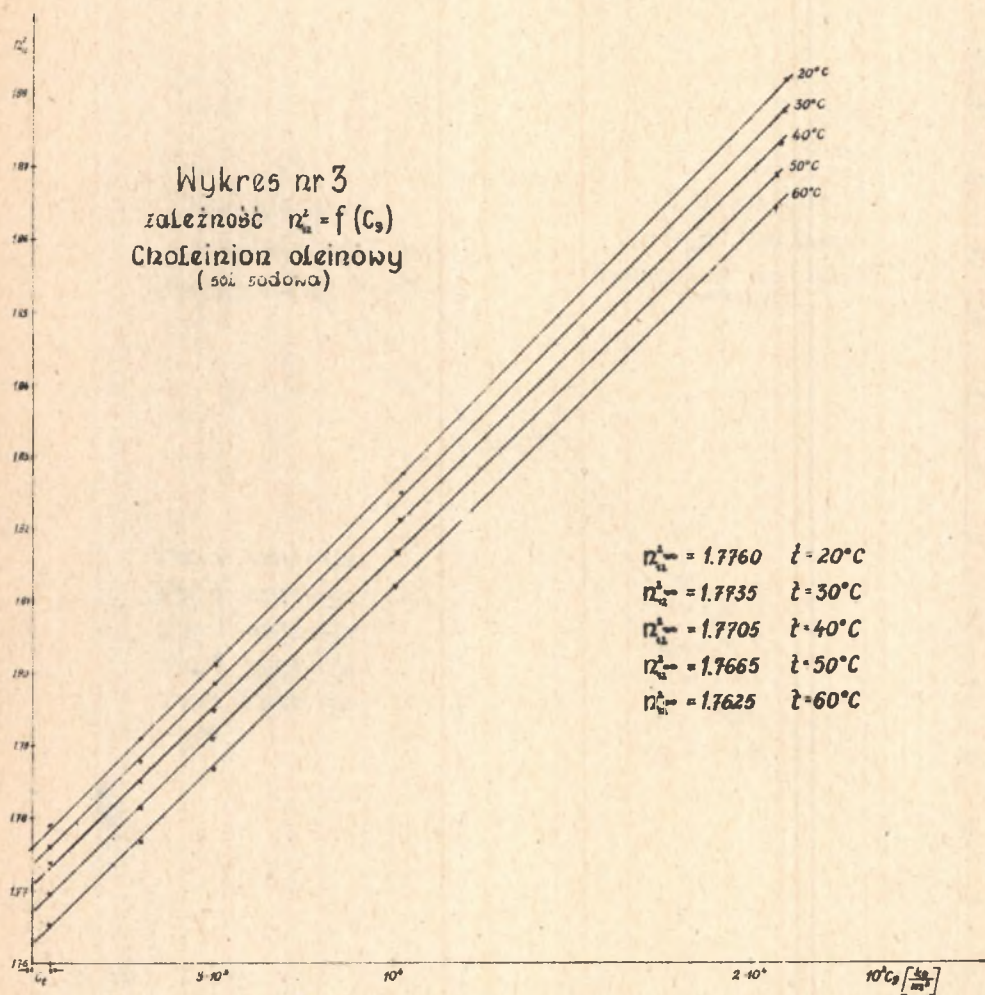
2.2. Stosowalność wzoru Lorenz-Lorentza do układów koloidów asocjacyjnych

Addytywność refrakcji właściwych składników roztworu oddana jest równaniem:

$$r_{12} = m_1^x \cdot r_1 + m_2^x \cdot r_2$$









Po wprowadzeniu do tego równania stężenia  $C_g$  wyrażonego w  $\text{kg/m}^3$  otrzymamy równanie:

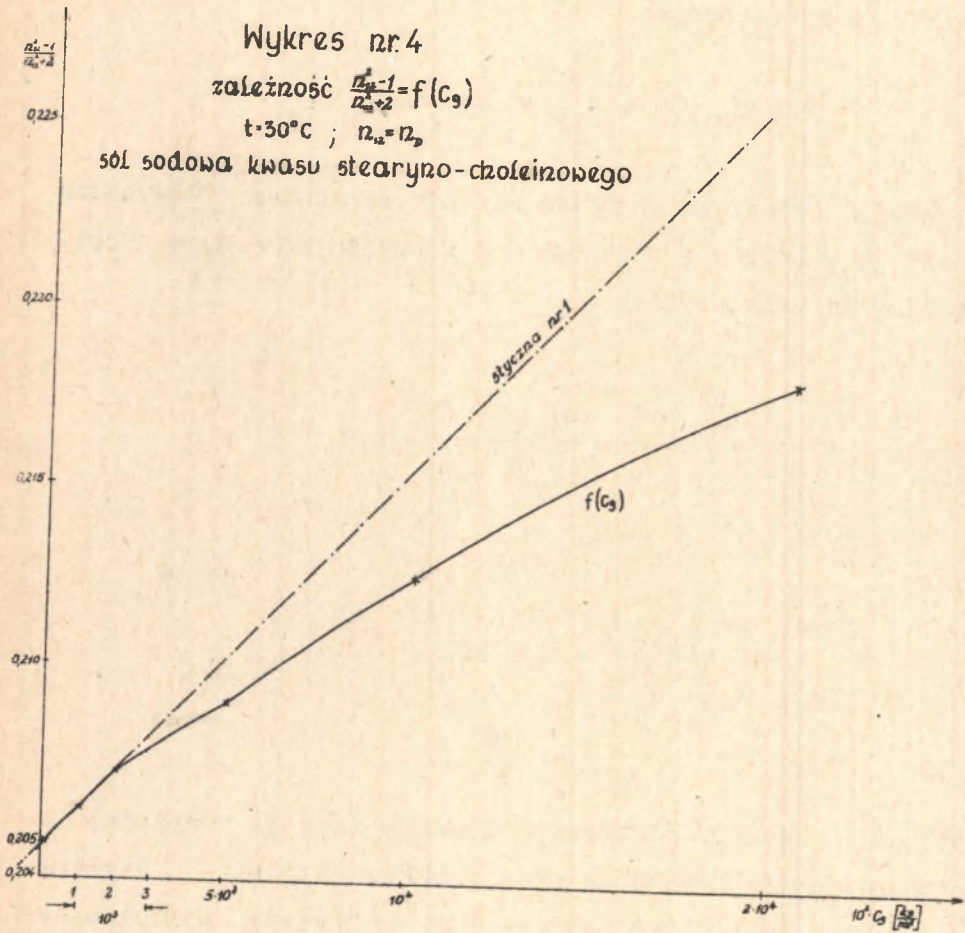
$$d_{12} \cdot r_{12} = d_{12} \cdot r_1 + (r_2 - r_1) \cdot C_g$$

