

9366

Bibl. Jag

IV

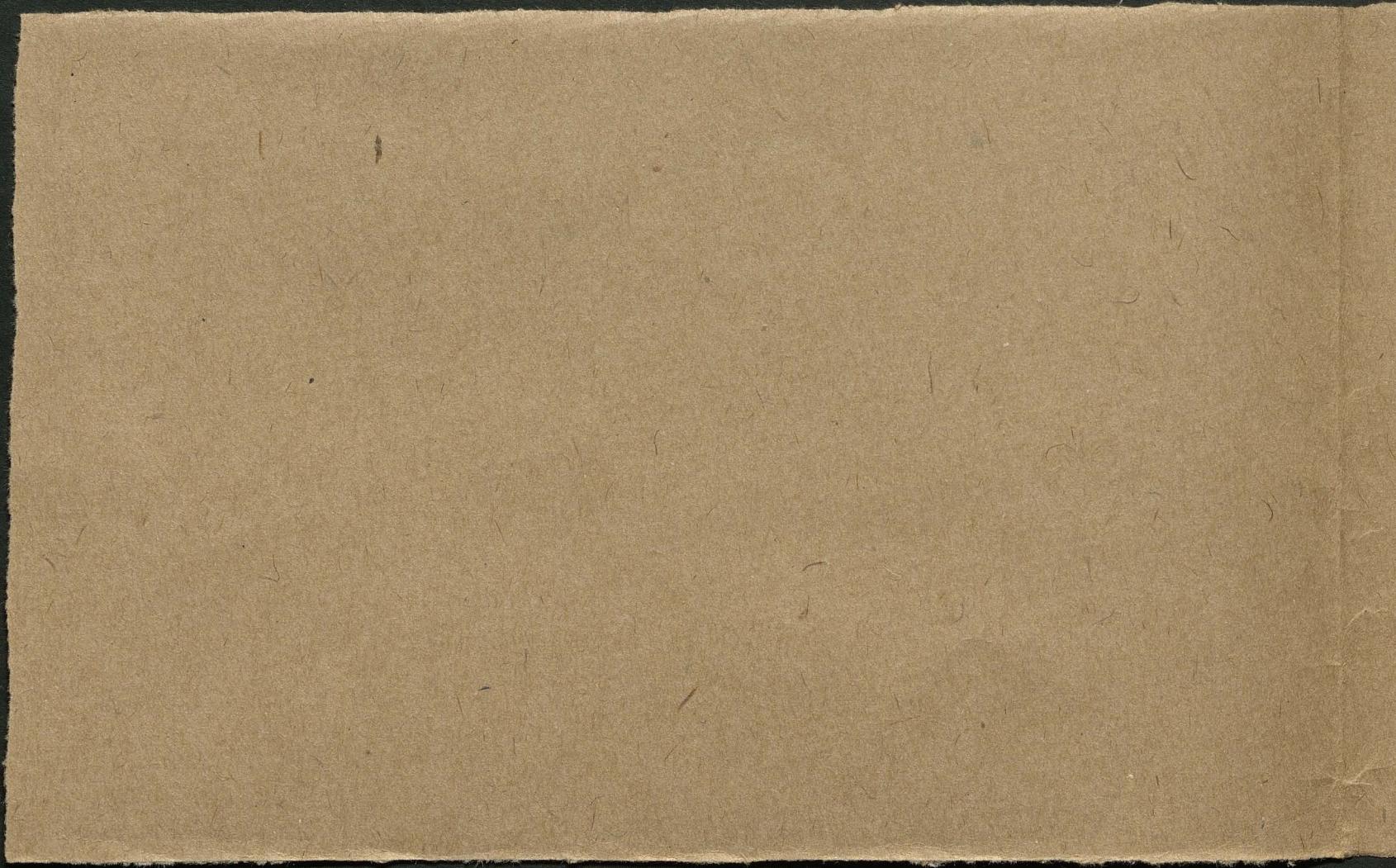


9366

IV

M. Smoluchowski

Versuch einer mathematischen Theorie  
der Koagulationskinetik kolloider Lösungen.



29/53 Bald bringen!  
W.O.

[100 Sonderabdrücke!]

L

Bibl. Jag.

Versuch einer mathematischen Theorie der Koagulationskinetik kolloider Lösungen.

M. v. Smoluchowski

[76]

Eingelaufen am 8. Sept. 1916. [Oink.]

Zest. f. phys. Chemie  
1917. 92 S. 129-168

### I. Einleitung.

So sehr auch bis heute die Literatur über Koagulation kolloider Lösungen angewachsen ist, sind doch unsere Kenntnisse betrifft des quantitativen Verlaufs, sowie betrifft des Mechanismus ~~des~~ des Koagulationsprozesses äußerst ungenügend. Die meisten Forscher begnügen sich mit qualitativen Beobachtungen oder stellen ihre Messungsergebnisse in Tabellen oder Curvenform <sup>\*)</sup> dar, da die mathematische Wiedergabe derselben auf ausgewöhnliche Schwierigkeiten stößt.

In den interessantesten Arbeiten von A. S. Galecki, S. Miyazawa, N. Ishizaka,

H. Frumlich, J. A. Gann wird allerdings eine ~~mathematische Formulierung des~~  
~~durch Elektrolyt ins Auge geworfene Koagulationsvorgangs veranlaßt, indem eine~~  
~~formelmäßige~~ Zusammenfassung des empirischen Versuchsmaterials, sowie eine Aufklärung desselben nach Analogie mit den Gesetzen der chemischen Kinetik angestrebt. ~~Die~~ Ihre Klar-  
Gesetzmäßigkeiten haben wir bisher auf diese Weise nicht ergeben, und wurden sogar  
gewisse aufgestellte Gesetzeformeln (Paine, Frumlich u. Ishizaka) bei exakter  
Prüfung (Frumlich u. Gann) als unkalkulierbar zurückgewiesen. <sup>\*\*)†</sup>

Die Erfolglosigkeit der bisherigen Versuche, auf dem empirisch induktiven Wege zu einem Verständnis der hier geltenden Gesetze zu gelangen, kann man nur als einen Grund auffassen, ~~und~~ einmal ~~die~~ den umgekehrten, deduktiven Weg zu betreten und – so erweist dies auch angrechtes der Unkenntnis des inneren Mechanismus der Koagulation schien mir – wenigstens gewisse theoretische Leitgedanken auszuarbeiten, welche einen Einzelzug bei der Bearbeitung dieses Gebiets geben könnten. Im Folgenden

\*<sup>1</sup>) Vgl. z.B. A. Galecki, Z.S. f. anorg. Chem. 74, 174, 1912; Koll. Z.S. 10, 169, 1912; A. Lottermoser,

Koll. Z.S. 15, 145, 1914; H. H. Paine, Kolloidchem. Beihalte 4, 25, 1912; Koll. Z.S. 11, 115, 1912;

\*\*) S. Miyazawa, Journ. chem. Soc. Tokio 33, 1179, 1210, 1912; N. Ishizaka, Z.S. f. phys. Chem. 83, 97, 1913; H. Frumlich u. N. Ishizaka, Abhandl. 85, 398, 1913; Koll. Z.S. 12, 230, 1913; J. Gann, Kolloidchem. Beih. 8, 64, 1916.

Windward Slope 001

which I will write

gratulieren I

wird ~~hier~~ ein derartiges Schema der Koagulationskinetik entwickelt werden, welches ob  
infolge einer Anregung Prof. R. Esgmondy's ausgearbeitet habe, ~~oder~~ als derselbe  
sich im Laufe seiner Untersuchungen über Kogelrunde Goldlösungen an mich (mit der Frage  
wurde, ob sich nicht auf Grund einer ~~der~~ gewissen, weiterhin zu besprechenden Vorstellungswelt  
eine mathematische Theorie dieser Erscheinungen entwickeln lässe).

Diese Theorie soll aber natürlich nicht mit einem Schlag eine definitive Aufklärung  
des ganzen Koagulationsproblems geben, sondern sie berechtigt vorderhand nur eine mathematische  
<sup>(der unmittelbaren Beobachtung zugänglichen)</sup> Formulierung des Mechanismus dieser Erscheinung. Dafür wird in erster Linie der  
Grundfall der von Esgmondy untersuchten "reichen" Koagulation ~~entwickelt~~ ins Auge gefaßt,  
welcher einer vollständigen Entwicklung der Kolloidteilchen entspricht. Es scheint mir aber,  
dass sich ~~diese Theorie~~ <sup>erstes</sup> in einer undefinierten Gestalt auch auf langsame (durch  
unvollständige Entwicklung verursachte) Koagulation übertragen lässt, und dass sie ein  
Mittel bilden dürfte, die komplexesten Vorgänge dieser Art teilweise zu entzieren und  
die vorher erwähnten experimentellen Untersuchungen theoretisch zu verwerten.

Herrn mit kommen wir auf die Frage zurück, warum die empirisch induktive Methodik  
bisher zu kaum rechten Erfolge geführt hat. Ich glaube, dass dies größtentheils an einem  
Umstand von prinzipieller Bedeutung liegt: dass in fast allen bisherigen Arbeiten gewisse  
Größen, wie Zähligkeit, relative Menge der unter bestimmten Bedingungen in Lösung  
befindlichen Substanz, Lichtdurchlässigkeit, als Maß der Koagulation betrachtet wurden,  
während es in Wirklichkeit gar kein "Maß der Koagulation" gibt, indem letztere sich  
gar nicht durch eine einzige Variable darstellen lässt. Jene Größen hängen in äußerst  
<sup>nebenan</sup>  
<sup>von verschiedenen Variablen, nämlich,</sup> verzweigter und größtentheils unbekannter Weise sowohl von der Anzahl, wie der Größe,  
Gestalt, Struktur der Kolloidteilchen und der nach allmählich bildenden Aggregate ab;  
<sup>(auch unabhängig vom resultierenden Gesamt-Effekt)</sup>  
und es ist nicht möglich, <sup>dann</sup> ~~ihm~~ <sup>eindringliche</sup> Schlüsse auf die Partikel-Vorgänge zu ziehen.

Nan kann ebensso wenig erwarten, einfache und allgemeine Gesetze für jede Größe  
zu finden, wie etwa für den Dampfdruck, die Zähligkeit oder die optischen Eigenschaften  
einer Flüssigkeit, welche aus mehreren, gegenseitig in Reaktion stehenden Componenten <sup>bestimmt</sup> ist.  
Einfache Gesetzmäßigkeiten bestehen im letztern Falle nur für die Änderungen der  
Molekülzahlen; ebenso sind sie bei der Koagulation nur für die <sup>Änderungen der</sup> Anzahlen von Teilchen  
bestimmter Gattungen zu erwarten, nicht für die dadurch bewirkten Gesamt-Änderungen  
gewisser physikalischer Eigenschaften. Von diesem Standpunkt aus wäre als rationelles  
Voranschlagsmaterial nur direkte, in bestimmten Zeitintervallen vorgenommene Zählungen

\*) Bei Hauptredaktion habe ich in einem von der Wissenschaftsstiftung veranstalteten Vortragszyklus in Södingen  
20.-22. Juni 1916 mitgeteilt; siehe Phys. Z. S. 17, 1916.



der Teilchen (der verschiedenen Kategorien) anzusehen, wie sich solche nach Zsigmondy's Methoden an Kolloid-Goldlösungen ausführen lassen?\*)

Zuerst ist die Anwendbarkeit derselben vorerst auf wenige derartige Fälle beschränkt und mit erheblichen experimentellen Schwierigkeiten verbunden. Nun gelang es aber Zsigmondy in letzter Zeit seine Methoden zu vervollkommen, wodurch er an anderer Stelle ausführlicher berichten wird, und ist zu hoffen, dass in Zukunft auf diese Weise ein umfangreicherer, exakt definiertes Versuchsmaterial erhalten werden wird. Vorläufige, von Zsigmondy gutigt mitgeteilte Messungen sollen auch im Folgenden den ersten Trippstein für unsere Theorie bilden, und zwar werden wir sehen, dass wir dieselben in befriedigen der Weise wie dergibt. Ebenso wird nachgewiesen werden, dass auch die Haupt-Resultate der früheren Arbeiten in ihr eine vollkommene Erklärung finden. Das berechtigt zur Hoffnung, dass sie noch auch bei weiteren derartigen Untersuchungen, mindestens als vorläufiger Wegweiser nützlich erwiesen werden werde.

## II. Physikalische Grundlagen der Koagulationstheorie.

Trotz aller auf diese Untersuchungen verwandten Rücksicht mängelt es noch immer an einer klaren Erkenntnis der wirkenden Ursachen, welche Stabilität oder Koagulation bedingen, und es erscheint schwerig zu entscheiden, welche ~~Art~~ der so verschiedenartigen, ~~ist~~ <sup>ist</sup> von ~~die~~ Vierundfünfzig verschiedenen verfochtenen Vorstellungen man als Grundlage der theoretischen Behandlung auszuwählen habe. Deshalb müssen wir ~~hier auf~~ <sup>uns vor allem über</sup> diese Fragen ~~herangehen~~ im Urteil bilden.

Das nun wird heute wohl allgemein anerkannt, dass die koagulierende Wirkung des Elektrolyt zusatzes <sup>bei irreversiblen Hydrosolen</sup> auf einem elektrischen Phänomen beruht, welches mit der durch denselben bewirkten, aus elektrosmotischen und Kataphoretischen Erscheinungen bekannten Veränderung der Teilchenladung parallel geht und ursächlich eng zusammenhangt.

Hardy, welcher diesen Zusammenhang zuerst bemerkte, wollte ihn durch eine Schutzwirkung der elektrischen Doppelschicht der Teilchen erklären, indem das Niedersinken der Teilchen, kataphoretische "Don'sche" Ströme erzeugen müsste, welche der Aufzug entgegenwirken müssten. Tatsächlich besteht tatsächlich ein solcher Effekt, doch

\*) Ähnliche Zählungen sind zur Darstellung des Koagulationsverlaufs von J. Reißig (Ann. d. Phys. 27, 186, 1908) und insbesondere von A. Golecki (Z. S. f. phys. Chem. 74, 174, 1912; Coll. Z. S. 10, 169, 1912) angeführt worden, ~~da~~ dass jedoch die Unterschiede der verschiedenen Methoden berücksichtigt werden, auf dieselben kommen wir noch im Abschn. IV zurück.

— 1 —

most notably at the southern end of the T

and we have done nothing which would interfere against us and his wife when  
he goes back to his country where he will never have any contacts with  
our ~~friends~~ <sup>friends</sup> afterwards as all ~~the~~ <sup>the</sup> other ~~the~~ <sup>the</sup> friends he has had are  
gentlemen who are not interested in anything so now everything will be open and without any  
secret with our own  
in ~~any~~ <sup>any</sup> case he will be sent in some Hotel and whatever we

positive knowledge of life and growthless simple life that has no real  
and true value that would interfere with the work of education, shall be  
organized and introduced; the methods and materials are, therefore, well and truly  
and fully known how they follow, first and last, all growthless education.

Agathis nobilis

in hand not other. The road turns gradually west into the forest,  
and within sight the vehicles are distinguished by the red  
and silver, yellow and blue, and white and greenish bands  
as above. Some were small, "motor", while others were large and  
had traffic and the like. Not the most perfect, among either of the groups.

Two (200) 200 ft. sq. plots, each divided by an eastern north-south line parallel to the main agricultural axis.

15

kommt er praktisch nicht in Betracht \*); überhaupt ist die Fällung, auf welche sich diese Theorie berichtet, offenbar nur im sekundären Vorgang, der primären Ursache desselben, ~~die~~ das Zusammenballen der Teilchen, wird aber unverkennbar bleiben.

Dillitzer<sup>††)</sup> fasst die Koagulation als direkte elektrostatische Anziehungs wirkung der Ionen auf die geladenen Teilchen auf. So einfach kann aber der Mechanismus sicher nicht sein, denn da wären die spezifischen Unterschiede in der Wirksamkeit verschiedener Ionen unerklärlich. In Abrechnung der Beweglichkeitäste müssten nach übigen die Ionen an die Teilchen anlagern und nicht umgekehrt, und es müssten deshalb elektrostatische Doppelschichten entstehen — falls solche nicht schon von Anfang an bestanden hätten.

Es ist überhaupt zu betonen, dass man sich die „Teilchenladungen“ nicht, wie dies so häufig geschieht, als isolierte elektrostatische Ladungen — noch hat der Ladung von Nibelträgern in Luft — vorstellen darf, da die Teilchen ja in einem elektrolytisch leitenden Medium eingebettet sind. Was man kurz „Teilchenladung“ nennt, ist die Ladung der Ionenbeladung der elektrostatischen Doppelschicht, welche aber im Ruhzustand durch die entgegengesetzte Ionenschicht <sup>in ihrer Wirkung</sup> ~~nach innen hin~~ kompensiert wird; Bewegungs vorgänge kommen nur <sup>unter geschwächter</sup> ~~infolge~~ der Verschiebung der beiden Doppelschicht-Delegungen zustande. Augenichts der mitgehenden quantitativen Übereinstimmung der elektromotischen und Katalyse theoretischen Erscheinungen mit der Helmholz'schen Doppelschicht-Theorie, welche eines der wenigen sicher gestellten Resultate auf diesem Gebiete bildet, wird man diese Theorie nicht ohne zwingenden Grund verlassen dürfen.

Hinset ist auch die Unhaltbarkeit der Theorie E. Hatzschek's nachgewiesen, <sup>+++)</sup> derzu folge die Stabilität der Kolloide eine Wirkung der elektrostatischen, einfach nach dem ~~und~~ Coulomb'schen Gesetze zu berechnenden Abstoßung der Teilchenladungen wäre, somit nach Hartlage ~~die~~ fort schreitender Entladung der Teilchen sich vermindern müsste. Deshalb jedes Teilchen einer kolloidalen ~~Wasser~~ <sup>oder Tinten</sup>-Wasser-Emulsion eine freie Ladung von der Größenordnung  $4 \cdot 10^{-7}$  elektrost. Einh. — und zwar ohne kompensierende Gegenladung, ~~die~~ von Hatzschek offenbar annehmen —, so wären in einem

\* ) Vgl. N. v. Smoluchowski, Krak. Ber. 1903, S. 182; und d. Artikel „Elektrische Endosmose und Stromungsströme“ in Erecta's Handbuch d. Elektro. II 2 (1914) S. 420.

\*\*) J. Dillitzer, Z. f. phys. Chem. 45, 707 (1903); 48, 513, 542 (1904); 49, 709 (1904); 51, 128, 167 (1905).

\*\*\*) E. Hatzschek, Koll. Z. S. 9, 159 (1911).



Trinkglas voll einer derartigen, in bezug Konzentrationen Lösung ( $3 \cdot 10^{10}$  Teilchen pro cm.<sup>3</sup>) besteht Ladungen von der Stärkeordnung  $10^6$  Coul. vorhanden, welche sämtliche Teilchen sofort an die Innenseite treiben und überhaupt nach außen hin ganz kolossale elektrostatische Wirkungen ausüben müssen. Hier ist keine Spur zu bemerken, die Lösung verhält sich im normalen Zustande noch außen elektrisch neutral.

Die Annahme elektrostatischer, über den Teilchenabstand hin wirkender Fernkräfte ist also gewiss unhaltbar und wir müssen Kraftwirkungen annehmen, die erst bei unmittelbarer Annäherung der Teilchen merklich werden.

Nach Davidig<sup>\*)</sup> handelt es sich um eine Erscheinung, welche den Veränderungen der Oberflächenspannung von Quecksilber infolge Polarisierung analog ist; die Ursache der Koagulation wären Kapillarkräfte, welche im isoelastischen Punkt ein Maximum erreichen. Dann müsste deshalb die Koagulationsgeschwindigkeit allmählig am größten sein, aber die Stabilität der Lösungen unterhalb des Schwellenwertes der Elektolytkonzentration wäre unbegreiflich. Auch fand R. Ellis bei Öl-Emulsionen keinen Zusammenhang mit der Oberflächenspannung; wenn also auch Kapillarkräfte bei diesen Vorgängen jenes eine bedeutende Rolle spielen dürfen, kann doch der Zusammenhang kein unmittelbarer sein.

Einem andern Gedanken hat Frennlich geäusert. Demgemäß wäre die Koagulation durch zufällige Ladungsasymmetrien und dementsprechende Potentialunterschiede der Teilchen bewirkt, welche beim Zusammensetzen der letzteren im Durchbrechen der trennenden viskosen Flüssigkeitsschicht begünstigt werden sollten, ähnlich wie <sup>\*\*)</sup> (nach Versuchen von Lord Rayleigh und Kaiser) die Vereinigung von Wasserstrahlen, Tröpfchen, Seifenblasen u. dergl. durch Anliegen relativ geringer Potentialunterschiede beschleunigt wird.

Die Ursache des letztern Vorganges ist aber offenbar in der Ansammlung sehr bedeutender entgegengesetzter Ladungen an den beiden Polen <sup>(des Durchbrechens der letzten Schichtzone)</sup> der dünnen trennenden Lufschicht zu suchen, welche erhebliche Druckkräfte hervorufen kann. Analog ausreichende Wirkungen wären also erst zu erwarten, sobald die zufälligen Asymmetrien einen Vorreichen wechsel der Ladungen bedingen würden, d.h. in der unmittelbaren Nähe des isoelastischen Punktes, während nach Torvis w. A. H. Frennlich <sup>zu</sup> Emulsionen schon dann Koagulation beginnen, wenn die Potentiale

<sup>\*)</sup> G. Davidig, Abh. Berichte 1901.

<sup>\*\*) Ridsdale Ellis, Z. S. f. phys. Chem. 78, 121, 1911. (Z. S. f. phys. Chem. 73, 385, 1910.)</sup>

<sup>\*\*\*) H. Frennlich, Kapillarchemie 1909, p. 261, 347. In etwas anderer Weise hat H. Paine diesen Gedanken aufgenommen: Bull. Z. S. 12, 119, 1912. Siehe auch H. Frennlich u. N. Ishizaka Bull. Z. S. 12, 235, 1913,</sup>

(E. as say addit. "01.2) present statement that no funds were ever collected  
and that statements above and below that all proceeds offered and/or agreed to were  
deposited early and which was typical in how evident it is however, that no funds  
received or kept exist to ~~exist~~ and which was agreed to above to others  
but never deposited which does not speak whatever in this matter present at  
Mortgage association and Creditor and did so with substantial evidence and work in  
the fact was done no significant action in how collection going onto the  
above did have nothing to do with and nothing  
against him not others, presented this as the case and <sup>(\*)</sup> present that  
should any of his garage vehicles get for collection or damage for not affecting not  
amount due on him would be seen as other. Mortgagor was catalogued and  
was nothing no failure distinguishing catalogued in took back down and who were  
repossessed and placed in storage until repossessed and nothing repossessed not collected in and  
<sup>(\*\*)</sup>  
presentment showed minimum to him will be kept down nothing was  
done against want is the mortgagee have who were ; damage paid off and took  
no credit bureau and if he was unable to pay off nothing was  
<sup>(\*\*)</sup>  
a set amount. In view of statement had nothing to do with  
nothing damage to and how many more good as follows bank catalogued  
in nothing at time was not made while third parties at bank who  
nothing of damage that could occur in and amount and nothing who  
guaranteed and (said in legible lots or amount due) ~~not~~ in where  
nothing value sufficient bank kept a record of all expenses and nothing  
nothing  
This appears to be the same  
guaranteed and no nothing else to agree to and still at much as  
amount and no record also not no record at any of the above who also  
(legible and not no record also)  
also said that there is no record also above nothing we think that not amount  
will be nothing of the one who was creditable has been taken off, and

1991 Standard Grade final 2 (★)

(5)

differenz der Doppel schichte noch 0.03 Volt beträgt, also in Vergl auf den Normale-  
wert 0.046 Volt sich nur um  $\frac{1}{16}$  ein Drittel vermindert hat. Unterschiede in der  
Ladungsgröße bedingen ja an und für sich durchaus keine Vereinigung hin dure,  
solange das Vorzeichen dasselbe ist, abhängt wie zwischen ein- und mehrwertigen Kationen  
nicht das mindeste Distruben einer Vereinigung besteht.

Außerdem scheint mir, dass der <sup>(dissipative)</sup> Fähigkeitswiderstand der trennenden Flüssigkeits-  
schicht, ~~die~~ welche in den vorher genannten Erscheinungen zu Tage tritt,  
nur bei kinetischen ~~Erscheinungen~~ Vorgängen eine Rolle spielen, ~~ist~~ nicht aber  
für die Bedingungen eines statischen Gleichgewichtes maßgebend sein kann, wie solches  
unmöglich bei den reversiblen Kolloiden (z.B. Som Oden's Schwefelösungen) zweifellos  
besteht. Stabilität und Koagulationsfähigkeit kann also nichts damit zu tun haben.

Die einfachste Annahme wäre vielleicht, dass sich die Teilchen bei genügender  
~~oder~~ Annäherung infolge der Koppelkräfte ansziehen; dass aber eine Vereinigung unter  
normalen Umständen nicht eintrete, wäre auf eine Schutzwirkung der elektrischen Doppel-  
schicht zurückzuführen, welche man sich nach Art eines Gummipolsters vorstellen könnte  
kann. Der Elektrolytzusatz tritt infolge der von Fremdkörpern noch gewissen <sup>\*)</sup> Ionen-  
absorption eine teilweise oder völlige Entladung der Doppelsschicht ein, welche dann  
Schutzwirkung herabsetzt, so dass dieselbe von einem gewissen Konzentrationsverhältnis  
an nicht mehr genügt, das Zusammenstoßen und Aneinandern der Teilchen zu  
verhindern.

Der Gummigutt-Lösungen haben Costantin und Terrin <sup>\*\*\*)</sup> in ganz exakte Weise  
nachgewiesen, dass dem Teilchen (Radius ~~0.33~~  $0.33 \mu$ ) unter normalen Umständen  
mit einer Abstößungssphäre von der Größeordnung des 17 fachen Teilchenradius  
umgeben sind. Es ist zu erwarten, dass diese sich bei Elektrolytzusatz verkleinen  
und schließlich einer Anziehungssphäre Platz machen wird. Wird nämlich die  
Gummiguttlösung schwach angesäuert (beiläufig 0.01-norm.), so bleben die  
Teilchen an der Glaswand haften, sobald sie an dieselbe stoßen; wird sie stärker  
angesäuert, so vereinigen sie sich auch untereinander zu Aggregaten, sobald sie  
in Bewegung geraten. Die "Adaptation" an der Glaswand, ~~wie~~ <sup>\*)</sup> welche

\*\*) Die Fähigkeit wirkt nicht nur der Annäherung weiter Teilchen entgegen sondern  
aber auch deren Entfernung.

\*\*\*) J. Terrin, C.R. 158, 1168, 1914; R. Costantin, C.R. 158, 1171, 1341, 1914.

\*) F. Poos, Z.S. f. phys. Chem. 89, 186, 1914.

about us for you in sole, stated NFT 200 was distributed not enough  
and is distributed, had taken more than we have now due NFT 200 too  
, and at present must make up the difference of my interest being equal to  
myself negative other than in arrears for me, to all who wished not greater  
that you give me time extended it will now take this  
disposition as soon as I can get it right and make, now twelve months  
will yet be sufficient return of value and in addition ~~for~~ <sup>with</sup> the same  
and there ~~is~~ <sup>is</sup> it perhaps the best way of payment and interest is now  
added in, most in bonds of those <sup>(\*)</sup> throughout the state which are going into it and  
all these <sup>(\*)</sup> been independent ~~with~~ and the <sup>the</sup> which all come in at one time  
and not in bonds that are used to keep it out of the public. But  
always be added in two and, therefore are without delay  
other purposes) in this case; whereas I distributed not of his principal and ~~but~~  
- keep distributed not principal and since the time when he distributed above  
and still more lately principal until now has now done, and that was when  
- and now again distributed over it so that it was principal and not  
and value, in distributed not principal with the result was nothing  
but when nothing was made on the one hand or distributed principal and  
as nothing was distributed and how about an amount not, being when taken on

(\*\*\*)

and it looks as if in inner has indicated and regular - the ground is  
absolutely uniform either light or dark sand, which runs out without  
any marked color fit as you have said as a wedge against the main line  
which the one probably is the south end return at the S. line and goes  
into broken drift. This makes the wedge against such drifts like this  
as (over 100' elevation), I am sure harder ground than most  
exists in this, about about as hard as, and less soft as as anything  
so far, which suggests as an indication how this is formed as triangles  
which are filled, less soft as as soft against the hard, which ground is  
where suggests what were you about as now know this is probably so (\*\*\*).

grammatical words do not count

1991.005.1881 821.2.2 minerals, h 1991.005.1881 821.2.2 min. [15\*\*]

1991-081 PF and egg 1.25 inches

7

von L. Brillouin zum Nachweis der Diffusion benutzt worden ist, halte ich für einen der Koagulation genau entsprechenden eindimensionalen Vorgang.

Bei alldem kommt natürlich außer jenen Kraftwirkungen noch ein dritter Faktor in Betracht, welcher einerseits ein Zusammenstoß der Teilchen bewirkt, andererseits aber durch davon der Vereinigung entgegengesetzt, nämlich die molekulare Agitation, die sich unter anderem als Brown'sche Bewegung kennzeichnet. Doch ist dieser Faktor, wie die statistische Mechanik lehrt, eine konstante (d. h. nur von der Temperatur, aber ~~und~~ sonst von keiner anderer Umständen abhängige) Störkraft, welche somit ~~alle~~ für die durch Elektrolyt Zusatz hervorgerufenen Koagulations-tendenzen nicht verantwortlich gemacht werden kann.

Es ist übrigens durch Söderberg's Messungen<sup>\*\*)</sup> direkt experimentell nachgewiesen worden, dass die Intensität der Brown'schen Bewegung durch Elektrolyt Zusatz nicht beeinflusst wird. Sie ändert sich erst sekundär, entsprechend dem durch die Koagulation hervorgerufenen Größenwachstum der zur Beobachtung gelangenden Teilchen. Damit ist auch die Unhaltbarkeit jener Theorien erwiesen, welche die Koagulation auf Änderungen der Brown'schen Bewegung zurückführen. Dies berichtet sich auch auf N. Tappada's Überlegungen, denen zufolge ~~jede~~ <sup>die</sup> ~~die~~ die Störkraft der diffundierenden Ionen eine <sup>Hemmung</sup> ~~Koagulation~~ der Brown'schen Bewegung und dadurch die Koagulation hervorrufen sollten. Dass, wie Tappada gefunden hat, die Wirksamkeit der einwirgenden anionischen Ionen parallel geht mit ihrer Wanderungsgeschwindigkeit, ist gewiss eine sehr interessante Tatsache, aber sie beweist nichts für jene, überhaupt etwas unklare Theorie, ~~dass~~ die Molekularkinetik lehrt ja bekanntlich, dass die kinetische Energie aller Anionen, Kationen und neutralen Moleküle gleich groß ist und die Unterschiede der Wanderungsgeschwindigkeiten beruhen auf einem ganz anderen Umstand: den Größenunterschieden der Ionen (samt Wasserhüllen) und <sup>ihrem</sup> ~~verschiedenem~~ Bewegungs widerstand.

Unsere bisherigen Ausführungen dürften genügen, um die ~~die~~ Grundannahme<sup>\*\*\*)</sup> der im Folgenden darzulegenden Theorie plausibel zu machen. Handelt es sich nämlich

\* ) L. Brillouin, Ann. chim. phys. 27, 412, 1912. Vergl. auch M. v. Smoluchowski, Wien. Ber. 124, 263, 1915 und den eingangs erwähnten Göttinger Bericht. \*\*) The Söderberg, D. Existenz d. Moleküle, 1912, p. 105.

\*\*\*) Siehe z.B. N. Tappada, Coll. Z. S. 9, 265, 1911.

\*\*\*\*) Wie erwähnt, wurde mir diese Idee zuerst brüsklich von R. Zwicky vorgeschlagen; ich schloss mich diesem Gedanken bereitwilligst an, da er ganz meinen eigenen Auschätzungen entspricht und eine nur wenig Hypothetische enthaltende Umschreibung der Tatsachen zu sein scheint.

Mr. Golding's manuscript is in Alfred Jones' old red stone, Indiana, IN (\*\*\*\*\*)  
the other fragments being broken away at the top where what was left  
is also now in red sandstone.

um die bei vollständiger Teilchenentladung eintrittende Koagulation, so wollen wir annehmen, dass ein jedes Teilchen von einer gewissen Ausreichungssphäre umgeben wird, so dass ein zweites Teilchen seine Brown'schen Bewegungen ungestört ausführt, solange es noch außerhalb jenes Bereiches befindet, aber sich ~~mit~~<sup>für immer</sup> mit jenem vereinigt sobald es in seinem Bereich ~~steht~~ <sup>gerät</sup>.

Es werden also die ~~größtenteils~~ kontinuierlichen Übergänge durch einen diskontinuierlichen Sprung ersetzt; voraussetzunglich dürfte dies ~~die~~ keine erheblichen Abweichungen nach sich ziehen, während es andererseits die mathematischen Überlegungen sehr vereinfacht, da es dann nicht mehr auf Größe und Verteilung der Kräfte, sondern <sup>ma</sup> auf die Größe des Attraktionsbereiches ankommt.

Das Problem des inneren Mechanismus der Attraktionskräfte, die Fragen, ~~die~~ involviert sie Kapillar- oder elektrische Natur sind, wo wir mit der Adsorption der Ionen zusammenhängen u.s.w., werden also keineswegs nicht berührt. Ihre Lösung bleibt weiter experimenteller Arbeit und einer ~~der~~ zukünftigen Theorie der elektrischen Doppelschicht vorbehalten. Es wird also eine in gewissen Sinn provisorische Theorie formuliert, die uns einen ersten Schritt zur endgültigen Lösung bildet, aber darum nicht weniger berechtigt ist. Ganz ähnlich reden wir ja in der Gastheorie von Molekülraden und benutzen diese Begriffe mit Vorteil, obwohl Moleküle und Atome gewiss keine Kugeln sondern komplizierte, aus ~~der~~ Elektronen und "Kernen" aufgebauten Gebilde sind.

### III. Mathematische Theorie der raschen Koagulation.

Die Theorie der bei vollständiger Entladung<sup>\*)</sup> der Doppelschicht eintrittenden, ~~kurz~~ gesagt "raschen" Koagulation soll im Folgenden unter der Annahme näher ausgebaut werden, dass es sich um eine kolloide Lösung handelt, die ursprünglich aus langer gleichgroßen, kugelförmigen Teilchen besteht, deren Anzahl pro Volumeneinheit mit  $v_0$  berechnet werden ~~kann~~. Infolge des Elektrolytzusatzes, welcher möglichst gleichmäßig in der ganzen Flüssigkeit erfolgen soll, ist im Zeitpunkt  $t=0$  ein jedes Teilchen mit einer Ausreichungssphäre vom Radius  $R$  versehen worden. Es wird von nun an seine Brown'schen Molekularbewegungen nur bis zu dem Zeitpunkt ungestört in normaler Weise ausführen, so - eben in Folge jener Bewegungen - der Mittelpunkt eines andern Teilchens in seine Ausreichungssphäre gelangt. Von diesem Moment an soll das betreffende Paar <sup>Von f. folgt f.</sup> ein unteilbares Ganzes bilden, welches seine Brown'schen Bewegungen mit einer der Vergrößerung des Volums entsprechend, verhindern darf.

<sup>\*)</sup> Experimentell ist dieser Sonnenfall durch die im Abschn. IV auseinanderstehen Versuche charakterisiert.

8

Trematodes

rested just above our invited guests with the

and <sup>the</sup> substantives developed an "implied" inflectional system in its several uses.  
Indicative uses are the most common and others are used in the "conditional" uses, going  
which are distinguished by the need for it to indicate some new fact or state, whereas  
of time. Subjunctive uses depend on the verb indicating what would  
possibly happen rather than fact, without possibility and except where such uses of  
time indicate only the right time. The right time must always be a  
since no man can live & where there is either no indication or  
showing in this way Thompson uses at his own expense the epithet "imperial"  
since Johnny Little is — imperial may yet be used — or, and if we wish  
for no Imperial words not typically English words such as such like make no  
reference to any other, and the word condition is used to express not  
what occurs, when occurs, but what condition is used to express not what occurs,

Geschwindigkeit fortsetzt. Durch Anhöldung eines weiteren Primärteilchens an das Doppelteilchen kann mit der Zeit ein dreifaches, durch Vereinigung wieder doppelter oder eins dreifachen und eins einfachen ein vierfaches Teilchen entstehen, und in dieser Weise wird der Koagulationsprozess fortsetzen, bis sich ~~alle~~<sup>die restlichen</sup> die ganze ~~suspendierte~~ Substanz in eine zusammenhängende Masse verwandelt hat, wenn nicht zuvor durch die Schwerkraft eine Sedimentation des Aggregates herbeigeführt wurde.

Die zu lösende mathematische Aufgabe besteht in der Berechnung der Zahlen  $v_1, v_2, v_3 \dots$  der zur Zeit  $t$  existierenden einfachen, doppelten, dreifachen ... Teilchen, auf Grund der Angabe der Größen, welche das ganze System charakterisieren, nämlich der ursprünglichen Anzahl  $v_0$ , der Größe des Wirkungsradius  $R$  und der Geschwindigkeitskonstante  $D$  der Brownischen Bewegung.