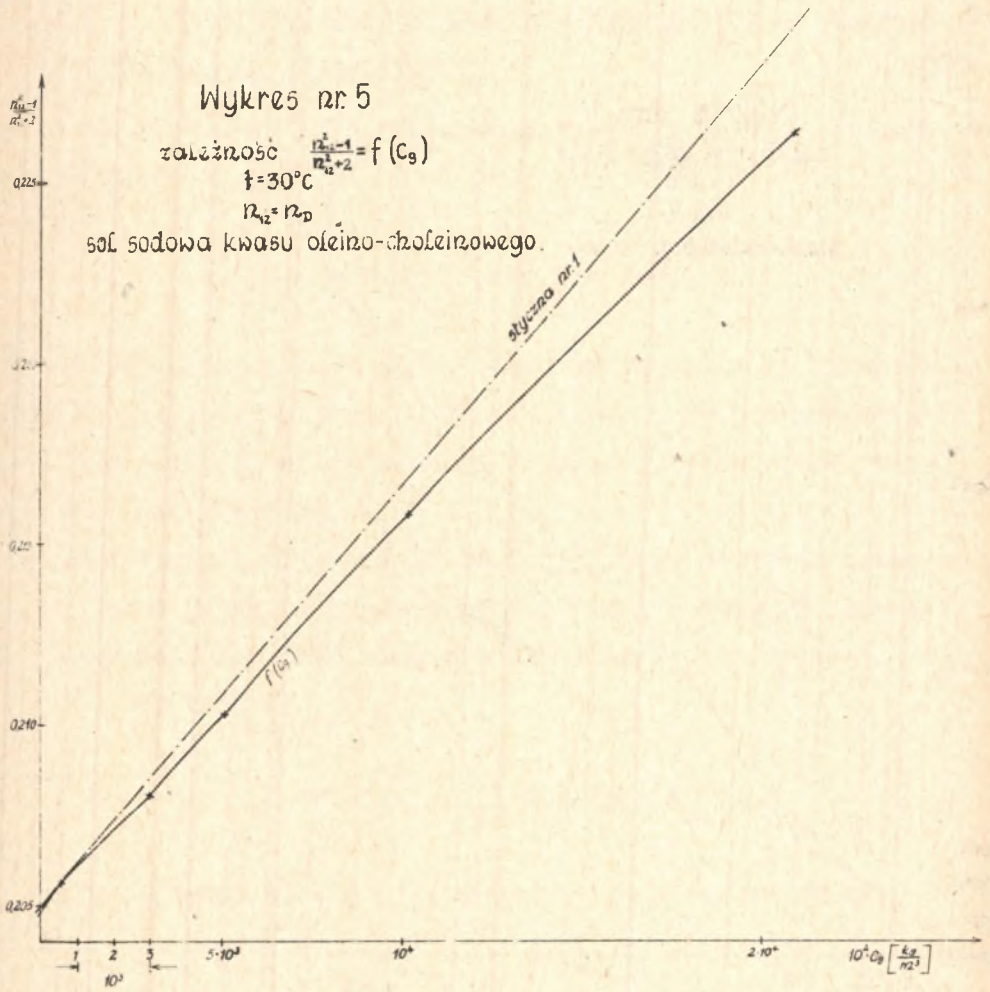
Wyrażając refrakcje właściwe zgodnie ze wzorem Clausiusa Mossottiego - Lorenz - Lorentza i zakładając  $r_2 - r_1 = \text{const}$ , dochodzimy do zależności:

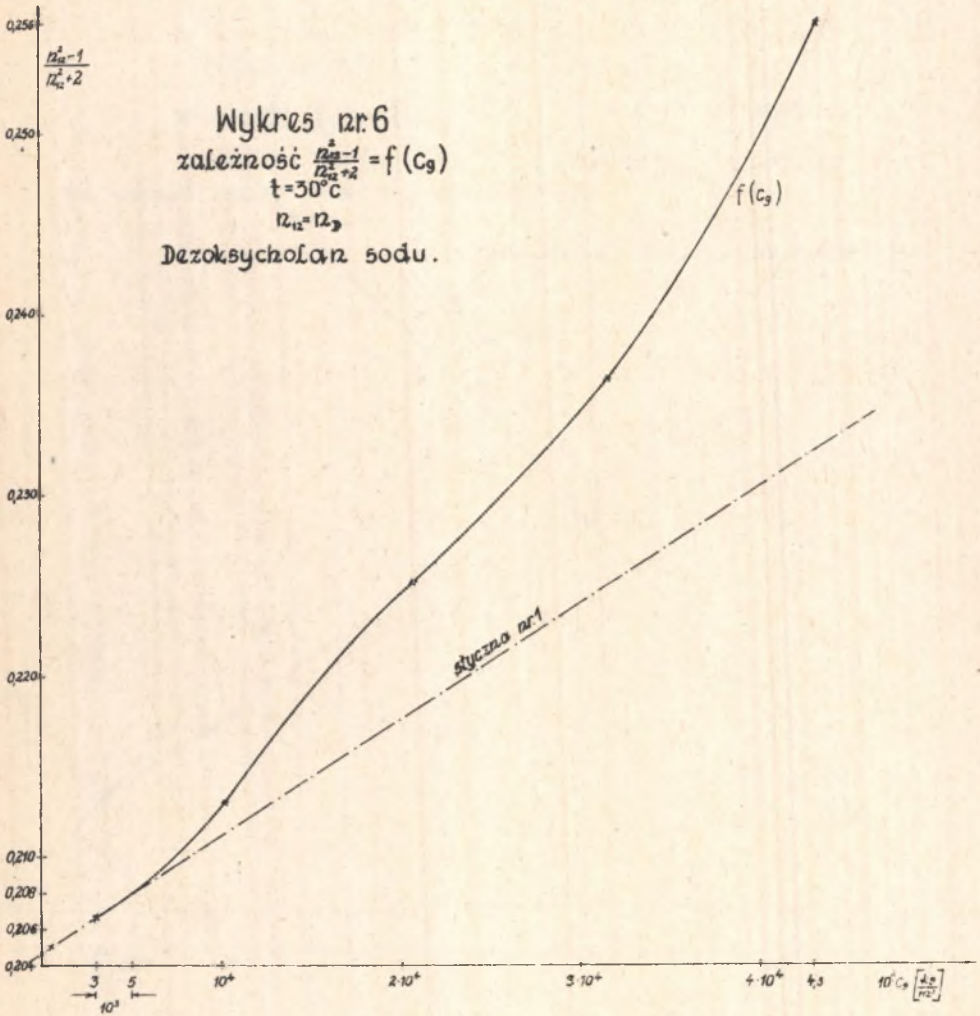
$$\frac{n_{12}^2 - 1}{n_{12}^2 + 2} = \frac{n_{12^\infty}^2 - 1}{n_{12^\infty}^2 + 2} + B \cdot C_g$$

$$\frac{n_{12}^2 - 1}{n_{12}^2 + 2} = A + B \cdot C_g$$

Wykresy nr 4-6 przedstawiają przebieg funkcji powyższej na podstawie danych doświadczalnych niniejszej pracy. Styczne oznaczone "nr 1" na tych wykresach przedstawiają postulowany przebieg funkcji na podstawie wzoru Lorentzów. Odstępstwa krzywej doświadczalnej są tego rzędu, iż trudno mówić o stosowalności wzoru począwszy od koncentracji bardzo małych, rzędu 0,5%.







2.3. Sposób obliczania refrakcji właściwej substancji, wykazującej liniową zależność kwadratu współczynnika załamania światła od koncentracji

Duża grupa roztworów koloidów asocjacyjnych i makrodrobin spełnia zależność

$$n_{12}^2 = A + B \cdot C_g \quad \text{przy } T = \text{const}$$

Zależność tę uzasadnić można tylko przyjęciem, iż lokalne natężenie pola, działające na daną cząstkę przy przejściu fali elektromagnetycznej frekwencji optycznej, jest równe wartości pola zewnętrznego  $E_1 = E$ .

Wartość wektora polaryzacji obliczyć można w ujęciu makroskopowym jako równą liczbowo gęstości powierzchniowej ładunków związanych, lub jako sumę momentów dipolowych cząstek w jednostce objętości:

$$P = (\epsilon - \epsilon_0) E = N_0 \cdot \bar{\alpha}_0 E_1$$

Przy uwzględnieniu  $E_1 = E$  oraz  $\frac{\epsilon}{\epsilon_0} = n^2$  otrzymamy zależność:

$$\frac{P}{\epsilon_0 \cdot E} = n^2 - 1 = \frac{\alpha}{\epsilon_0} N_0$$

$\alpha$  - polaryzowalność elektronowa.