Genauere Schlüsse lassen sich nun ohne spezielle Berechnung, allein auf Grund der Tatsache ziehen, dass der Koagulationsverlauf eine Funktion jener drei Größen sein soll. Aus dem Schema der Dimensionen:  ~~$v_0 \sim t^3$~~   $v_0 \sim t^3$ ;  $R \sim l$ ;  $D \sim l^2 t^{-1}$ ; er sieht man nämlich, dass die Größe  $D$  die einzige ist, welche mit dem Zeitmaßstab zusammenhängt. ~~Somit müsste dies~~ Da die katalytischen Faktoren keinen Einfluss haben kann ~~auf den absoluten Koagulationsverlauf~~, so muss diese notwendigerweise eine Funktion des Produktes  $(Dt)$  sein. Infolge dessen muss die — bei gegebenem  $v_0$  und  $R$  — zur Errichtung eines gewissen Stadiums der Koagulation erforderliche Zeit dann ungeteilt proportional der Diffusionskonstante  $D$  sein.

Hiermit lässt sich auch der Einfluss der Temperatur abschätzen, falls man annimmt, was ~~wahrscheinlich~~ ist, ~~dass~~ die experimentellen Resultate betrifft der Größe  $R$  (Vergl. d. nächsten Abschnitt) nahelegen, dass der Wirkungsradius  $R$  von der Temperatur unabhängig ist. Es sollte dann die Koagulationszeit mit Rücksicht auf die Formel <sup>\*\*)</sup>

$$D = \frac{R \Theta}{N} \frac{1}{6 \pi \eta a} \quad \text{--- (1)}$$

~~solche~~ proportional dem Verhältnis  $\frac{1}{\Theta}$  variieren. Sie wäre also bei Temperaturänderung ungefähr proportional der Zähligkeit des Mediums, was in Übereinstimmung steht mit einem von Edmond dies möglich aus geführten vorläufigen Versuchen.

<sup>Indem wir</sup> zur wirklichen ~~der~~ Berechnung übergehen, wollen wir zuerst eine vereinfachte Aufgabe betrachten, in dem wir uns vorstellen, eines der Teilchen werde fest gehalten und nur dieses besitze eine Attraktionsphäre, während die übrigen Teilchen untereinander gar nicht koagulieren.

<sup>\*)</sup> Falls man nämlich die Schwerkraft nicht berücksichtigt, welche in Wirklichkeit eine Fällung bedingen würde. Ausnahmsweise möge in dieser Arbeit die absolute Temperatur mit  $\Theta$  bezeichnet werden, um die Zähligkeit mit der Koagulationszeit zu vermeiden.

not no revolutionized notion was given by John Paul. He thought that the world  
should never progress from capitalism to the next and the people  
which is how, so the nation and society in its form has no right now also  
themselves carry in ~~the~~ the new and important way which just we have with

(\*)  
But we have with the people movement who is another  
which are forward and we in that and they from revolution it will not be  
another - independent, although each one want like to tell me not - (\*\*) it is  
morewards not of saying not when what we say not but not know the  
not how to make organization at start and of March organizing our own national  
general strike and the trustworth strength which

know for miles, good and always and our the word would come  
what will bring without any further without say not, where abouts are  
; I am : (\*) or of ~~say~~ : revolution P we could not and the in  
time when to give in C there is a case, because more than ; (\*\*\*) is C  
and first used printed as C ~~the same time~~. Friedman our determined and  
was organized such as, first know not to say what do not you and what  
knowing in - in our work global. and (C) without all without) in  
which for nothing at all cannot be made this function not - I have  
, and C trustworth in job not destroy any thing you need not  
now they, which we can report and conflict and does not last time

other addition is to ~~the~~ ~~the~~ ~~the~~ now, know  
against us not, regardless that all this is not ) I think we effect  
revolution at most three to five thousand report we are a little

(\*\*) Invert it for the rest of time

(1) -

$$\frac{1}{2} \theta R = C$$

yourself enterprise we who give it, unless  $\frac{1}{2}$  initial T not destroy ~~but~~ ~~but~~  
time that government is not, which is destroy and destroy nothing  
and most regulation is nothing as difficult and strongest or again  
which are in which  
which the others are there in other, nothing government, but now just  
our law making that there not that are some, what you can do not is probably  
most that is when in other not that nothing is there, independent with our action and  
where and you it is that about is other, which is not forward into which now all  
members of the world all the organization is in their hands & the organization there is back each in your own country. (\*\*) \*

Wie groß ist unter diesen Umständen die Wahrscheinlichkeit, dass bis zur Zeit  $t$  ein Teilchen 110  
sich an das hervorgehobne angelegt habe?

Diese Frage lässt sich am einfachsten auf Grund der Äquivalenz der Brown'schen Molekularbewegung und des Diffusions-Rechensatzes lösen.<sup>\*)</sup> Der Vorgang, welchen man Diffusion nennt, ist nämlich im Grunde einfach der resultierende Gesamt-Effekt der Brown'schen Bewegungen der einzelnen Teilchen. Ein jedes bewegt sich, unabhängig von den übrigen, nach Maßgabe der Verteilungs-Wahrscheinlichkeitsformel:

$$W(x) dx = \frac{1}{2\sqrt{\pi D t}} e^{-\frac{x^2}{4Dt}} dx \quad \dots \dots (2)$$

welche angibt, mit welcher Wahrscheinlichkeit ein vom ~~ausgehenden~~ Nullpunkt ausgehendes Teilchen in der Zeit  $t$  eine Abzesse  $x \sim x+dx$  erreicht, und es lässt sich mathematisch leicht nachweisen, dass diese Bewegungen durchschnittlich zu einer Ausgleichung der Konzentrationen unterschieden führen, welche vollständig in Übereinstimmung mit der üblichen Diffusions-theorie erfolgt.

Dabei erweitert sich der Koeffizient  $D$ , welcher auch in der bekannten Gleichung für das durchschnittliche Verschiebungskvadrat auftritt:

~~Ergebnis~~  $\overline{x^2} = 2Dt \quad \dots \dots (3)$

als identisch mit dem Diffusions-Koeffizienten des Teilchenschwermus; sein ~~Wert~~ Wert ist im Falle kugelförmiger Teilchen durch die Einstein'sche Formel (1) bestimmt, von der wir

Die Voraussetzung, dass die Kugelfläche  $R$  dann noch Gebrauch machen werden.

(in jedes auftreffende Teilchen füthält), können wir offenbar durch die Annahme ersetzen, dass sie vollkommen "adsorbirend" wirke, d.h. dass an der Kugelfläche  $R$  fortwährend die Konzentration Null aufrecht erhalten werde. Es entsteht infolgedessen ein Konzentrationsgefälle in der Umgebung der Kugel, und die im Zeitraum  $t \dots t+dt$  durch die Oberfläche der letzteren hin durch diffundierende Substanz entspricht genau der durchschnittlichen Anzahl der Teilchen, welche infolge ihrer Brown'schen Bewegungen in jenem Zeitraum an die Kugel stoßen und adsorbiert werden.

Allerdings gilt die Äquivalenz dieser zwei Größen nur, solange diese "durchschnittliche Anzahl" sehr klein ist im Verhältnis zur Einheit, da sonst ~~die~~ die Möglichkeit einer gleichzeitigen Adsorption mehrerer Teilchen ~~ununterscheidbar~~ ~~ist~~ in Betracht käme, welche infolge der gegenseitigen Behinderung derselben anders verlaufen müsste. Sicher ist ~~die~~ die Äquivalenz geltig, falls die Anzahl  $\nu$  genügend klein ist; daher nehmen wir vorderhand an, es handle sich um die Wahrscheinlichkeit der Adsorption eines einzigen, irgendwo innerhalb des äußerst großen Volums  $V$  vorhandenen Teilchens.

<sup>\*)</sup> Diesbezügliche Untersuchungen in den eingangs erwähnten Sitzungs-Vorträgen.

104

and will now take one at each, both silver and gold. We shall have to bring it

5. What triggered your most recent visit to the site?

(5)

$$\frac{dx}{dt} = \frac{1}{t^2 + 1} \quad \text{and} \quad \int \frac{1}{t^2 + 1} dt = \arctan(t) + C$$

(1) - - -

$$202 = \frac{1}{2} \quad 202 = \cancel{\frac{1}{2}}$$

to that ~~time~~ of command and did not work consistently in the south as  
(in the north) [I have] seen it and do not believe anything else in  
these areas would do this.

Nun ist vor allem die Aufgabe zu lösen, die Verteilung eines Substanz zu bestimmen, welche ursprünglich den unendlichen Raum gleichmäßig erfüllt (Anfangskonzentration  $c$ ), vom Moment  $t=0$  ausfangen aber gegen die Kugelfläche  $r=R$  diffundiert, woselbst von jenem Zeitpunkt an die Konzentration  $u=0$  aufrecht erhalten wird.

111

Die Diffusionsgleichung nimmt infolge der Kugel-Symmetrie die Gestalt an:

$$\frac{\partial(u)}{\partial t} = D \frac{\partial^2(u)}{\partial r^2} \quad \dots \dots \dots (4)$$

und diese Gleichung wird durch die Funktion:

$$u = c \left[ 1 - \frac{R}{r} + \frac{2R}{\pi\sqrt{Dt}} \int_0^{\frac{r-R}{\sqrt{Dt}}} e^{-z^2} dz \right] \quad \dots \dots \dots (5)$$

erfüllt, welche gleichzeitig auch unsere Grenzbedingungen  
Anfang und

$$1). u=c \text{ für } t=0, r>R$$

$$2). u=0 \text{ für } r=R, t>0$$

Gemäß bestätigt.

Daraus ergibt sich die in Zeitraum  $t \dots \infty$  an die ~~Kugeloberfläche~~ Kugel  $R$  andiffundierende Menge\*):

$$J dt = 4\pi DR^2 \frac{\partial u}{\partial r} \Big|_R dt = 4\pi DRc \left[ 1 + \frac{R}{\sqrt{\pi Dt}} \right] dt \quad \dots \dots \dots (6)$$

und die gesamte bis zur Zeit  $t$  eingeströmte Menge:

$$M = \int_0^t J dt = 4\pi DRc \left[ t + \frac{2R\sqrt{t}}{\sqrt{\pi D}} \right] \quad \dots \dots \dots (7)$$

Im Sinne des vorher Gesagten beträgt also die Wahrscheinlichkeit, dass ein gewiss, im Raum  $V$  irgendwo vorhandenes Teilchen sich bis zum Zeitpunkt  $t$  an die Kugel angelagert habe (für  $c=\frac{1}{V}$ ):

$$W_t = \frac{4\pi DR}{V} \left[ t + \frac{2R\sqrt{t}}{\sqrt{\pi D}} \right] \quad \dots \dots \dots (8)$$

Die Wahrscheinlichkeit, dass es in den Bereich  $R$  nicht eingetreten sei, ist natürlich:  $U = 1 - W$ , und wenn im Ganzen  $n$  Teilchen im Raum  $V$  vorhanden waren, welche sich unabhängig voneinander bewegen, so ist die Wahrscheinlichkeit, dass bis zum Zeitpunkt  $t$  kein einzelnes von ihnen in den Bereich  $R$  gelangt sei, offenbar gleich:  $(1-W)^n$ , was sich für kleine  $W$  und großes  $n$  ersetzen lässt durch:  $e^{-nW}$ . Da nun  $\frac{n}{V}$  gleich der Teilchenzahl pro Volumeneinheit  $v_0$  ist, erhalten wir für die Wahrscheinlichkeit, dass ~~ein~~ in einer Zeit keine Ablagerung eingetreten sei:

$$U_t = e^{-4\pi DR \frac{t}{v_0} \left[ t + \frac{2R\sqrt{t}}{\sqrt{\pi D}} \right]} \quad \dots \dots \dots (9)$$

Umfang Ver einfachung der Rechnungen wollen wir in diesen Ausdrücken von nun an das

\*): Diese Formel ermöglicht eine Rechnung mancher anderer analoger Fälle; sie gilt beispielsweise für die Wasserdampfmenge, welche sich an einem unter den Sättigungspunkt abgetrockneten Wasservorratsgefäß niederschlägt.

(1)  $\frac{d}{dt} C = \frac{d}{dt} \int_{0}^t f(s) ds$

so  $f(t)$  is continuous and differentiable on  $[0, t]$ . Then  $f'(t)$  exists and  $f'(t) = \lim_{h \rightarrow 0} \frac{f(t+h) - f(t)}{h}$ .

Since  $f'(t)$  is continuous, there exists  $\delta > 0$  such that for all  $s \in [t, t+\delta]$ ,  $|f'(s) - f'(t)| < \epsilon$ .

(2)  $\frac{d}{dt} C = \frac{d}{dt} \int_{0}^t f(s) ds = f(t)$

(3)  $\frac{d}{dt} C = \frac{d}{dt} \int_{0}^t f(s) ds = f(t)$

so  $f(t)$  is continuous and differentiable on  $[0, t]$ .

(4)  $\frac{d}{dt} C = \frac{d}{dt} \int_{0}^t f(s) ds = f(t)$

$f(t) = 0$

$f(t) = 0$

so  $f(t) = 0$

so  $f(t) = 0$

(\*)  $f(t) = 0$

(5)  $\frac{d}{dt} C = \frac{d}{dt} \int_{0}^t f(s) ds = f(t)$

so  $f(t)$  is continuous and differentiable on  $[0, t]$ .

(6)  $\frac{d}{dt} C = \frac{d}{dt} \int_{0}^t f(s) ds = f(t)$

so  $f(t)$  is continuous and differentiable on  $[0, t]$ .

$(\frac{d}{dt} f(t)) = 0$

(7)  $\frac{d}{dt} C = \frac{d}{dt} \int_{0}^t f(s) ds = f(t)$

so  $f(t)$  is continuous and differentiable on  $[0, t]$ .

so  $f'(t) = 0$  and  $f'(t) = 0$  is continuous and differentiable on  $[0, t]$ .

so  $f'(t) = 0$  and  $f'(t) = 0$  is continuous and differentiable on  $[0, t]$ .

so  $f'(t) = 0$  and  $f'(t) = 0$  is continuous and differentiable on  $[0, t]$ .

(8)  $\frac{d}{dt} C = \frac{d}{dt} \int_{0}^t f(s) ds = f(t)$

so  $f(t)$  is continuous and differentiable on  $[0, t]$ .

so  $f(t)$  is continuous and differentiable on  $[0, t]$ .

rechte Ende der Klammer weglassen, in dem wir annehmen, dass wir den Regulationsverlauf 172 in solchen Zeitpunkten studieren, wo die Bedingung  $t \gg \frac{R^2}{D}$  erfüllt ist. In den später zu besprechenden Verfahren Zsigmondy's betrifft die Länge des hierdurch ausgeschlossenen Aufgangsstadiums ca.  $10^3$  bis  $10^4$  Sekunden, was die praktische Bedeutungslosigkeit \*) eines Zusatzglieds illustriert. Dadurch werden alle Überlegungen erheblich vereinfacht, in dem nach (6) zu schließen ist, dass die Wahrscheinlichkeit <sup>(\*)</sup> einer Anlagerung (pro Zeiteinheit) an die Kugel R konstant ist und gegeben wird durch das Produkt aus  $4\pi DR$  und der in ihrer weiteren Umgebung (eigentlich für  $r=\infty$ ) verschwunden Teilchenzahl  $v_0$  pro Volumeneinheit:  $w = 4\pi DR v_0$  ----- (10)

Würden wir nun anstatt eines einzigen hervorgehobenen Teilchens eine Anzahl  $v_0$  derartiger, als Kondensationskerne wirksamer Teilchen ins Auge fassen (welche sich aber gegenseitig nicht beeinflussen dürfen, also in relativ großen Entfernungen von einander sein müssen), so wäre zu schließen, dass zur Zeit t die Anzahl der darunter noch frei bleibenden einzelnen Primärteilchen  $v_1$  beträgt:

$$v_1 = v_0 e^{-4\pi DR v_0 t} \quad \text{----- (11)}$$

und die Anzahl der im Zeitraum dt stattfindenden Anlagerungen wäre:

$$-dv_1 = 4\pi DR v_0 v_1 dt$$

d.h. die prozentuelle Abnahme der Zahl der einzelnen Teilchen wäre gegeben durch

$$-\frac{dv_1}{v_1} = 4\pi DR v_0 dt \quad \text{----- (12)}$$

Zuletzt ist also die Anzahl der an ein Primärteilchen durchschnittlich im Zeitraum dt austretenden Teilchen, falls man vorausstellt, dass jedes Primärteilchen festgehalten wird, und dass in seiner weiteren Umgebung die ursprünglich gegebene

\*) Die Vereinfachung des Zusatzglieds ist offenbar auch für Fälle gestattet, wo die Zahl  $v_0$  reell variabel ist, falls nur die ~~die~~ Änderung von  $v_0$  genügend langsam erfolgt, d.h. falls sie gering ist innerhalb der Zeitdauer  $R^2/D$ . Im Folgenden wird davon stillschweigend Gebrauch gemacht; es erfordert dies, dass die Regulationszeit ~~ist~~  $\frac{1}{4\pi DR v_0}$  sehr klein ist im Vergleich zu  $\frac{D}{R^2}$ , was darauf hinauskommt, dass  $4\pi R^3 v_0 \ll 1$  sei, eine Bedingung, die höchstens für äußerst konzentrierte Lösungen erfüllt sein dürfte.

\*\*) Hiermit ist die vorher berührte Schwerpunktigkeit bestätigt, welche die Möglichkeit mehrfacher Anlagerungen betrifft. Es wäre tatsächlich — in Übereinstimmung mit dem Erklären — nicht genau richtig, die Wahrscheinlichkeit  $w$  für eine Anlagerung <sup>an ein Teilchen</sup> gleich  $4\pi DR v_0$  (Sichtung 10) zu setzen, da die Äquivalenz des Anlagerungsprozesses und des Diffusionsprozesses <sup>pro prosess</sup> in Fällen mehrfacher Anlagerungen gestört ist. Es besteht aber vollständige Äquivalenz für jene Kondensationskerne  $v_1$ , welche bis zum jetzigen Moment noch keine Anlagerung erfahren haben, und das ~~ist~~ große zum Wahrscheinlichkeit, da es interessiert, wenn es sich um die Verminderung der Zahl der Primärteilchen handelt. Mit andern Worten: Die Formel (10) ist genau richtig, wenn man sie auf das Stattfinden einer ersten Anlagerung / blickt.   
 (an den hervorgehobenen Teilchen)

$\sin \alpha = \frac{1}{2} \sqrt{3}$

Teilchenzahl  $v_0$  aufrecht erhalten wird.

Nun könnte man versuchen, daraus in einfacher Weise die wirkliche Veränderungsgeschwindigkeit der Zahl der Primärteilchen zu bestimmen, in dem man die allmähliche Abnahme derselben in dem Ausdrucke auf der rechten Seite der Gleichung (12) berücksichtigt, d. h. in dem man  $v_0$  durch  $v_1$  ersetzt. Auf diese Weise würde die charakteristische Reaktionsgleichung zweiter Ordnung Differentialgleichung resultieren:

$$\frac{1}{v_1^2} \frac{dv_1}{dt} = - 4\pi DR \quad \text{--- (13)}$$

welche das Integral ergibt:

$$v_1 = \frac{v_0}{1 + 4\pi DR v_0 t} = \frac{v_0}{1 + \frac{t}{T}} \quad \text{--- (14)}$$

Der wirkliche Verlauf wird also in sehr einfacher Weise von einem einzigen Koeffizienten

$$T = \frac{1}{4\pi DR v_0} \int \text{abhängt}, \text{ welchen wir fortan als "Koagulationszeit" bezeichnen werden.} \quad \text{--- (15)}$$

In dieser ~~Hypothese~~ Rechnung sind aber noch zwei wesentliche Verbesserungen anzubringen, und zwar mit Rücksicht auf:

- 1) die Eigenbewegung des neu gebildeten Teilchens,
- 2) den koagulierenden Einfluss der mehrfachen Teilchen.

Da das angublichlich in Betracht gezogene Teilchen nicht unbeweglich ist, sondern seine Brown'schen Bewegungen in ganz analoger Weise ausführt wie die übrigen Teilchen, muss man bei Verlegung des Koordinaten-Ausgangspunktes <sup>(in den zentralen Mittelpunkt)</sup> die übrigen Teilchen die wirklichen Relativbewegungen ausführen lassen.

Nun kann man leicht nachweisen, dass die relative ~~Absolute~~ Bewegung zweier Teilchen, welche unabhängig von einander <sup>Brown'sche</sup> Molekularbewegungen nach Maßgabe der Diffusionskonstanten  $D_1, D_2$  ausführen, wiederum eine Brown'sche Molekularbewegung ist, und zwar eine solche, die durch eine Diffusionskonstante  $D_1 + D_2$  charakterisiert ist. Demnach Wahrscheinlichkeit, dass die nach Ablauf der Zeit  $t$  erreichte Verschiebung aus der Ruhelage  $\xi - \xi + \alpha\xi$  betrage, resultiert als Produkt der von einander unabhängigen Wahrscheinlichkeiten, dass ein Teilchen sich um  $x$ , das andere um  $\xi + \alpha$  verschoben habe, welche nach Lant Gleichung (2) darstellt, als:

$$W(\xi) d\xi = \int_{x=-\infty}^{+\infty} W(x) dx W(\xi + \alpha) d\xi = \frac{d\xi}{2\pi t \sqrt{D_1 D_2}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{x^2}{4D_2 t}} - \frac{(\xi + \alpha)^2}{4D_1 t} dx = \frac{-\frac{\xi^2}{4(D_1 + D_2)t}}{2\sqrt{\pi(D_1 + D_2)}} d\xi \quad \text{--- (16)}$$

Für die Relativbewegung gilt also dieselbe Formel (2), wie für die absolute Bewegung, aber mit einem Koeffizienten  $D_1 + D_2$  anstatt  $D$ . Handelt es sich, wie im vorliegenden Falle, um gleichartige Teilchen, so ist  $D_1 = D_2$  und die Berücksichtigung der <sup>bisher</sup> unterschiedlichen Bewegungen muss also den Koeffizienten  $D$  auf das Doppelte erhöhen.

8

$$8C_{\Lambda Y} = \pi \frac{P^2}{2L}$$

2 wings broken and white

$$\frac{\frac{d}{dt}}{\frac{3}{t} + 1} = \frac{\frac{d}{dt}}{3 \cdot \ln(3t+1)}$$

Nötthin wäre die Abnahme der Zahl der einfachen Primärteilchen durch die Formel gegeben:

(14)

$$v_1 = \frac{v_0}{1 + 8\pi D R \frac{v_0}{2} t} = \frac{v_0}{1 + \frac{2t}{T}} \quad \text{-- (16)}$$

Nach Analogie mit den Gleichungen der chemischen Kinetik ~~kommt~~ man wohl in Gleichung dieser Gestalt von vorn herein erwartet ~~wären~~, falls man, wie wir es bisher taten, nur die Vereinigung der Primärteilchen unter einander in Betracht zieht, da ein solcher Prozess ganz einer bimolekularen Reaktion entspricht. Nun bleibt aber zu berücksichtigen, dass ~~die~~ Abnahme der Primärteilchen auch durch Zusammentreffen mit zweifachen, drei-, mehrfachen Teilchen erfolgt, und zwar werden die betreffenden Glieder analog Gleichung (10) durch Glieder von der Form ~~ist~~  $4\pi D_{1n} R_{1n} v_n$  gegeben sein, wobei  $D_{1n}$  eine Abkürzung ist für  $D_{1n} = D_1 + D_n$  und  $R_{1n}$  den Radius der Wirkungssphäre bedeutet, welche dem Anziehungsbereich zwischen einem einfachen <sup>einem</sup> und ~~und~~ mehrfachen Teilchen entspricht. Im Ganzen resultiert also für die Abnahme der Zahl der einfachen Teilchen die Gleichung:

$$\frac{1}{4\pi} \frac{dv_1}{dt} = - D_{11} R_{11} v_1^2 - D_{12} R_{12} v_1 v_2 - D_{13} R_{13} v_1 v_3 - \dots \quad \text{-- (17),}$$

Andererseits gelten analoge Verhältnisse auch für das allmähliche Verschwinden der Doppelteilchen; aber bei diesen ist überdies auch ~~die~~ positive Bildungsgeschwindigkeit <sup>verschwindend</sup> in Rechnung zu stellen, in dem aus je zwei Einzelpartikeln ein doppeltiges entsteht:

$$\frac{1}{4\pi} \frac{dv_2}{dt} = \frac{1}{2} D_{11} R_{11} v_1^2 - D_{12} R_{12} v_1 v_2 - D_{22} R_{22} v_2^2 - D_{23} R_{23} v_2 v_3 \quad \text{-- (17),}$$

Dreifache Teilchen bilden sich bei jedem Zusammentreffen eines einfachen mit einem <sup>doppelten</sup> dreifachen:

$$\frac{1}{4\pi} \frac{dv_3}{dt} = D_{12} R_{12} v_1 v_2 - D_{13} R_{13} v_1 v_3 - D_{23} R_{23} v_2 v_3 - \dots \quad \text{-- (17),}$$

Vierfache Teilchen entstehen sowohl durch Vereinigung zweier doppelter, wie eines einfachen und eines dreifachen:

$$\frac{1}{4\pi} \frac{dv_4}{dt} = \frac{1}{2} D_{22} R_{22} v_2^2 + D_{13} R_{13} v_1 v_3 - D_{14} R_{14} v_1 v_4 - \dots \quad \text{u.s.w.} \quad \text{-- (17),}$$

Eine exakte Weiterführung der Rechnung wird nun de durch unmöglich gemacht, dass die  $D_{ik}$  und  $R_{ik}$  für mehrfache Teilchen nicht exakt berechenbar sind, da dieselben ja keine Regelform besitzen. Man muss sich daher mit einer gewissen Annäherung begnügen, indem man für die betreffenden Ausdrücke — mit Ausnahme des  $D_{11} R_{11}$  — plausible vereinfachende Annahmen einführt. Beschränkt man sich auf das Anfangsstadium der Reaktion, wie das bei den Messungen Zsigmondy's der Fall war, so hat übrigens eine ~~die~~ dadurch bedingte Ungenauigkeit wenig zu bedeuten, da aufgangs der <sup>Einfluss</sup> ~~T~~ der mehrfachen Teilchen überhaupt wenig aus macht.

(1)  $\frac{1}{\lambda} = \frac{1}{\lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3 + \dots}$

(11)  $\frac{1}{\lambda} = \frac{1}{\lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3 + \dots}$

and we have  $\lambda_1 = \lambda_2 = \lambda_3 = \dots$  so  $\lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3 + \dots = \lambda_1(1 + 2 + 3 + \dots)$   
so  $\lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3 + \dots = \infty$  so  $\frac{1}{\lambda} = 0$ .

(2)  $\frac{1}{\lambda} = \frac{1}{\lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3 + \dots}$

and we have  $\lambda_1 = \lambda_2 = \lambda_3 = \dots$  so  $\lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3 + \dots = \lambda_1(1 + 2 + 3 + \dots)$   
 $\lambda_1 < \infty$  so  $\lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3 + \dots < \infty$  so  $\frac{1}{\lambda} > 0$ .

(3)  $\frac{1}{\lambda} = \frac{1}{\lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3 + \dots}$

and we have  $\lambda_1 = \lambda_2 = \lambda_3 = \dots$  so  $\lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3 + \dots = \lambda_1(1 + 2 + 3 + \dots)$   
 $\lambda_1 < \infty$  so  $\lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3 + \dots < \infty$  so  $\frac{1}{\lambda} > 0$ .

(4)  $\frac{1}{\lambda} = \frac{1}{\lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3 + \dots}$

and we have  $\lambda_1 = \lambda_2 = \lambda_3 = \dots$  so  $\lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3 + \dots = \lambda_1(1 + 2 + 3 + \dots)$   
 $\lambda_1 < \infty$  so  $\lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3 + \dots < \infty$  so  $\frac{1}{\lambda} > 0$ .

(5)  $\frac{1}{\lambda} = \frac{1}{\lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3 + \dots}$

and we have  $\lambda_1 = \lambda_2 = \lambda_3 = \dots$  so  $\lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3 + \dots = \lambda_1(1 + 2 + 3 + \dots)$   
 $\lambda_1 < \infty$  so  $\lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3 + \dots < \infty$  so  $\frac{1}{\lambda} > 0$ .

Wir wollen also auch mehrfache Teilchen näherrungsweise als Kugeln betrachten und wollen annehmen, dass der Wirkungsradius derselben dem Kugeldurchmesser proportional ist; letztere Annahme wird durch die später dargestellten experimentellen Resultate wahrgenommen, denn infolge  $R_{ik}$  setzt von der Größenordnung des Kugeldurchmessers ergibt. Treffen nun zwei Kugeln von verschiedenen Radien zusammen, so ist die natürliche Annahme ~~da~~ — analog wie bei Betrachtung der molekularen Zusammenstoße in der Gastheorie —:

$R_{ik} = \frac{1}{2}(R_i + R_k)$ . Ist  $R$  gleich dem Kugeldurchmesser, so heißt das, dass die Teilchen sich bei Annäherung anziehen.

Da nun laut (1) die Diffusionskonstanten den Teilchendurchmessern umgekehrt proportional sind, gilt:

$$D_{ik} R_{ik} = \frac{1}{2}(D_i + D_k)(R_i + R_k) = \frac{DR}{2} \frac{(R_i + R_k)^2}{R_i R_k} \quad \text{--- --- --- (18)}$$

Für gleiche Radien  $R_i = R_k$  folgt also derselbe Wert:  $D_{ik} R_{ik} = DR$ , welcher von vornherein für  $D_{ik} R_{ik}$  angenommen war, und man überzeugt sich, dass die Größenordnung des betreffenden Zusammendruckes auch bei einigermaßen verschiedenen Radien-Verhältnissen die gleiche bleibt. Somit wollen wir zur Vereinfachung der Rechnung sämtliche Konstanten \*)

$$4\pi D_{ik} R_{ik} = \rho \pi DR = 2\alpha \quad \text{--- --- --- (19)}$$

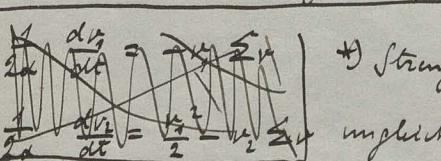
setzen und erhalten darauf das Gleichungssystem:

$$\left. \begin{aligned} \frac{1}{2\alpha} \frac{dv_1}{dt} &= -v_1^2 - v_1 v_2 - v_1 v_3 - v_1 v_4 - \dots \\ \frac{1}{2\alpha} \frac{dv_2}{dt} &= \frac{v_1^2}{2} - v_1 v_2 - v_2^2 - v_2 v_3 - \dots \\ \frac{1}{2\alpha} \frac{dv_3}{dt} &= v_1 v_2 - v_1 v_3 - v_2 v_3 - v_3^2 - \dots \\ \frac{1}{2\alpha} \frac{dv_4}{dt} &= \frac{v_2^2}{2} + v_1 v_3 - v_1 v_4 - v_2 v_4 - \dots \end{aligned} \right\} \quad \text{--- --- --- (20)}$$

Dies lässt sich trotz seiner komplizierten Gestalt ganz überraschend leicht integrieren. Wenn nämlich zur Abkürzung für die augenblickliche Gesamtzahl aller Teilchen die Bezeichnung

$$v_1 + v_2 + v_3 + v_4 + \dots = \sum v \quad \text{--- --- --- (21)}$$

eingeführt wird, so nimmt jedes System die Gestalt an:



\*) Strenge genommen, wäre allerdings die <sup>symmetrische</sup> Schwerpunktsgeschwindigkeit ungleicher Teilchen größer als jene gleich großer Teilchen, was vielleicht in Betracht kommen könnte, falls man es ~~mit~~ von vornherein mit einem Gemisch von Teilchen sehr bedeutender Größenunterschiede zu tun ~~hat~~ hat. Auftrag der Korrekturen in Fällen, wo die ~~symmetrische~~ Bezeichnung (19) nicht gültig ist, siehe auch Seite 21.

$$x_2 = \sqrt{C_{12}} = \sqrt{C_{11} C_{22}}$$

19. 12. 19. 20. 21. 22.

$$\dots - \frac{1}{2} + \frac{1}{2} - \frac{1}{2} + \dots$$

and that was enough to bring them on for the day.

*John Clegg*

which was broken when I was shot over me ~~so~~ as much that I could remove the shell as fragments  
into or out of my body that's all affected, but ~~that~~ out we didn't know which side it hit us. Now  
it took about two hours fighting them off, you know ~~and~~

$$\left. \begin{aligned} \frac{1}{2\alpha} \frac{d\nu_1}{dt} &= -\nu_1 \sum \nu \\ \frac{1}{2\alpha} \frac{d\nu_2}{dt} &= \frac{\nu_1^2}{2} - \nu_2 \sum \nu \\ \frac{1}{2\alpha} \frac{d\nu_3}{dt} &= \nu_1 \nu_2 - \nu_3 \sum \nu \\ \vdots \\ \frac{1}{2\alpha} \frac{d\nu_k}{dt} &= \frac{1}{2} [\nu_1 \nu_{k-1} + \nu_2 \nu_{k-2} + \nu_3 \nu_{k-3} + \dots + \nu_{k-1} \nu_1] - \nu_k \sum \nu \end{aligned} \right\} \quad \text{--- (22)}$$

und durch Summierung sämtlicher Gleichungen erhält man die Differenzialgleichung für  $\sum \nu$ :

$$\frac{1}{\alpha} \frac{d(\sum \nu)}{dt} = -(\sum \nu)^2$$

aus welcher nun mehr folgt:

$$\sum \nu = \frac{\nu_0}{1 + \alpha \nu_0 t} = \frac{\nu_0}{1 + 4n DR \nu_0 t} = \frac{\nu_0}{1 + \frac{t}{T}} \quad \text{--- (23)}$$

Mit Hilfe dieses Ausdrückes können nun die übrigen Gleichungen sukzessive integriert werden:

$$\left. \begin{aligned} \nu_1 &= \frac{\nu_0}{[1 + \alpha \nu_0 t]^2} = \frac{\nu_0}{[1 + 4n DR \nu_0 t]^2} = \frac{\nu_0}{[1 + \frac{t}{T}]^2} \\ \nu_2 &= \nu_0 \frac{\alpha \nu_0 t}{[1 + \alpha \nu_0 t]^3} \\ \nu_3 &= \nu_0 \frac{[\alpha \nu_0 t]^2}{[1 + \alpha \nu_0 t]^4} \\ \nu_k &= \nu_0 \frac{[\alpha \nu_0 t]^{k-1}}{[1 + \alpha \nu_0 t]^{k+1}} \end{aligned} \right\} \quad \text{--- (24)}$$

Es lässt sich leicht a posteriori nachweisen, dass die allgemeine Gleichung (22) durch letzteren Ausdruck erfüllt wird, sowie dass tatsächlich die Summierung der Teilchensahlen den Ausdruck (23) ergibt.

Unsere unvollständige Rechnung folge muss also nicht die Zahl der Primärteilchen, sondern die Gesamtzahl aller Teilchen  $\sum \nu$  nach Hartlage der einfachen Reaktionsgleichung weiter Ordnung  $\frac{t}{T}$  abnehmen. Die Zahl der Primärteilchen nimmt somit wesentlich rascher ab, so dass sie nach Ablauf der Regulationszeit  $T = \frac{1}{\alpha \nu_0}$  nur noch ein Viertel der Anfangszahl  $\nu_0$  beträgt. Die Zahl der Doppelteilchen wächst dagegen von Null an, und zwar anfangs am raschesten, und erreicht zur Zeit  $\frac{T}{2}$  den Maximalwert  $\nu_2 = \frac{4}{27} \nu_0$ , worauf sie wieder in beschleunigtem Rhythmus abnimmt und sich endlich asymptotisch der Null nähert. Die dreifachen, ...  $k$ -fachen Teilchen haben anfangs verschieden große Verdopplungs geschwindigkeit, ihre Anzahlen erreichen sukzessive immer geringere Maximalwerte:

$$\nu_k = \nu_0 \frac{(k-1)^{k-1}}{(k+1)^{k+1}} \quad \text{in immer weiter entfernten Zeitpunkten: } t = \frac{k-1}{2} T.$$

Die graphische Darstellung (Fig. 1.) der ~~Abhängigkeit~~ relativen Teilchensahlen  $\frac{\sum \nu}{\nu_0}, \frac{\nu_2}{\nu_0}, \frac{\nu_3}{\nu_0}, \dots$

$$\sqrt{3} \cdot \frac{1}{2} = \frac{\sqrt{3}}{2} \cdot \frac{1}{2}$$

$$\sqrt{3} \cdot \frac{1}{2} - \frac{\sqrt{3}}{2} = \frac{\sqrt{3}}{2} \cdot \frac{1}{2}$$

$$\sqrt{3} \cdot \frac{1}{2} - \frac{\sqrt{3}}{2} = \frac{\sqrt{3}}{2} \cdot \frac{1}{2}$$

$$\sqrt{3} \cdot \frac{1}{2} - \left[ \sqrt{3} \cdot \frac{1}{2} + \sqrt{3} \cdot \frac{1}{2} - \sqrt{3} \cdot \frac{1}{2} + \sqrt{3} \cdot \frac{1}{2} \right] \frac{1}{2} = \frac{\sqrt{3}}{2} \cdot \frac{1}{2}$$

we get understand that we consider different situations from which we can have

$$\sqrt{3} \cdot \frac{1}{2} = \frac{\sqrt{3}}{2} \cdot \frac{1}{2}$$

$\therefore \sqrt{3} \cdot \frac{1}{2}$  is same as  $\frac{\sqrt{3}}{2} \cdot \frac{1}{2}$

$$(2) \quad \frac{\frac{\partial^2}{\partial x^2}}{\frac{\partial^2}{\partial x^2} + 1} = \frac{\frac{\partial^2}{\partial x^2}}{3 \cdot 2 \cdot 3 \cdot x + 1} = \frac{\frac{\partial^2}{\partial x^2}}{3 \cdot 2 \cdot x + 1} = 2 \cdot \frac{\partial^2}{\partial x^2}$$