Definiując refrakcję właściwą jako równą wartości wektora polaryzacji przy frekwencjach optycznych w przeliczeniu na jednostkowe natężenia pola zewnętrznego oraz na jednostkę ma-

sy, otrzymujemy dla roztworu, względnie składników, wyrażenia:

$$r_{12} = \frac{P_{12}}{E \cdot d_{12} \cdot \epsilon_0} = \frac{n_{12}^2 - 1}{d_{12}} = \frac{\bar{\alpha}_{12}}{\epsilon_0} \cdot \frac{N}{\bar{M}_{12}}$$

$$r_1 = \frac{P_1}{E(d_{12} - c_g) \cdot \epsilon_0} = \frac{n_1^2 - 1}{d_{12} - c_g} = \frac{\bar{\alpha}_1}{\epsilon_0} \cdot \frac{N}{\bar{M}_1}$$

$$r_2 = \frac{P_2}{E \cdot c_g \cdot \epsilon_0} = \frac{n_2^2 - 1}{c_g} = \frac{\bar{\alpha}_2}{\epsilon_0} \cdot \frac{N}{\bar{M}_2}$$

Wartość wektora polaryzacji roztworu winna być sumą polaryzacji spowodowanej przez składniki:

$$P_{12} = P_1 + P_2$$

Jak łatwo udowodnić, z postulatu tego wynika wzór na addytywność refrakcji właściwych:

$$r_{12} = m_1^x \cdot r_1 + m_2^x \cdot r_2$$

$m^x$  - udział masowy składnika.

Przy uwzględnieniu, że  $m_1^x = 1 - m_2^x$  oraz że  $m_2^x = \frac{C_g}{d_{12}}$  do-  
chodzimy do zależności:

$$r_{12} = r_1 + m_2^x \cdot (r_2 - r_1)$$

oraz

$$\frac{n_{12}^2 - 1}{d_{12}} = \frac{n_1^2 - 1}{d_{12} - C_g} + \frac{C_g}{d_{12}} (r_2 - r_1).$$

Równanie przekształcić można w postać:

$$n_{12}^2 - 1 = \frac{d_{12}}{d_{12} - C_g} (n_1^2 - 1) + C_g (r_2 - r_1)$$

Przechodzimy do granicy:

$$\lim_{C_g \rightarrow 0} (n_{12}^2 - 1) = \lim_{C_g \rightarrow 0} \left[ \frac{d_{12}}{d_{12} - C_g} (n_1^2 - 1) + C_g (r_2 - r_1) \right] = n_{12}^2 - 1$$

$n_{12}^2$  -- współczynnik załamania światła roztworu, który  
wyznaczyć można drogą ekstrapolacji dla  $C_g = 0$ .

Dochodzimy więc do zależności:

$$\underline{n_{12}^2 = n_{12}^2 + (r_2 - r_1) \cdot C_g}$$

$r_2 - r_1 = \text{const}$  przy  $t = \text{const}$ .

Równanie to sprawdzono doświadczalnie dla zakresu stężeń do 40% w temperaturach od 20° do 60°C.

Wyniki doświadczalne są dowodem równości lokalnego i zewnętrznego natężenia pola przy przejściu fali elektromagnetycznej frekwencji optycznej przez roztwory koloidów asocjacyjnych typu soli sodowych kwasów żółciowych i choleinowych.

### 3.1. Sposób wyznaczania polaryzowalności cząstek fazy zdyspergowanej w roztworach koloidów asocjacyjnych

Z potwierdzonego doświadczeniem wzoru:

$$n_{12}^2 = n_{12}^{\infty 2} + (r_2 - r_1) \cdot c_g$$

przy uwzględnieniu, że  $r_1 = (n_{12} - 1)/d_{12}$ , wynika sposób obliczenia refrakcji właściwej cząstek fazy zdyspergowanej w roztworze jako:

$$r_2 = \frac{n_{12}^2 - n_{12}^{\infty 2}}{c_g} + \frac{n_{12}^{\infty 2} - 1}{d_{12}}$$

Z przytoczonych zależności definicyjnych średnia polaryzowalność elektronowa cząstek fazy zdyspergowanej oblicza się jako:

$$\bar{d}_2 = r_2 \cdot \frac{\epsilon_0 \cdot \bar{M}_2}{N}$$



Polaryzowalność elektronową cząstek koloidów asocjacyjnych w roztworze obliczyć można ze wzoru:

$$\bar{\alpha}_2 = \left( \frac{n_{12}^2 - n_{12\infty}^2}{C_g} + \frac{n_{12\infty}^2 - 1}{d_{12\infty}} \right) \cdot \frac{\epsilon_0 \cdot \bar{M}_2}{N}$$

Dotychczas stosowanych uproszczonych sposobów obliczania polaryzowalności (5, 6, 7, 8) nie można użyć do roztworów koloidów asocjacyjnych, gdyż stosują się jedynie do stężeń niższych od krytycznego stężenia tworzenia się cząstek zasocjowanych.

Wyliczone wartości stosunku polaryzowalności średniej do średniej masy cząsteczkowej zestawiono w tablicach od 1-3.

Tabela 1

$r_2$  i  $\frac{\bar{\alpha}_2}{M_2}$  dla dezoksyholanu sodu  
zakres stężeń  $C_g = (4 - 43000) \cdot 10^{-2} \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$

t	$d_1 = d_\infty$	$n_{12\infty}^2$	$r_2 - r_1$	$r_1 = r_\infty$	$r_2$	$\frac{\bar{\alpha}_2}{M_2}$
°C	$10^{-3} \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$		$10^3 \frac{\text{m}^3}{\text{kg}}$	$10^3 \frac{\text{m}^3}{\text{kg}}$	$10^3 \frac{\text{m}^3}{\text{kg}}$	$10^{38} \frac{\text{A}^2 \cdot \text{sec}^4}{\text{kg}^2}$
20°C	0,9982	1,7755	0,5007	0,7769	1,277	1,875
30°C	0,9960	1,7725	0,4982	0,7756	1,274	1,874
40°C	0,9928	1,7695	0,4942	0,7751	1,269	1,866
50°C	0,9875	1,7650	0,4923	0,7752	1,267	1,864
60°C	0,9827	1,7615	0,4871	0,7750	1,262	1,857

Tabela 2

$r_2$  i  $\frac{\bar{\alpha}_2}{M_2}$  dla choleinianu stearynowego  
zakres stężeń  $C_g = (1-20700) 10^{-2} \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$

t	$d_1=d_\infty$	$n_{12}^2$	$r_2-r_1$	$r_1=r_\infty$	$r_2$	$\frac{\bar{\alpha}_2}{M_2}$
°C	$10^{-3} \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$		$10^3 \frac{\text{m}^3}{\text{kg}}$	$10^3 \frac{\text{m}^3}{\text{kg}}$	$10^3 \frac{\text{m}^3}{\text{kg}}$	$10^{38} \frac{\text{A}^2 \text{sec}^4}{\text{kg}^2}$
20°C	0,9982	1,7765	0,4986	0,7779	1,2765	1,878
30°C	0,9956	1,7735	0,4983	0,7769	1,2752	1,876
40°C	0,9922	1,7703	0,4932	0,7764	1,2696	1,868
50°C	0,9890	1,7666	0,4928	0,7752	1,2680	1,865
60°C	0,9842	1,7625	0,4916	0,7747	1,2663	1,864