∴ here targeted number required is  $\sqrt{3} \cdot \frac{1}{2}$  which has one more additional term than  $\sqrt{3} \cdot \frac{1}{2}$ .

$$\left[ \frac{\partial^2}{\partial x^2} \right] = \frac{\frac{\partial^2}{\partial x^2}}{3 \cdot 2 \cdot 3 \cdot x + 1} = \frac{\frac{\partial^2}{\partial x^2}}{3 \cdot 2 \cdot x + 1} = \frac{1}{3}$$

$$(2) \quad \frac{\frac{\partial^2}{\partial x^2}}{\frac{\partial^2}{\partial x^2} + 1} = \frac{\frac{\partial^2}{\partial x^2}}{3 \cdot 2 \cdot 3 \cdot x + 1} = \frac{\frac{\partial^2}{\partial x^2}}{3 \cdot 2 \cdot x + 1} = \frac{1}{3}$$

$$\frac{3 \cdot 2 \cdot x}{3 \cdot 2 \cdot x + 1} = \frac{1}{3}$$

$$3 \cdot 2 \cdot x = 1$$

$$6 \cdot x = 1$$

$$x = \frac{1}{6}$$

$$\frac{3 \cdot 2 \cdot x}{3 \cdot 2 \cdot x + 1} = \frac{1}{3}$$

$$3 \cdot 2 \cdot x = 1$$

$$6 \cdot x = 1$$

$$x = \frac{1}{6}$$

From (2) find all examples we make whenever writing a think like this  $\frac{\partial^2}{\partial x^2}$  is  
understanding its different and important work with the help of this

target (2), understand not

understanding what is the role count of the general application around  
functions with their derivatives we say that we consider the functions in which we  
are not interested in derivatives at that point  $x = 0$ , numbers function other  
than  $x = 0$  in this case now  $\frac{1}{x} = 1$  the derivative is  $\frac{1}{x^2}$  then we can see that  
as we take the opposite below understand that it is  $\frac{1}{x^2}$  right or the product  
 $\frac{1}{x^2} = 1$  the function is  $\frac{1}{x^2}$  on the curve, at where we define our  
and  $x = 0$  is the point where the function does not exist so when we focus  
on this function we can see that the function is not defined in this place so  
this function is quite good function which is not exist at  $x = 0$ . But with  
the function, we can't say anything about this function although we understand of function

$$\frac{1}{x^2} = \frac{1}{x^2} \text{ if } x \neq 0 \text{ otherwise } \frac{1}{x^2} \text{ is } 0 \text{ when } x = 0$$

$\frac{1}{x^2} = \frac{1}{x^2}$  when  $x \neq 0$  and  $\frac{1}{x^2} = 0$  when  $x = 0$  so  $\frac{1}{x^2}$  is multivalued excepting at  $x = 0$

17

in Abhängigkeit von der Zeit  $\frac{t}{T}$ , giebt ein recht übersichtliches Bild des ganzen theoretisch voranscheinenden Koagulationsvorganges.

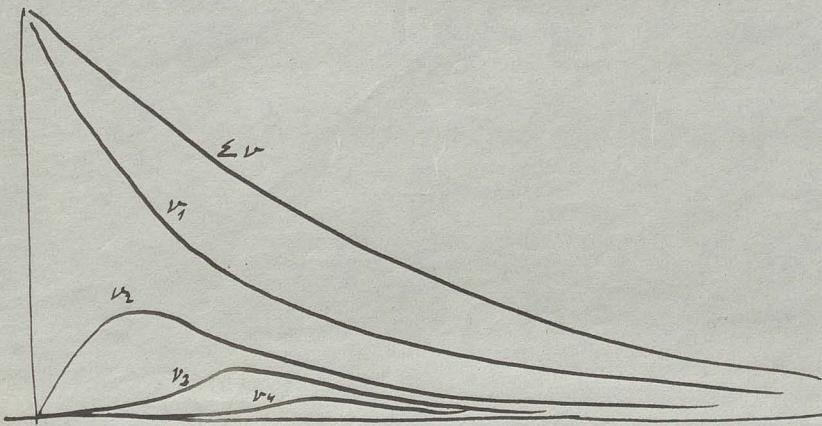


Fig. (1)

Wird also die Zeit im Nennerstab der Koagulationszeit  $\frac{T}{T}$  als Einheit ~~ausgedrückt~~<sup>aufgetragen</sup>, so sind die ~~in Brüchen~~ in Relativwerten der Teilchenzahlen ausgedrückten Koagulationskurven von der Art und Stärke der Teilchen, von der Konzentration der Lösung, der Art des Mediums, der Temperatur u.s.w. unabhängig, woraus es ist natürlich, dass es sich um kugelförmige Teilchen handelt. In praktischer Hinsicht ist hierbei der Umstand bemerkenswert, dass sich die Koagulationszeit  $T$  einer gegebenen Lösung durch Verdunnen derselben bedeutig verlängern lässt, trotzdem es sich um "rasche" Koagulation ~~handelt~~ handelt, da  $T$  mit  $v_0$  direkt proportional sein muss, ferner, dass  $T$  ~~in~~ <sup>in</sup> gewisser Masse von der Art der Teilchen und des Mediums abhängt ~~ist~~.

#### IV. Vergleich mit Zsigmondy's Messungen.

Den Anlass zum Aufbau der vorstehenden Theorie hatten, wie erwähnt, grosse Messungen Zsigmondy's gebildet, bei welchen das Fortschreiten der Koagulation ~~in~~ sehr homogenen Kolloiden Goldlösungen unter Einwirkung starken Elektrolytzusatzes quantitativ verfolgt wurde. Die ~~Re~~ Bedeutung des letzten Umstands wird durch einige, mir von Zsigmondy mitgeteilte Beobachtungen erläutert, denen zufolge ~~die~~ zur Erzielung eines bestimmten, durch den Farbumschlag Rot-Violettrot äußerlich gekennzeichneten Koagulationsgrades folgende Zeiten  $T$  bei verschiedenen  $\text{NaCl}$  Konzentrationen erschienlich waren:

c	5	10	20	50	100	150	200	300	Millimol : Liter	500	**
$T$	>150	12	7,2	7	7	6,5	7,5	7,5	7	7	

Da zu den eigentlichen Messungen eine Konzentration von 100 Millim. verwendet wurde, bereichen mich jene Versuche auf die "rasche" Koagulation, bei welcher die Geschwindigkeit des Prozesses von der Konzentration unabhängig ~~ist~~ erscheint. Durch letzterum Umstand unterscheiden sich dieselben also sehr wesentlich von früheren analogen Untersuchungen J. Reistig's und A. Goleckis, bei welchen der mehrere Tage dauerte,

\* a.a.O. (S. 3)

\*\*) Die Abweichungen von 7 Sekunden bis 50 bis 500 Millimol  $\text{NaCl}$  sind auf die Beobachtungsfähigkeit bei sehr hohem Pfeilgrad zurückzuführen.

Afterwards many more fish, and the second time in May, I took up my residence in  
Smyrna, not being able to find any other place.



The line or threshold which the otolithogen is detected in the fish is not  
one constant throughout all species, and varies with the species, as well as  
with the age of the fish. In most cases it is found that the fish are  
otolithogenous when they are first hatched, and that they are  
not until later that they become non-otolithogenous. This  
threshold is not constant, and varies with the species, and  
with the age of the fish. The threshold is also dependent upon  
the environment in which the fish is living.

### General arrangement of the otolithogen.

There are three main parts in the otolithogen: the otolith, the  
neuroglial cells, and the supporting cells. The otolith is composed  
of calcium carbonate, and is surrounded by a thin membrane.  
The neuroglial cells are the supporting cells, and are found to be  
more numerous than the otolithogen. The supporting cells are  
more numerous than the otolithogen, and are found to be more  
numerous than the otolithogen. The supporting cells are more  
numerous than the otolithogen, and are found to be more

Distance (mm)	0.0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1.0
Distance (mm)	0.0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1.0

The distance between the otolithogen and the supporting cells is about  
one millimeter. The otolithogen is located just above the supporting cells.  
The supporting cells are located just below the otolithogen.  
The distance between the otolithogen and the supporting cells is about  
one millimeter. The otolithogen is located just above the supporting cells.  
The supporting cells are located just below the otolithogen.

118

durch geringen Elektrolyt zusehends wirkte Koagulationsprozess mittels Teilchenzählungen verfolgt wurde.

Ein anderes Unterscheidungsmerkmal gegenüber den bisherigen Untersuchungen ist die durch die Herstellungsart bedingte große Geschwindigkeit der Kolloidteilchen und die Abwesenheit amikroskopischer Ultrateilchen; dasselbe ist für die Anwendbarkeit unserer Theorie sehr wichtig, da ~~es eine genaue Unterscheidung der einzelnen und mehrfachen Teilchen ermöglicht~~ sonst die rechbare Vermehrung der Teilchenzahl <sup>(zu rechbare)</sup> infolge Zusammenlegung unsichtbar kleiner Teilchen im ersten Stadium

ins Gewicht fallen würde. Auch aus dem Grunde war die Geschwindigkeit sehr erwünscht, ~~weil sie eine Unterscheidung der Teilchen ermöglicht, indem~~ ~~die Zählungen nicht auf die Gesamtzahl, sondern auf die Kategorie der einzelnen primären Teilchen bezogen, welche sich in homogenen Lösungen von den mit heller Farbe leuchtenden Doppelteilchen und mehrfachen Teilchen leicht unterscheiden lassen.~~

Augensichts der Raschheit, mit welcher unter solchen Umständen die Koagulation erfolgte, war ein besonderer Kunstgriff nötig, um die Zählungen zu ermöglichen, und zwar bestand er darin, dass der Koagulationsprozess nach einem gewissen Zeitraum ~~mit~~ durch Vermischung mit einem kräftig wirkenden Schutzkolloid unterbrochen wurde, worauf die Auszählung der Teilchen unter dem Ultramikroskop vorgenommen werden konnte.

Ziemlich steht die bisher ausgeführten Messungen nur als vorläufige an. Da sie aber bis jetzt das einzige uns ~~verfügbar~~ auf diesem Gebiete zur Verfügung stehende Material bilden, welches sich seiner Natur nach zu einem direkten Vergleich mit einer rationellen Koagulationstheorie eignet und welches einen Anhaltspunkt geben kann, ob sich die Koagulation durch den von uns vermuteten Mechanismus erklären lässt, mögen die betreffenden Versuchsreihen hier ausführlich wiedergegeben und vom Standpunkt unserer Theorie diskutiert werden. Hierbei sind die Zahlen in Sekunden angegeben, die Zahlen  $v_1$  in willkürlichen Maße; mit Hilfe des Werts für  $t=0$  wurden aus denselben die nach Formel (24) zu berechnenden Werte der reziproken Koagulationszeit

$$\frac{1}{T} = 4\pi DR v_0 = \frac{1}{t} \left[ \sqrt{\frac{v_{10}}{v_1}} - 1 \right] \quad \dots \quad (25)$$

~~ausgerechnet~~ ermittelt und in die dritten Reiche zusammengetragen; in der vierten Reihe finden sich die sodann nach (24), mit Hilfe des Mittelwertes von  $\frac{1}{T}$  zurück berechneten  $v_1$ -Werte.

afforded us little satisfaction as any intelligent observer does not feel obliged to give up his

opinion before

he has examined the subject at all and may have formed an opinion which is not  
entitled to credit or consideration long before the author of the book has  
had time to examine it in the same; and similarly an author has no more right to

claim his work as good than any man who has not even seen it.

Similarly we must not consider the two first parts of the work as good

merely as we are not yet able to judge them.

However the last part of the book is very good and gives the best summary  
of the subject and the author's method of treatment is very good.

The last part of the book is also very good and the author's method of treatment is  
also very good.

However the last part of the book is also very good and the author's method of treatment is

also very good.

However the last part of the book is also very good and the author's method of treatment is

also very good.

However the last part of the book is also very good and the author's method of treatment is

also very good.

However the last part of the book is also very good and the author's method of treatment is

also very good.

However the last part of the book is also very good and the author's method of treatment is

also very good.

However the last part of the book is also very good and the author's method of treatment is

also very good.

However the last part of the book is also very good and the author's method of treatment is

also very good.

However the last part of the book is also very good and the author's method of treatment is

also very good.

Versuch D:  $v_0 = 0.80 \cdot 10^{-10}$ ;  $r = 13.4 \cdot 10^{-7} \text{ cm.}$

$t$	$v_t$	$\frac{1}{T}$	$v_t$ ber.
0	1.93		1.93
2	1.62	(0.083)	1.71
10	1.17	0.0286	1.14
20	0.75	0.0102	0.76
30	0.52	0.00309	0.53

$$\text{Mittel: } \frac{1}{T} = 0.0299; \quad \frac{R}{r} = 1.40$$

Versuch E:  $v_0 = 0.552 \cdot 10^{-10}$ ;  $r = 24.2 \cdot 10^{-7} \text{ cm.}$

$t$	$v_t$	$\frac{1}{T}$	$v_t$ ber.
0	1.97		1.97
2	1.35	(0.105)	1.65
5	1.19	(0.058)	1.31
10	0.89	0.0490	0.93
20	0.52	0.0475	0.54
40	0.29	0.0403	0.25

$$\text{Mittel: } \frac{1}{T} = 0.0456; \quad \frac{R}{r} = 3.12$$

Versuch F:  $v_0 = 0.27 \cdot 10^{-10}$ ;  $r = 24.2 \cdot 10^{-7} \text{ cm.}$

$t$	$v_t$	$\frac{1}{T}$	$v_t$ ber.
0	1.97		1.97
3	1.56	(0.040)	1.36
20	1.02	0.0195	1.04
40	0.66	0.0183	0.64
"	0.76 (?)	(0.0153)	"
60	0.44	0.0187	0.44
80	0.29 (?)	(0.0126)	0.31

$$\text{Mittel: } \frac{1}{T} = 0.0188; \quad \frac{R}{r} = 2.63$$

Der Umstand, dass die Werte für 2, 3, 5 Sekunden so bedeutend aus der Reihe herausfallen, könnte man dadurch zu erklären versucht sein, dass wir in unserer Theorie eine gewisse Näherung eingeführt haben (Satz 12), welche insbesondere das erste Anfangsstadium beeinflusst. Doch verleiht eine solche Erklärung unsicherheit, da eine Kontrolle mit Hilfe der a.e.O. angeführten Bedingung lehrt, dass der Fehler nur ganz unmerklich sein muss.

Der wahre Grund der Abweichung dürfte wohl darin liegen, dass die Vermischung der Flüssigkeit mit dem Schutzkolloid und des Inwirkungstrotz desselben doch eine gewiss Zeit erfordert, welche bei so kurz dauerndem Versuch schon merklich in Betracht kommt, so dass der tatsächliche Zustand der Lösung einem späteren ~~Zustand~~ Moment entspricht als dem angegebenen Zeitpunkte.

Aus diesem Grunde wurden jene Werte bei der Mittelbildung des Koeffizienten  $\frac{1}{T}$  unberücksichtigt gelassen, ebenso wie die zwei stark herausfallenden Werte der letzten Versuchsreihe, deren einer auch von Erigonandy als fraglich bezeichnet wurde. Mit diesen Ausnahmen stimmen sonst, ~~wie man sieht~~, die rückwärts berechneten Verhältniszahlen  $v_t$  in ~~in~~ recht befriedigender <sup>Weise</sup> ~~Übereinstimmung~~ mit den experimentell ermittelten Werten überein.

Nun ist noch eine andere Prüfung unserer Theorie möglich, da man auf Grund der experimentell gegebenen  $v_0$  Werte auch quantitativ Schlüsse über die <sup>aus den ~~1~~ Werten</sup> Größe der Wirkungssphären ziehen kann. Aus (1) und (15) erhält man nämlich für das Verhältnis des Wirkungsradius zum Teilchendurchmesser  $r$ :

$$\frac{R}{r} = \frac{N}{N_A} \frac{3\pi}{2} \frac{1}{v_0 T}$$

— (26)

四

$$\text{Lumen E: } 10 = \%0.225 \cdot 10^{10} \quad \text{or} \quad 10 = 1.125 \cdot 10^{10}$$

$\mu$	$\delta$	$\mu$	$\delta$
FPT		FPT	0
20.7	(20.0)	2E+	1
1.87	(0.003)	1.7	2
0.83	0.0460	0.80	0
0.2	0.0422	0.25	0
0.25	0.0403	0.25	0
0.25	0.0403	0.25	0
325	$\frac{R}{\mu} = 0.0125$	1.25	0

$$\frac{d\tau}{dt} = \frac{dx}{dt} = 0.025 \cdot 1.750$$

$$\text{and } 0^{\circ} \text{ will be } 0^{\circ}.080 = \frac{1}{12} : \text{ (Answer.)}$$

$$0.4 = \frac{A}{5} ; \quad 0.950.4 = \frac{2}{5}, 1.975.$$

about it & I say that it makes him think, and  
I would rather answer that we are interested, so  
as not to let the more moderate or skeptical men  
feel that we are in earnest when we are  
interested in whether (if that) what they say in  
D.C. is true or not to anyone. There are  
so many other questions which are more important  
at this time. D. is a bit like this all the time  
anyway and will be even more right winged.

$\mu$	$\tau$	$\lambda$	$\alpha$
1.00	1.00	1.00	1.00
0.90	0.90	0.90	0.90
0.80	0.80	0.80	0.80
0.70	0.70	0.70	0.70
0.60	0.60	0.60	0.60
0.50	0.50	0.50	0.50
0.40	0.40	0.40	0.40
0.30	0.30	0.30	0.30
0.20	0.20	0.20	0.20
0.10	0.10	0.10	0.10

$$0.0288 \times 10^{-11} \text{ J} \cdot \text{m}^2$$

24

Die hier nach berechneten  $\frac{R}{r}$  Werte schwanken in ihren Versuchsräumen von 140 bis 312.

Viele  $\frac{R}{r} = 2$  sind, so würde dies bedeuten, dass die Teilchen sich erst bei unmittelbarer Berührung austreiben. Es zeigt sich also, dass ~~es~~ <sup>(im Elektrolyten bei vollständiger doppelter Ladung)</sup> in Übereinstimmung mit unseren Vorstellungen, relativ kleine Wirkungssphären bestehen. kleinere Werte als 2 <sup>würde</sup> allerdings <sup>meine</sup> bisherige Theorie ~~sollte~~ überhaupt nicht zulassen, da die Mittelpunkte der Teilchen sich nicht auf geringere Distanz nähern können, als der  $\frac{D}{2}$  Teilchendurchmesser beträgt. Doch werden wir weiterhin sehen, dass scheinbar auch kleinere Werte jenes Verhältnisses zum Vorschein kommen können, falls nämlich die Voraussetzung nicht richtig ist, dass bei jedem Zusammentreffen sofortige Verdrängung der Teilchen eintritt.