Tabela 3

$r_2$  i  $\frac{\bar{\alpha}_2}{M_2}$  dla choleinianu oleinowego  
zakres stężeń  $C_g = (1 - 20700) 10^{-2} \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$

t	$d_1=d_\infty$	$n_{12}^2$	$r_2-r_1$	$r_1=r_\infty$	$r_2$	$\frac{\bar{\alpha}_2}{M_2}$
°C	$10^{-3} \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$		$10^3 \frac{\text{m}^3}{\text{kg}}$	$10^3 \frac{\text{m}^3}{\text{kg}}$	$10^3 \frac{\text{m}^3}{\text{kg}}$	$10^{38} \frac{\text{A}^2 \text{sec}^4}{\text{kg}^2}$
20°C	0,9982	1,7760	0,5024	0,7774	1,2798	1,883
30°C	0,9960	1,7735	0,4972	0,7766	1,2738	1,874
40°C	0,9940	1,7705	0,4933	0,7751	1,2684	1,866
50°C	0,9912	1,7665	0,4937	0,7733	1,2670	1,864
60°C	0,9872	1,7625	0,4908	0,7724	1,2632	1,858

Rękopis złożono w Redakcji 2 kwietnia 1964 r.

## LITERATURA

- [1] Clausius R.: Die mechanische Wärmetheorie: Vol. II, 62, 1879.
- [2] Mossotti C.F.: Mem. Soc. Ital: 49, 14, 1850.
- [3] Lorenz L.: Ann. Physic. 11, 70, 1880.
- [4] Lorentz H.A.: Ann. Physic. 9, 641, 1880.
- [5] Christiansen C.: Ann. Physic. 23, 298, 1884.
- [6] Stauff J., Rasper J.: Kolloid. Z. 159, 97, 1958.
- [7] Debye P., Anacker E.W.: J. physic. Chem. 55, 644, 1951.
- [8] Hutchinson E.: J. Colloid. Sci. 9, 191, 1954.

## ПОЛЯРИЗУЕМОСТЬ ЧАСТИЦ РОСТВОРОВ АССОЦИАЦИОННЫХ КОЛЛОИДОВ

## Р е з ю м е

В пределе концентрации до 40%, в диапазоне температур от 20° до 60° для растворов натриевых солей желчных и холеиновых кислот доказано линейную зависимость квадрата коэффициента преломления света от концентрации  $\left[\frac{\Gamma}{\text{мл}}\right]$ . Экспериментально найденный вид функции доказывает, что напряжение местного поля равно внешнему напряжению поля при прохождении через растворы ассоциационных коллоидов электромагнитной волны оптической частоты найдены новые формулы для расчёта удельной рефракции

и поляризуемости частиц дисперсной фазы в растворе. Значения  $\bar{\alpha}/\bar{M}$  независимы от температуры ( $\pm 0,6\%$ ).

#### DIE POLARISIERBARHEIT DER ASSOZIATIONSKOLLOIDTEILCHEN IN LÖSUNGEN

##### Z u s a m m e n f a s s u n g

Die Ergebnisse experimentaler Messungen beweisen den geradlinigen Verlauf der Abhängigkeit des Brechungskoeffizienten von der in  $g/cm^3$  ausgedrückten Konzentration von Gallensäuren - und Choleinsäuren - Alkalisalzlösungen. Diese für einen Konzentrationsbereich bis 40% bei Temperaturen von  $20^\circ$  bis  $60^\circ C$  gefundenen Ergebnisse lassen die Annahme zu, dass bei optischen Frequenzen der elektromagnetischen Welle in Assoziationskolloidlösungen die lokale Feldstärke gleich der von aussen angelegten ist. Es wurden Formeln zur Errechnung der spezifischen Refraktion und der Polarisierbarkeit von Assoziationskolloidteilchen in Lösung abgeleitet. Die Werte  $\bar{\alpha}/\bar{M}$  sind temperaturunabhängig ( $\pm 0,6\%$ ).