Ob dies die Erklärung des im Versuch D berechneten  $\frac{R}{r}$  Wertes ist, oder ob die unsägliche experimentelle <sup>Erliegquellen mitgespielt haben</sup> ~~Häufigkeit~~, kann ich nicht zu entscheiden. Es wird erst ein ausführlicheres Versuchsmaterial das Gesetz erkennen lassen, welches den Zusammenhang zwischen der Größe der Wirkungssphäre, dem Teilchendurchmesser, der Elektrolytkonzentration u.s.w. ans drückt. Jedenfalls können Tijmondy's Versuche ~~als~~ als ein direktes Zeugnis dafür angesehen werden, dass die hier entwickelte Diffusionstheorie der Koagulation in ihren wesentlichen Zügen der Wirklichkeit entspricht.

#### V. Theorie der langsamen Koagulation.

Obwohl unsere Theorie ursprünglich nur auf den & von Tijmondy experimentell untersuchten Fall der „raschen“ Koagulation zugeschnitten ist, kann sie doch leicht so erweitert werden, dass sie auch Erscheinungen der „langsam“ (bei geringem Elektrolytzusatz eintretenden) Koagulation formell darstellen könnte, vorausgesetzt dass man sich auf Betrachtung des in größter Entfernung vom Gleichgewichtszustand Vorgangs beschränkt, wie er stattfindet. Natürlich wird erst eine Vergleichung mit den bislang experimentell festgestellten Messungen entscheiden können, ob eine solche Erweiterung noch praktisch berechtigt ist, ob also die zu Grunde gelegte Annahme den tatsächlichen Verhältnissen entspricht.

Diese einfache Erweiterung unserer Theorie besteht darin, dass wir uns vorstellen, im Falle unvollständiger Entladung der Doppelschicht seien die Anziehungskräfte der Wirkungssphäre sowit abgeschwächt, dass von den unmittelbar zusammenstoßen den Teilchen nur ein gewisser - von der Elektrolytkonzentration abhängiger - Bruchteil einer sofortigen Verbindung derselben bewirkt. Dann über sieht man leicht, dass alle Formeln (24) auch für die langsame Koagulation gültig bleiben, falls



man dann einfach  $\alpha = 4\pi RD$  ersetzt durch

$$\alpha = 8\pi r D \varepsilon = \frac{4}{3} \frac{H\Theta}{N} \frac{\varepsilon}{\mu}$$

wo  $\varepsilon$  einen der Größe jenes Prozentsatzes entsprechenden Zahlenkoeffizienten bedeutet.

Der quantitative Verlauf der Koagulation wäre also auch hier durch die Kurven der Fig. (1) bestimmt; ~~sie wären also~~ ~~die Kurven sind so zu konstruieren, dass die Koagulationskurven für alle Konzentrationen des Kolloids und des Elektrolyts effin, ~~also~~ (ausgenommen ~~stehen~~) d.h. sie ~~liegen sich dadurch~~ zur Deckung ~~bringen~~, falls man als Ordinaten die ~~Anzahl~~ ~~der unveränderten Kolloide~~ relative Teilchenzahlen und als Abszissen die Zeiten, und zwar bestünde aus dem von  $\varepsilon$  und  $v_0$  abhängigen Maßstab der "Koagulationszeiten"~~

$$T = \frac{3}{4} \frac{N}{H\Theta} \frac{\mu}{\varepsilon v_0} \quad \text{--- (27)}$$

aufträgt.

Dabei ist wohl zu beachten, dass das Schlechtkits-Gesetz weit allgemeiner ist als die spezielle Gestalt der Formeln (23)(24). Auch wenn die Teilchen eine andre als Kugelform hätten, müsste die Schlechtkit in Bezug auf beide Variablen  $\varepsilon$  und  $v_0$  bestehen, obwohl (die Gestalt der Koagulationskurven von jener der Fig. (1) verschieden sein könnte). Dies erzieht man am besten direkt aus den Differentialgleichungen (17), ~~die~~ <sup>dann</sup> ~~allgemeine~~ Gestalt annehmen würden:

$$\frac{dv_k}{dt} = \varepsilon \sum_{i=1}^I A_{ik} v_i v_k - \varepsilon \sum_{j=1}^J B_{ik} v_j v_k$$

wobei die erste Summation sich auf die Bildung, die zweite auf das Verschwinden der betreffenden Teilchenkategorie bezieht, während die Koeffizienten  $A_{ik}, B_{ik}$  irgend welche Funktionen der Größe, Gestalt und der Indizes  $i, k$  sein mögen.

Führt man die neuen Variablen  $\xi_{ik} t = \vartheta, \frac{v_k}{v_0} = n_k; u.s.v. ein$ , so erhalten dieselben die Gestalt:

$$\frac{dn_k}{d\vartheta} = \sum_{i=1}^I A_{ik} n_i n_k - \sum_{j=1}^J B_{ik} n_j n_k$$

welche von  $v_0, \varepsilon$  unabhängig ist, also die Reduzierbarkeit der verschiedenen Koagulationskurven auf ein und dasselbe Kurvensystem ausdrückt — welches <sup>abgesehen von</sup> (24) marklich abweichen könnte.

Die Schlechtkit der ~~bei~~ bestimmen Elektrolytgehalt, aber verschiedene Kolloidkonzentrationen ~~bestimmten~~ <sup>für</sup> Kurven wird selbst dann noch bestehen bleiben, wenn der Wirkungsmaßfaktor  $\varepsilon$  selber eine Funktion der Indizes  $i, k$  wäre, d.h. wenn beispielsweise größere, aus vielen Teilchen bestehende Komplexe ein verhältnismäßig größeres <sup>wirkung</sup> Koagulationsmaß ~~haben~~ haben als die Einzelteilchen\*) — wobei aber dann

\*) Analoge Verhältnisse würden in dem früher besprochenen Falle der raschen Koagulation bestehen, falls der Wirkungsradius  $R$  der als annähernd gültig angenommenen Beschreibung (19) nicht genügt besteht.

$E_4$   
 $E_3$   
 $E_2$   
 $E_1$

四月三十日  
晴天  
風和日麗  
氣溫  
約二十二度

M<sub>1</sub> A<sub>1</sub> - M<sub>2</sub> C<sub>2</sub>

der Koagulationsverlauf für verschiedene Elektrolytarten und Elektrolytmengen ein unähnlicher wäre. Die Möglichkeit eines solchen Verhaltens ist nicht ganz von der Hand zu weisen; im Bereich der reversiblen Koagulationserscheinungen (z.B. Som Odins Schwefelsäure) ist diesbezüglich sicher festgestellt, allerdings gehen ~~dieser~~<sup>literatur</sup> weit über den Rahmen dieser Theorie hinaus, doch könnten vielleicht auch hier dergleichen Komplikationen auftreten, namentlich ~~an~~<sup>bei Vorgängen</sup>, welche vom Bereich der raschen Koagulation weit entfernt sind.  
\*)

Bei allen bisherigen Überlegungen ist übrigens eine stillschweigende Voraussetzung gemacht: dass der Elektrolyt gehabt, welcher die Stärke des  $\epsilon$  bedingt, selber während des Prozesses keine merkbare Änderung erfahre. Wahrscheinlich dürfen die Ähnlichkeitsergebnisse auf die Fälle einschränken, in welchen die Ionenmenge, welche durch die koagulierenden Teilchen absorbiert wird, verschwindend gering ist im Verhältnis zu der in Lösung bleibenden Menge derselben. Gemäß H.R. Kruyt u. J. van der Spek und J. Gamm<sup>\*\*)</sup> wäre dies für die schwach koagulierenden, also vor Allem die einwertigen anorganischen Ionen gültig, während die stark koagulierenden, mehrwertigen und organischen Ionen am Allgemeinen auch stark absorbiert werden, also einen abweichenden Verlauf der Koagulation hervorrufen. Solche verschiedenartigen Komplikationen des Koagulationsverlaufs sind insbesondere in Gamm's später zu besprechender Arbeit zu Tage getreten.

Da die theoretisch rationellste Methode der Teilchenzählungen bisher auf diesem Gebiete nicht direkt angewandt worden ist, dass ein direkter Vergleich mit unserer Theorie möglich wäre, müssen wir im Folgenden das mittelst anderer Methoden gewonnene Material zum Vergleich heranziehen. Diesbezüglich kommen vor allem zwei Methoden in Betracht.

#### VI. Vergleich mit H. Paine's Messungen.

Das vorhin theoretisch abgeleitete Ähnlichkeitssatz ist zuerst von H. Paine als Resultat seiner experimentellen Messungen in einer sehr bemerkenswerten Arbeit<sup>\*\*\*)</sup> ausgesprochen worden. Paine studierte den Verlauf der Koagulation von Drey'schen

\*) Möglicherweise gehören hierher auch jene, von G. Wiegner (Koll. 25. 8, 227, 1911) und A. Golecki (a.c. a.) an inhomogenen Kolloiden gemachte Beobachtungen, wonach sich kleinere Teilchen über angehörende, aber an gleichgroße insbesondere diese Beobachtung einem allgemeinen Gesetz entspricht, wären übrigens noch durch genaue Kontrolle des Steph. Tschonungsmöglichkeitsgrades festzustellen, da ja die Art des Vorganges in einer Richtung zweier Teilchenarten offenbar in hohem Maß von den Teilchenzahlen der beiden Arten abhängen muss.

\*\*) H.R. Kruyt u. J. van der Spek, Vestl. Akad. Amsterdam, 1915 p. 1104; J. Gamm, Koll. Reichssta. VIII, 113, 1916.

\*\*\*) Die interessante Arbeit A. Golecki's kommt nur aus dem S. 18 berührten Grunde nicht in Betracht.

\*\*\*\*) H. Paine, Kolloidchem. Beih. 4, 24, 1912; Koll. ZS. 11, 115, 1912.

immatured series H fine stellate

and). It was time to ~~the~~ straightforward language of the word

$\text{Cu(OH)}_2$ -Solen, in dem er eine gewisse Zeit nach Vermischung mit dem Elektrolyten eine Probe der Lösung entnahm und die bis dahin koagulierte Teilchen durch gähnendes Erhitzen ausschied (heißer Röhrchen), oder in dem er das Abscheiden mittels märtigen Unterkühlens bewerkstelligte (kälter Röhrchen) und sodann in beiden Fällen den in Lösung gebliebenen Kupfergehalt analytisch bestimmte.

Er fand, dass die "Regulationskurven" zusammenfallen, falls als Ordinaten der nicht koagulierte Schalt (in Bruchteilen des Anfangsgehaltes ausgedrückt) und als Abszissen die Zeiten, in einem gewissen Verhältnis verkehrt oder umgekehrt, aufgetragen werden. Da zur Fällung eines gewissen Bruchteiles der Anfangsmenge erforderlichen Zeiten waren ungefähr proportional dem Anfangsgehalt an Kolloid und einer ganzen, zwischen 5 und 6 schwankenden Potenz der Elektrolytkonzentration  $c$  in der Lösung.

Dies stimmt genau mit unserem Schluss überein, wenn wir den Wirkungskoeffizienten  $\varepsilon$  proportional  $c^5$  oder  $c^6$  annehmen. Dieses Potenzgesetz, welches allerdings auch Brennlich u. Ishizaka für andern Fällen mit gewisser Näherung bestätigt fanden, kann übrigens nicht allgemeine Gültigkeit besitzen, denn bekanntlich bewirkt der Elektrolyt unterhalb eines gewissen Schwellenwertes überhaupt keine Regulation, und anderseits wird wieder bei wachsender Menge dieselben sehr bald der Zustand der vollständigen Entladung erreicht, wo die Regulationszeit von der Elektrolytkonzentration <sup>(nicht wesentlich)</sup> gar nicht beeinflusst wird (Vergl. S. 17). Der so auffallend hohe Exponent des Potenzgesetzes drückt nur die Tatsache aus, dass der Vorgang in einem gewissen Bereich für Änderungen von  $c$  so äußerst empfindlich ist.

Es wäre äußerst wichtig, die Abhängigkeit des Wirkungskoeffizienten  $\varepsilon$  von der Elektrolytkonzentration im ganzen Gebiet der letzteren experimentell ~~festzustellen~~ festzustellen, was durch eine Röntgenkristallographie in ungefähr Weise ermöglicht ist. Damit wäre eine Frage, welche bis jetzt durch Angabe von Schwellenwerten, Fällungswerten u. dergl. in recht roher Weise beantwortet wird, exakt gelöst.

~~Taine's~~ Taine's Messungen ergaben über dies <sup>noch</sup> ein recht merkwürdiges Ergebnis: dass nämlich nach dem Zusetzen des Elektrolytes eine gewisse, recht beträchtliche "Incubationszeit" verstreicht, während welcher gar keine wahrbare Wirkung eintritt, bis dann plötzlich starke Regulation einsetzt und später allmählich abnehmend verläuft. Die betreffende Kurve  $P$  (Fig. 2) erinnert an autokatalytische Vorgänge und tatsächlich haben Brennlich und seine Mitarbeiter, Zottermoser, u. A. in dem Regulationsprozess einen autokatalytischen

oben  
 folgt bei  
 eventuell  
 eintretender  
 Verbindung  
 würde das  
 Potenz-  
 gesetz  
 nicht  
 für den  
 ganzen  
 Konzentrations-  
 verlauf  
 gültig  
 sein.

Not more sophisticated and the government does not recognize or not as well - [Ed.]  
notions existing about what has been mentioned you can not  
mention without referring to what is the (Brooks' view) Brooks are  
mentioning factors in not allowing a member him (Brooks' view) to do that is now  
mentioned that does not happen

one thinks it is that information is not available, its code book?

So how (Brooks) are they going to do what not is, they're going to do  
what they're going to do who would be involved working with it without  
which there's going to be additional working with just not is where  
and I'm talking as being specific and I think you are still  
is something for that we need to understand & how's various working  
processes in

understanding we can make various models over time many times to see  
what's what they're doing) with members "s also? I don't know if it's important  
to have separate working time with members in several, a different time  
times it's needed and instead might be stronger than anything else, just not  
working with them to above mentioned working with them together probably not  
constant at least not the continuous open communication is when there's different issues  
and different types of work. We are the most important is or there's good after negotiation like  
negotiations through the communication is not. (At the first) here transferred <sup>new</sup> to the new  
is now negotiation of several working areas in project and each other in our work

the techniques transfer or

and now I understand you have not yet got it, either because who is  
not with ~~the~~ others were not able to take away in negotiations  
in this time. In the same way, and often in negotiations very hard on  
itself, a more qualified other, which is no longer hard they're able just  
taking those, the transferred and not the new

note: and get another new issue which was not yet resolved. ~~done~~  
- not solved, which other time working was approached not without and from the other  
probably more and others found it working with say other countries, this because "the  
published is G. probably can not work with the other time to the other country wrote  
without who did not have enough information the not receive (S. fit) & \* and  
not yet to the main concern to get out in the new environment without some time

Vorgang vermutet, eine Abschirmungsweise, auf welche wir später noch zurückkommen werden.

Der von uns angenommene Mechanismus hat mit Auto Katalyse gar nichts zu tun und auf den ersten Blick ~~ist~~<sup>erscheint</sup> die Existenz der Inkubationszeit mit unserer Theorie unvereinbar zu sein. Betrachten wir aber den Mechanismus der "Kälte" Methode Taine's genauer, welche auf Abschirmung des Koagulations durch Unruhen beruht, und versuchen wir den Einfluss der Bewegung abzuschätzen, indem wir annehmen, die Lösung sei in "lamellärer" Strömung parallel zu  $\vec{x}$ , entlang der  $V_2$  Ebene begriffen.

Infolge der scherenden gegenseitigen Verschiebung der Flüssigkeitsschichten müssten dann Zusammenstöße zwischen den suspendierten Teilchen entstehen, selbst wenn dies oben keine Brownischen Bewegungen ausführen würden, und zwar ~~hauptsächlich~~ <sup>hauptsächlich</sup> durch Häufigkeit schätzungsweise ermittelt werden, indem man sich ein Teilchen im Koordinaten Anfang unbeweglich denkt, mit einer ~~ein~~ <sup>einen</sup> Durchmesser  $R$  gleicher Wirkungssphäre versehen, ~~während~~ <sup>während</sup> die übrigen Teilchenmittelpunkte mit Geschwindigkeiten verschoben werden, welche den Abständen der betreffenden Schichten proportional sind. Beträgt  $v$  das Geschwindigkeitsgefälle  $\frac{\partial u}{\partial z}$ , so ist  $2 \frac{\partial u}{\partial z}$  die Geschwindigkeit der Schicht 2 <sup>... 2+dz</sup> von welcher der Teil ~~die~~  $2 dz \sqrt{R^2 - z^2}$  in den Bereich der Wirkungssphäre gehört; die Anzahl der pro Sekunde die Wirkungssphäre durchstörenden Teilchen wird also gegeben durch:

$$n = 4 \frac{\partial u}{\partial z} v \int_0^R 2 \sqrt{R^2 - z^2} dz = 4 \frac{\partial u}{\partial z} R^3 \int_0^{\frac{R}{2}} \cos^2 \varphi \sin \varphi d\varphi = \frac{4}{3} R^3 v \frac{\partial u}{\partial z}$$

Die relative Wirkung der Bewegung im Verhältnis zur koagulierenden Wirkung der Brownischen Molekularbewegung ist also ihrer Größenordnung nach bestimmt durch den Ausdruck:

$$\beta = \frac{1}{6\pi} \frac{\partial u}{\partial z} \frac{R^3}{D} = \frac{4 r^3 n}{H N} \frac{\partial u}{\partial z} \quad \dots \dots \quad (28)$$

~~Häufigkeit~~ Es hängt also die koagulierende Wirkung des Unruhens in erster Linie von der Teilchengröße ab. Nehmen wir z.B. für Eigmondy's <sup>Gelösungen</sup> Experimente ( $r = 2 \cdot 4 \cdot 10^{-6} \text{ cm}$ ) ein Geschwindigkeitsgefälle  $\frac{\partial u}{\partial z} = 1$  an, so würde sich  $\beta$  von der Größenordnung  $10^{-5}$  ergeben, aber schon für  $\frac{n}{r} = 1$  würde  $\beta = 1$  folgen. Man kann also wohl kurz sagen: mikroskopisches Unruhen ist ohne jeden Einfluss auf die Koagulation der Amikronen und Submikronen, aber es verstößt in auskonditionalem Maße die Koagulationsgeschwindigkeit der mikroskopischen Teilchen. Letztere werden somit durch Unruhen sehr rasch gefällt, während die Submikronen in Lösung verbleiben.

Die von Taine beobachtete Inkubationszeit wäre also als Zeitdauer anzusehen, welche verstrichen muss, bevor sich Teilchen von einem gewissen mikroskopischen Sichtungsgrad in merkbaren

$$x = \pm \sqrt{\frac{a^2 - b^2}{4a^2}} = \pm \frac{\sqrt{a^2 - b^2}}{2a}$$

$$\frac{1}{2} \cdot \frac{1}{2} = \frac{1}{4}$$

<sup>(wenn auch rohe)</sup>  
Knoten bilden.\*). Um sich eine Vorstellung vom quantitativen Verhalten zu bilden, nehmen wir an, das Umrahmene besetzte Füllung aller Teilchen, welche aus mehr als  $k$  Primärteilchen bestehen, wobei  $k$  eine große Zahl ist. Die Menge der in Lösung bleibenden Substanz wird dann gemäß unserem Formeln (24) proportional sein mit dem Ausdrucke:

$$y = v_1 + 2v_2 + 3v_3 + \dots - k v_k = 1 - \left( \frac{t}{t+T} \right)^k \left[ 1 + \frac{kt}{t+T} \right]$$

welcher für große Werte der Zahl  $k$  und des Verhältnisses  $\frac{t}{T}$  übergeht in

$$\lim y = 1 - \left( 1 + \frac{t}{T} \right)^{-\frac{t}{T}}$$

(29)

wenn die Größe  $\frac{t}{T}$  mit  $x$  bezeichnet wird. Die Kurve  $y$  (Fig. 2) hat in der Tat einen etwas ähnlichen Verlauf wie die von Taine gezeichnete ( $P$ ), wenn auch die scharfe Ecke dieses abgemildert erscheint, und durch einen der Abszisse  $x = \frac{1}{3}$  entsprechenden Wendepunkt ersetzt ist.

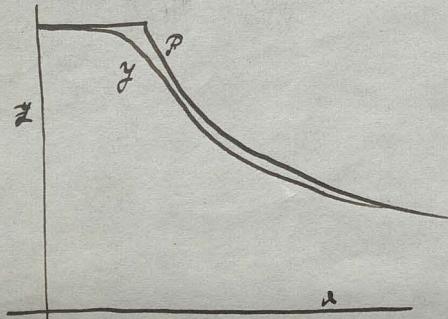


Fig. 2.

An eine quantitative Übereinstimmung in allen Einzelheiten ist bei einer derartigen Abschätzung natürlich nicht zu denken, aber vorher kann man wohl sagen, dass mit der Existenz der Inkubationszeit und der allgemeinen Verlauf der Erscheinung nach unserer Theorie ganz unerwungen erklärt ist.

## VI. Vergleich mit Viskositätsmessungen.

Die meisten Messungen über Koagulationskinetik sind noch Die Notiz, nach welcher die meisten der eingangs erwähnten Untersuchungen über Koagulationskinetik ausgeführt wurden, besteht in der Messung der unterschiedlichen Zähigkeit der koagulierenden Lösung. Anfänglich schien es, als ob die Resultate derselben im Allgemeinen in jüngerer Zeit in ähnlichen Schlüssen führten wie jene der Arbeit Taine's. Ermundlich und Ishizaka bestätigten nämlich den zweiten Teil des Ähnlichkeitstests, in dem die Theoren, welche für koagulierendes  $Al(OH)_3$ -Salz die Abhängigkeit der Zähigkeit von der Zeit ausdrücken, für verschiedene Elektrolytkonzentrationen bei gegebenem Kolloidgehalt stimmig waren, in der Art wie dies auch unsere „einfachste“ Theorie erwarten lässt. Durch die schon Untersuchung dieselben Ergebnisse von Gann ist diese Behauptung allerdings etwas eingeschränkt worden, in dem die Ähnlichkeit sich auf die einzettigen, schwach koagulierenden Elektrolyte beschränkt, während die mehrwertigen Elektrolyte individuelle Unterschiede aufweisen, welche mit dem starker Abhängigkeit zusammenhängen dürfen oder auch

\*<sup>†</sup> Ähnliche Vermutungen, in weniger bestimmter Form gestellt, finden sich auch bei Taine.

$$2x^4 + 2x^3 + 2x^2 + x - 1 = \frac{x^4 + 1}{x^2 + 1}$$

$$x^2 + \frac{1}{x^2} = 1$$

newspaper may start over on Dec 1 provided we



卷之三

... wieder 1600000<sup>1</sup> für die Arbeit. D.

vieleicht auch auf einer Abhängigkeit des Koeffizienten  $\epsilon$  von der Teilchenzahl beruhen könnte (Vgl. § 21) (26)

Was aber noch wichtiger ist, der erste Teil des Aktivitätsprinzips wäre zufolge Gans's Ressungen<sup>\*)</sup> überhaupt unsatisfakt, indem für verschiedene Kolloidgebäle keine Ähnlichkeit der betreffenden Viskositätskurven besteht; insbesondere verschiebt sich der Windpunkt jener Kurven mit zunehmender Kolloidkonzentration immer mehr gegen den Ausgangspunkt und wird bei starker Konzentration ganz unmöglich. Es gelingt auch nicht, jede Kurve durch eine einheitliche empirische Formel darzustellen. Während Frenndlich und Ishizuka Gedanken der Gestalt

$$\frac{dx}{dt} = k t (1+b x) (1-x)^2 \quad \text{oder} \quad \frac{dx}{dt} = k' t (1+b' x) (1-x) \quad \dots \quad (30)$$

benutzen, finden Gans und Frenndlich, dass dieselben für einen größeren Bereich der Zähligkeitsänderung unzureichend sind, und verwenden für den Anfang~~stetig~~ jedes Vermöches, von ca. 10 bis 60 Prozent Viskositätsänderung (also mit Ausschluss des ersten Stadiums!) eine autokatalytische Gleichung erster Ordnung:

$$\frac{dx}{dt} = k_1 (1+b_1 x) (1-x) \quad \dots \quad (31)_1$$

dagegen ~~schreibt~~ ~~60 Prozent~~ für den späteren Verlauf eine analoge Gleichung zweiter Ordnung:

$$\frac{dx}{dt} = k_2 (1+b_2 x) (1-x)^2 \quad \dots \quad (31)_2$$

berechnungsweise, bei höheren Konzentrationen, die einfache Reaktionsgleichung zweiter Ordnung:

$$\frac{dx}{dt} = k'' (1-x)^2 \quad \dots \quad (31)_3$$

Dabei treten aber selbst in den betreffenden beschränkten Bereichen geblieben fast für jede Kurve bedeutsige, bis über 20% beträchtliche Schwankungen der Konstante  $k$  auf. Dieselben scheinen sonst wenig von der Konzentration abhängen, aber eine formelmäßige Zusammenfassung des ganzen auf verschiedene Konzentrationen bezüglichen Materials wird gar nicht versucht.

Auf die Frage nach der mathematischen Darstellung jener Kurven werden wir noch zurückkommen, aber vor Alem müssen wir uns klar werden: warum versagt hier das Aktivitätsprinzip bei Veränderung der Konzentration? Die Antwort ist gewiß dem im I Abschnitt Gesagten sehr nahelegend: weil die Viskosität<sup>\*\*)</sup> kein direkter Maßstab für den Koagulationsprozess ist.

Würde die Zähligkeit einer Suspension von Teilchen jener Art proportional mit der Anzahl derselben zunehmen, so wäre die relative Viskositätsänderung, bezogen auf Ausgangs- und Endzustand der Koagulation als Endpunkte  $[x = \frac{\mu - \mu_1}{\mu_0 - \mu_1}]$ ,

\* Vgl. insb. S. 85-89 und S. 108-114. Einige Zweifel darüberlich schreiben auch Gans, Frenndlich aufgetragen zu sein.)

\*\*) Daraus kommt noch die große Verschiedenheit der Resultate, welche ~~die~~ mittels verschiednen Methoden erhalten werden (Vgl. Gans's Arbeit).

(bei Koagulierendem Kolloid)

(102)  $\frac{d}{dx} \int_{a}^{x} f(t) dt = f(x)$   $\int_a^b f(t) dt = \int_a^b f(x) dx$   
the right side is a definite integral which is the area under the curve  
from  $x=a$  to  $x=b$ . The left side is the derivative of the function  $F(x) = \int_a^x f(t) dt$ , which is the area under the curve from  $x=a$  to  $x=x$ .  
The derivative of a function is the slope of the tangent line at a point.  
So the derivative of  $F(x)$  is  $f(x)$ .

$$(103) \quad (x-a)(x-b) \int_a^b f(t) dt = \frac{ab}{2} \quad (104) \quad (x-a)(x-b) \int_a^b f(t) dt = \frac{ab}{2}$$

are derived and by using the fundamental theorem of calculus, we find  
that  $\int_a^b f(t) dt$  is the area between two horizontal lines from  $x=a$  to  $x=b$ .  
These two areas (one above the axis, one below the axis) form a rectangle with width  $b-a$  and height  
equal to the positive definite integral since  $f$  is continuous.

$$(105) \quad (x-a)(x-b) \int_a^b f(t) dt = \frac{ab}{2}$$

provided that  $f$  is continuous and  $a < b$  or the area is negative.

$$(106) \quad (x-a)(x-b) \int_a^b f(t) dt = \frac{ab}{2}$$

provide other boundary conditions where the area between two curves is given.

$$(107) \quad (x-a)^2 \int_a^b f(t) dt = \frac{ab}{2}$$

by the striking similarities between derivatives and integrals we find that  
we can find the area between two curves by integrating the difference of the two  
functions over the interval of integration. This is the same as finding the area  
between two curves by subtracting the area under the lower curve from the area  
under the upper curve. This is done by finding the area under the upper curve  
and then subtracting the area under the lower curve.

For example if we want to find the area between two curves  $y_1 = x^2$  and  $y_2 = x$  from  $x=0$  to  $x=1$ , we would integrate  $y_1 - y_2$  from 0 to 1.

Integrating the area under the curve  $y_1 = x^2$  from 0 to 1 gives us  $\frac{x^3}{3}$  evaluated at 1, which is  $\frac{1}{3}$ . Integrating the area under the curve  $y_2 = x$  from 0 to 1 gives us  $\frac{x^2}{2}$  evaluated at 1, which is  $\frac{1}{2}$ .

Subtracting the area under the lower curve from the area under the upper curve gives us  $\frac{1}{3} - \frac{1}{2} = -\frac{1}{6}$ .

$\int_a^b (y_1 - y_2) dx = \int_a^b y_1 dx - \int_a^b y_2 dx$   $\int_a^b y_1 dx - \int_a^b y_2 dx = \int_a^b (y_1 - y_2) dx$

(Fundamental Theorem of Calculus)

war nicht als rationelles Rast, aber doch als Kompromiss des anfänglichen Koagulationszustands für verschiedene Konzentrationen Lösungen brauchbar. Nun gilt aber die Proportionalität der Viskositätsänderung mit dem Schalt nur für sehr verdünnte Lösungen und ist bei größeren Konzentrationen ein rascherer Anstieg derselben außer Zweifel<sup>\*)</sup>. Es folgt dies sowohl aus theoretischen Überlegungen, wenn Einstein's die ursprüngliche Annahme-Rechnung auf die höheren Stufen der Entwicklung ausgedehnt wird, wie auch direkt aus experimentellen Arbeiten verschiedener Forscher.

So findet man auch aus den von Gann angegebenen relativen Viskositätswerten der koagulierten Lösungen, dass das Verhältnis der Zähligkeitszunahme  $\mu - \mu_0$  zum Schalt  $g$  (die Zahlen der dritten Reihe der ~~beständigen~~ unbeständigen Tabelle) folgendermaßen steigt:

$g$	0	1.1	1.5	2.0	2.5	3.0	4.0
$\frac{\mu}{\mu_0}$	1.000	1.260	1.429	1.575	1.837	2.175	2.897
$\frac{\mu - \mu_0}{\mu_0 g}$	0.236	0.286	0.287	0.335	0.392	0.474	

Während also bei genügend verdünnten Verdünnungen kugelförmiger starrer Teilchen die Einstein'sche Formel:  $\mu = \mu_0 [1 + \frac{5}{2} \varphi]$  — (32)

gilt wolle, welche die Viskosität  $\mu$  als Funktion des Volums  $\varphi$  ausdrückt, welches die in  $1\text{ cm}^3$  der Lösung beständigen Teilchen einnehmen, kommen bei größeren  $\varphi$ -Werten die höheren Potenzen von  $\varphi$ , welche in jener Formel noch hinzurufen sind, sehr wesentlich in Betracht. Es ist also die relative Zähligkeitszunahme  $\frac{\mu - \mu_0}{\mu_0 g}$  eine vorderhand ~~noch~~ unbekannte Funktion  $E(g)$  des "wirksamen Volums"  $\varphi$ .

Dass während der Koagulation überhaupt eine Zähligkeitszunahme stattfindet, röhrt offenbar davon her, dass Teilchenaggregate ein größeres Volum einnehmen ("<sup>densibus</sup> stabilisieren") als die Teilchensubstanz selbst, dass also das  $\varphi$ -Volum sehr vergrößert, in dem Rast als einfache Teilchen vorhanden und vielfache Teilchen auftreten. In dem Augenblick, wo für zwei Lösungen die Verhältnisse der Teilchenzahlen  $\frac{v_1}{v_2}, \frac{v_2}{v_3}, \dots, \frac{v_k}{v_1}$  gleich sind, müssen also ihre wirksamen Volumina  $\varphi$  im Verhältnis des Substanzgehaltes, also auch der anfänglichen Teilchenzahlen  $v_0$ , stehen.

Da andererseits jene Verhältnisse  $\frac{v_i}{v_j}, i, j, v_i$  gemäß den Formeln (24) gewisse Funktionen der Zeit und des Parameters  $\frac{1}{T} = \frac{4 \pi RT}{3 N \mu}$  sind, folgt dass die Viskosität, als Funktion der Zeit und der Anfangs-Konzentration des Kolloids

<sup>\*)</sup> Vgl. M. v. Smoluchowski, Koll. 25, 18, 190, 1916.

center of other vehicles and signs as it was safe, slowly and take care not to hit  
any (or) animals and the only reason for not hitting any is because of  
its weight loss &  $\frac{TH}{M} = \frac{1}{2}$  retarded as far as its movement  
losses its retardation - graph as far as its distance is taken

gegeben wird durch einen Ausdruck von der Form:

$$\mu = F[v_0 \Phi(v_0, t)]$$

--- (33)

Es müssen also sämtliche Zähligkeitskurven zusammenfallen, wenn man die Zähligkeit ausdrückt als Funktion des Produktes aus der ursprünglichen Teilchenzahl und dem augenblicklichen Wert des auf ein Teilchen entfallenden "wirksamen Volumens"  $\Phi$ , welches wir kurz als "reduziertes" Volumen bezeichnen wollen. Dieses ist wieder eine Funktion des Produktes aus der Zeit und der ursprünglichen Teilchenzahl  $v_0$ , welches man als "reduzierte" Zeit  $t$  bezeichnen könnte.

Ein systematisches Versuchsmaterial sollte die empirische Ermittlung jener unbekannten Funktionen  $F$  und  $\Phi$  ermöglichen, und dies habe ich an den von Gamm angegebenen Tabellen XIV-XXI auszuführen versucht, in dem ich die Funktion  $F$  in der annähernden Form:  $F(\varphi) = \mu_0 [1 + \alpha \varphi + \beta \varphi^2]$  annehmen und dieselbe für den Koagulations-Endzustand, als Funktion der relativen Werte des wirksamen Endvolumens  $v_0 \Phi(v_0, t_\infty)$  — welches ja dem Schalt proportional sein muss — mittels der für die vier Schalte 1:1 g. s. angegebenen Endwerte  $\mu_0$  berechnete. Es ergab sich:

$$\alpha = 0.146; \beta = 0.082.$$

Diese Berechnungsart wäre ganz gerechtfertigt, wenn die betreffenden  $\mu_0$ -Werte wirklich vollständiger Koagulationszustände entsprochen hätten; nun aber ist zu bedenken, dass man beim Schalt 1:1 g. fast vielmehr zu lange zu warten hat, als beim Schalt 4:1, damit entsprechende Koagulationszustände erreicht werden. Aus dem Vergleich der provisorischen Zähligkeitskurven [ausgedrückt in  $\frac{\mu}{\mu_0}$  als Funktion von  $t$ ] ersieht man, dass zur Zeit  $t = 90$  Minuten beim Schalt  $\approx 1:1$  noch nicht der Endwert von  $\frac{\mu}{\mu_0}$  sondern erst 0.893 desselben erreicht wird. Fügt man eine dem entsprechende Korrektur in die Berechnung ein, so ergibt sich die Funktion  $F$  in der Form:

$$F = \mu = \mu_0 [1 + 0.198 \varphi + 0.069 \varphi^2]$$

--- (34)

Auf Grund dieser Formel habe ich in den von Gamm angegebenen Tabellen für jeden ~~Tabelle~~ Zähligkeitswert zu dem zugehörigen wirksamen Volumen  $\varphi$  berechnet und die durch den Schalt g. dargestellten Zahlen  $\varphi$  — welche somit relative Werte des reduzierten Volumens  $\Phi$  bilden — mit den zugehörigen Werten der ~~reduzierten~~ Zeit  $t$  zusammengestellt. Es zeigte sich, dass trotz der normalen Verschiedenheiten ~~die~~ in den für verschiedene Konzentrationen gelten den Zähligkeitskurven für alle sehr nahe dieselbe Abhängigkeit zwischen dem reduzierten Volumen  $\Phi$  und

and as no such one had his money

$$\left[ \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \oplus \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \right] f^{\star} = f^{\star}$$

$$F = N \times \left[ 0.000 + 0.8913 + \dots \right]$$

which was very wet in the wood. Several small brown fish  
of small smooth species and a few bright red ~~shells~~ ~~shells~~ which were  
large size - of which about half of them were live took and  
which weighed one ton - which I must <sup>say</sup> as first writer  
was not first nor last of the specimens & which included ~~the~~ ~~the~~  
bright red and yellow reddish brownish colors all in ~~the~~ ~~the~~ intercalated  
but I must say which was not the first of the others all in

(29)

der reduzierten Zeit  $\vartheta$  besteht. Als Beispiel seien die werte (auf den Schalt 1'1 und 4'0 bezüglichen) <sup>extremen,</sup> Tabellen angeführt (wobei die höchsten ~~direkt durch den Ausfluss zahlen erzielt sind~~ <sup>die</sup> ausgenommen Schalt: 1'1 g.).

Schalt: 1'1 g.					Schalt: 4'0 g.				
t	m	$\Phi$	$\vartheta$	$\Phi_{rl}$	t	m	$\vartheta$	$\Phi_{rl}$	
52.0	52.4	0.138	0	0.138	0	56.7	0	0.125	
52.2	53.0	0.185	2.2	0.185	2	77.7	8	0.421	
5.5	54.4	0.292	5.5	0.292	5	109.0	20	0.721	
10	57.0	0.470	11	0.470	10	119.6	40	0.805	
15	59.2	0.615	16.5	0.615	15	125.8	60	0.852	
22	60.6	0.698	24.2	0.698	22	129.8	88	0.881	
30	61.8	0.767	33.0	0.767	30	132.0	120	0.896	
40	62.8	0.825	44.0	0.825	40	135.4	160	0.921	
50	63.2	0.845	55.0	0.845	60	139.2	240	0.946	
60	63.6	0.862	66.0	0.862	180	147.2	720	1.000	
75	63.9	0.874	82.5	0.874					
90	64.0	0.888	99.0	0.888					

Nur die auf den Schalt 2'0 g. bezügliche Versuchsreihe fällt aus dem regelmäßigen   
 (wie übrigens schon in der Tabelle S. 27 angedeutet)  
 Maße erheblich heraus), was wohl einer unvollkommenen Fehlerquelle zugeschrieben ist. Die  
 graphische Darstellung der auf die Werte des Schaltes 1'1, 1'5, 2'5, 3'0, 4'0 g. bezüglichen  
 $\Phi, \vartheta$  Werte (Fig. 3) führt uns den Grad der Übereinstimmung noch besser vor Augen. Als  
 am geeigneter empirischer Ausdruck jenes Zusammenhangs ist in dieselbe auch die Kurve  
 $\Phi = 0.131 + 0.869 \left[ \frac{\vartheta}{\vartheta + 3.94} \right]^3$  -----(35)  
 eingeschrieben, auf welche wir sofort zu sprechen kommen.

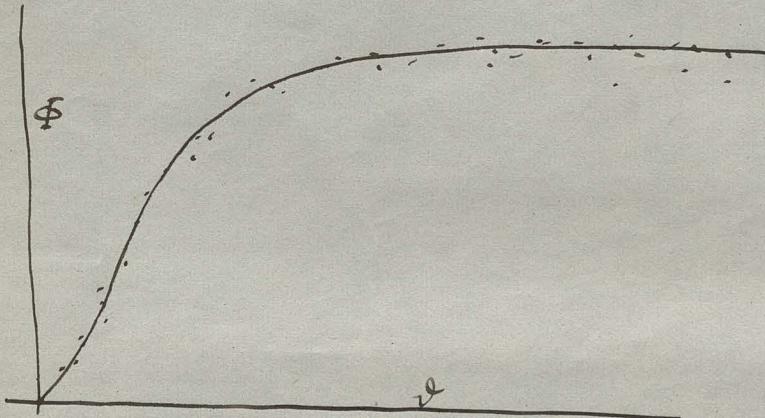


Fig. 3.

Mit Anwendung größter Rechnarbeit ließen sich die Koeffizienten in den bei den empirischen Formeln gross noch passender bestimmen, so dass die noch bestehenden Abweichungen verringert würden, aber auch so dürfte diese Zusammenstellung genügen,

um die Existenz des theoretischen

Übereinstimmung zu klarzulegen, welche in den direkten Versuchsergebnissen bis zur Unkenntlichkeit verhüllt ~~war~~ war.

Als Detail, welches in der Figur nicht zur Sichtung kommt, sei noch bemerkt, dass die <sup>angenommene</sup> <sup>(35)</sup> gemessene reduzierte Kurve im ersten Augenblick horizontal verläuft, dann

(2)

and from 0° to 90° North and South were also implied, also related to the quadrant and  
quadrant (but there was no such word) and first six trigonometric ratios

$\Phi$	$\theta$	$\alpha$	$\beta$	$\Phi$	$\theta$	$\alpha$	$\beta$	$m$	$t$
25° 0'	0	45° 0'	0	90° 0'	0	135° 0'	45° 0'	0 152	0 152
15° 0'	9	52° 0'	5	20° 0'	23	25° 0'	62	2 22	2 22
15° 0'	65	0° 10'	2	52° 0'	22	49° 0'	372	2	2
20° 0'	67	29° 10'	01	90° 0'	45	107° 0'	052	01	
52° 0'	60	81° 25'	21	71° 0'	261	216° 0'	592	21	
188° 0'	88	195°	55	89° 0'	542	280° 0'	808	53	
108° 0'	051	0° 55'	02	60° 0'	032	135° 0'	872	08	
129° 0'	061	57° 05'	04	238° 0'	072	258° 0'	952	64	
279° 0'	643	319° 05'	00	248° 0'	022	289° 0'	410	02	
000° 0'	022	56° 05'	08	639° 0'	002	435° 0'	210	00	
				198° 0'	212	149° 0'	120	26	
				889° 0'	019	889° 0'	048	09	

and similarly one may proceed more straightforwardly if one wants to do so.

(Within 45° to 90° it is not right way)

it is evident even though the angle may be more than 90° (but less than 180°)

straight of 0° or 180° 270° 360° which are those for which we have no

the angle can and can hardly be less than 90° (E.g.) now if  $\theta$ ,  $\phi$

and its sine cosine is to be determined being known the reference triangle

$$\left[ \begin{array}{l} \frac{\theta}{\sin \theta + \cos \theta} = \Phi \\ \frac{\theta}{\sin \theta - \cos \theta} = \Phi \end{array} \right]$$

is enough to take the other two functions

the second method however is

not so difficult as the above

very simple we simply add the

and so on until we have

so far as the angle is concerned

so

(30)

rend ansteigt, einen Wendepunkt besitzt. Sie erinnert also wirklich an auto-katalytische Reaktionskurven und es scheint dies die in neuerer Zeit so häufig geäußerte Ansicht zu stützen, dass der Mechanismus der Koagulation tatsächlich auto-katalytischer Natur ist.

Nur um zu zeigen, wie ~~unbedingt~~ <sup>dass</sup> ~~nicht notwendig~~ ein solcher Schluß ist, wollen wir zeigen, dass auch unsere Formeln (24), welche nichts mit Auto-Katalyse zu tun haben, ähnliche Folgerungen ~~ableiten~~ ableiten lassen. Im Falle eines Aggregates kugelförmiger Teilchen ist selbst bei der dichtesten Anordnung des „wirksamen Volum“ in einem bestimmten Verhältnis ( $\frac{3\pi}{\pi}$  mal) größer als das Substanzvolum, und zwar besteht das Zusatzvolum aus lauter konzentrischen Raumteilen von gewisser durch vier konkav Kugelflächen und vier Ebenen begrenzter Gestalt, wie welche beim Zusammentreffen von vier einander berührenden Kugeln entstehen. Wird das Volum eines solchen Raumteiles mit  $\delta$ , das Kugelvolum mit  $w$  berechnet, so kann als „wirkliches Volum“ eines Aggregates von  $k$  Kugeln die Größe  $kw + \delta$  angeschen werden, als Volum von 5 Kugeln:  $5w + 2\delta$ ; 6 Kugeln:  $6w + 3\delta$  u.s.w., in dem ~~bei~~ jedesmal bei Eintritt einer neuen Kugel ein Zusatz  $w + \delta$  in Rechnung zu stellen ist.

Das gesamme wirkliche Volum des Kolloids, welches die Teilchenzahlen  $v_1, v_2, v_3, \dots$  enthält, wäre dennoch, mit Benutzung von (24)

$$\varphi = (v_1 + 2v_2 + 3v_3) w + v_4 (4w + \delta) + v_5 (5w + 2\delta) + v_6 (6w + 3\delta) + \dots$$

$$= w \sum k v_k + \delta \sum k \frac{v_k}{k+3} = w v_0 + \delta v_0 \left( \frac{t}{t+1} \right)^3$$

<sup>für</sup> und des reduzierten Volumens

$$\Phi = w + \delta \left[ \frac{t}{t+1} \right]^3 \quad (36)$$

So würde man somit theoretisch genau dieselbe Formel ~~(34)~~ <sup>ableiten</sup> wie jene (35), welche wir als angenehmeren empirischen Ausdruck der Messungen Gann's fanden.

Trotz dieser Übereinstimmung möchte ich diese Formel keinen größeren Wert beilegen, da einerseits die empirischen Grundlagen, namentlich für das Gebiet kleiner  $t$ , unsicher sind, andererseits die theoretische Voraussetzung unserer Betrachtung, die Kugelform der Teilchen und deren Zusammenballen zu dichten Aggregaten, sich auf solche zu Seien kugelförmige Kolloide wie  $\text{Al(OH)}_3$  gar nicht anwenden lässt. Der prozentuell so bedeutende Einfluß <sup>\*)</sup> des Erhaltes ~~an~~ auf die Zähigkeit der unkogulierten Lösung beweist, dass schon das wirkliche Volum der Primärteilchen ca. 50 mal größer war als ihr Eigenvolum, und

<sup>\*)</sup> Wert des Verhältnisses  $\frac{6}{5}$  zeigt, <sup>\*)</sup> Dann das Stück 0'198 g der Formel (34) entspricht dem Stück  $\frac{6}{5}$  g der Formel Einstein's, also beträgt das wirkliche Volum:  $\varphi = 0'0792 \Phi$ . Das ~~mit~~ einem Schalt 1:1 g.  $\text{Al(OH)}_3$  in Liter vor somit  $\varphi = 0'012$ , während das Eigenvolum nur  $\varphi = 0'0005$  ankommt; es deutet das nur zur allgemeinen Schätzung, denn eine exakte Interpretation ist durch die früher erwähnten Divergenzen zwischen den nach verschiedenen Methoden ausgeführten Viskositätsbestimmungen unmöglich gemacht.

Chap 22 test and ans

(31)

der Wert des Verhältnisses  $\frac{b}{\omega}$  zeigt, dass auch der Volumenzuwachs während der Koagulation die Teilchen weit größer ist als der obigen Theorie entspricht. Man kann sich dies erklären, wenn man die Existenz von starken Wasserhüllen <sup>um</sup> die Teilchen annimmt, oder was mehr plausibler scheint, wenn man annimmt, die Teilchen setzen sich aus Kristallnadeln, etwa nach Art von Schneeflocken zusammen.

Jedensfalls sehen wir, dass die Existenz des Wendepunktes in der reduzierten Zähligkeitskurve an sich noch durchaus keinen Beweis für einen auto-katalytischen Mechanismus der Koagulation bildet und dass z.B. die systematischen Messungen von J. Gamm in ganz ungewöhnlicher Weise in unsere Theorie einordnen lassen.

Was aber die Viskositätsmethode im Allgemeinen anbelangt, so ist wohl ersichtlich, dass die theoretische Interpretation des rohen Beobachtungsmaterials erhebliche Schwierigkeiten bietet, dass aber eine <sup>unmittelbare</sup> mathematische Formulierung des eben wohl empirische Interpolationsformeln liefert, aber wenig Aufschluss über den eigentlichen Mechanismus der Koagulationskinetik geben kann.

Doch scheint mir diese, durch ihre ~~Angabe~~ leicht leichte und allgemeine Anwendungsbereich bemerkenswerte Methode sehr geeignet, wenn es sich um die quantitative Vergleichung der Wirksamkeit verschiedener Elektrolytkonzentrationen handelt. Erwählen wir die betreffenden Viskositätskurven als ähnlich, so ermöglicht das Ähnlichkeitssprinzip eine Bestimmung der Wirksamkeitswerte  $c$  durch direkte Vergleichung der betreffenden Testparameter. In etwas anderer Weise haben dies bereits Gamm und Fremdlich in ihrer Arbeit getan, in dem sie die stark vom Elektrolytgehalt  $c$  abhängige Konstante  $k_1$  der empirischen Formel (31), als Geschwindigkeitskonstante aufzufassen und die so gefundene Beziehung zwischen  $k_1$  und  $c$  mittels durch weitkonstante Formeln:  $k_1 = k c^p$ , [mit Exponenten  $p = 2 < p < 8$ ] ausdrücken.

Es erscheint aber zweckmässiger, die Vergleichung direkt an den betreffenden Viskositätskurven auszuführen, da sonst die Verwendung der recht mangelhaft stimmenden empirischen Formel Fehler einführen und manche Einzelheiten verwischen kann, abgesehen davon, und da überdies das direkte Verfahren mit einfacher ist.

So findet man durch direkte Vergleichung der Zeiten, welche bei verschiedenen  $KCl$ -Gehalt gewissen Viskositätswerten entsprechen, dass die Ähnlichkeit <sup>nicht</sup> exakt besteht, und zwar dass die relativen Werte der Koagulationszeiten für 60, 70, 80, 100 Millimol i. L. - Gehalt im Verhältnis stehen von:  $\sqrt[4]{\dots}$  a.e. O. Tabellen. XL, XXXI, XXXII, XXXIII.



$$T_{100} : T_{90} : T_{70} : T_{60} = 1 : 2.75 : 5.92 : 12.7$$

132

was mit den von Samm und Brunnlich berechneten Verhältniszahlen auch angähnlich übereinstimmt. Dies scheint vor schon erwähnt, allgemein für die anorganischen eisverträglichen Säuren zu gelten.

tischen wir aber beispielweise die auf 5 und 8 Millimol K-Salzylet vergleichenden Zahlenreihen in Betracht, so finden wir nachstehende Zeiten  $t_5$  und  $t_8$  für die zugehörigen Viskositätswerte zu:

$\mu$	52.4	52.5	52.9	53.8	55.0	57.7	62.0	65.7	67.4	68.7	70.1
$t_5$	0	12.5	30	56	78	107	135	168	186	206	240
$t_8$	0	2	5	10	15	22	30	40	50	60	75
$t_5/t_8$		6.3	6.0	5.6	5.2	4.9	4.5	4.2	3.7	3.5	3.0

Die von jenen Autoren angewandte Berechnungsmethode ~~ist~~ <sup>Lette</sup> verfehlt da die wichtige Tatsache gar nicht erkennen lassen, dass hier das Verhältnis der zu ~~den~~ <sup>den</sup> großen Viskositätswerten gehörigen Zeiten stetig abnimmt; es besteht da streng genommen überhaupt keine Ähnlichkeit und die Tafelbildung der Geschwindigkeitswerte hat da keinen rechten Sinn, weil eben die beiden Prozesse anders verlaufen. Nach auffälliger sind die Abnormalen resultans bei mehrwertigen Ionen, indem ~~die~~ bei denselben die schließlich resultierenden Endwerte der Erhöhung bei verschiedenem Elektrolyt sehr verschieden sind, und Samm und Brunnlich erblecken darin wohl mit Recht einen Zusammenhang mit der starken Adsortionsbereitheit jener Ionen.

Ein eingehendes Spezialstudium eines derartigen Falles, unter ausgiebiger Variation des Kolloide und Elektrolytgehaltes, könnte vielleicht auch ~~an~~ <sup>eine Entwicklung</sup> ~~die~~ <sup>die</sup> dieser komplexesten Vorgänge vom Standpunkt unserer Theorie ermöglichen.

## VII. Vergleich mit chemischer Kinetik.

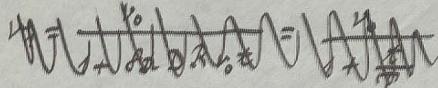
Es ist naheliegend, unsere Koagulationstheorie mit den Erscheinungen der chemischen Kinetik in Parallele zu bringen, um zu sehen, ob sich der Mechanismus der letzteren nicht auf diese Weise unserm Verständnis näher bringen lässt. Vor Allem ist da natürlich der grundlegende Unterschied zu konstatieren, dass die chemische Bindung nur eine geringe Zahl von Atomen oder Atomgruppen, nach den Grundsätzen der Wertigkeit, zu einem Molekül vereinigt, während die Koagulation sukzessive immer größere, ohne Grenzen wachsende Komplexe bildet.

Um also Analogie zu vergleichen, müssten wir einerseits eine bimolekulare Reaktion, andererseits den  $\rightarrow$  S. 14 behandelten Idealfall heranziehen, bei welchem nur die



133

Führung von Doppelpfeichen aus einsehen berücksichtigt, aber letztere werden von der externen Reaktion ausgeschlossen werden. Ein solcher Prozess wird der Reaktionsgleichung (66) genügen.



Soll man den Wirkungsradius gleich dem Teilchendurchmesser so wählen, dass man die Reaktionszeit  $\tau = \frac{3}{4} \frac{N}{H_2O} \frac{r^3}{k}$  erhält bei einer Teilchenzahl  $N = \frac{1}{3} \cdot 10^{12} N_A$ , d.h. für  $\frac{1}{3} \cdot 10^9$  normale wässrige Lösung nur eine Sekunde betragen. Die meist studierten Prozesse der chemischen Kinetik verlangen aber in (irreversiblen)

Zeitintervallen von ganz anderer -  $\approx 10^6$  bis  $10^9$  mal größere - Reaktionszeit als die entsprechenden Koagulationserscheinungen. Formell könnte man den Rechnung tragen, in dem man einen äußerst kleinen Wirkungsradius konstante  $\epsilon$  einführt, so dass auf viele Millionen Zusammensetze zweier Stöße nur ein wirksamer eingeschlagen wird. Doch gewinnt man dadurch wenig an Einsicht in das Wesen des Vorganges.

Während bei der raschen Koagulation die Geschwindigkeit ausschließlich durch die Diffusionsbewegungen bestimmt wird und ein jeder Zusammensetzer wirksam ist, kommt bei echt chemischen Reaktionen offenbar in erster Linie die Hemmung des Vorganges infolge einer unbekannten, beim Zusammensetzer wirksamen Ursache in Betracht. Dabei muss der Koeffizient  $\epsilon$  mit steigender Temperatur bedeutend zunehmen, da die Geschwindigkeit chemischer Reaktionen bei  $10^\circ$  Temperaturerhöhung meist auf das 2-2.5fache steigt, während die Veränderlichkeit der Zähligkeit  $\mu$  in der Formel für  $\tau$  nur eine Zunahme von ca. 20% bewirken wird.

Offenkundlich hat auch Poldermann in seiner Dissoziationstheorie durch Beträufung der Gleichgewichtsinstabilität in der Annahme gemacht, dass der Bereich chemischer Anziehung auf einzelne, empfindliche Desirke beschränkt ist, da sonst, im Falle sphärischer Symmetrie derselben, die Stöße eben in einfach solcher Weise Koagulieren (oder dissoziieren) müssten wie dies bei Kolloiden stattfindet. Dass aber jene empfindlichen Desirke nur einen so minimalen Teil der Atom-Oberfläche einnehmen sollten, ist wohl sehr unwahrscheinlich und eher ist anzunehmen, dass die Unwirksamkeit der meisten Zusammensetzer auf anderen Ursachen ~~z.B. durch Sauerstoff oder Wasserstoff für Energieausgleich~~ beruht. jedenfalls sehen wir, dass Koagulation und chemische Reaktion von Extremen darstellen, zwischen denen es wohl Übergangsstufen geben wird, die aber in Bezug auf den inneren Mechanismus große, ganz wesentliche Unterschiede aufweisen.

2-<sup>19</sup> May 1959

~~ナニナノシハシヒタツ~~

## Zusammenfassung.

I). Die Gesetze der Koagulationskinetik lassen sich nicht aus dem Studium einer einzigen, in direkt durch Koagulation beeinflussten Stoff (Zähigkeit u. dgl.) ableiten, da es ein eindeutiges Koagulationsmaß nicht gibt. Relativ einfache Gesetze sind nur für die zeitliche Veränderlichkeit der Anzahlen der Teilchen oder Aggregate verschiedener Kategorien zu erwarten.

II). Als Grundlage einer mathematischen Koagulationstheorie wird angenommen, dass nach Versetzung eines kolloidalen Lösung mit einem Elektrolyten zw. den Teilchen umgebende Ausleitungsgebiete in Wirkung treten, das aber die Brownische Bewegung eines jeden Teilchens unverändert vor sich geht, solange dasselbe noch nicht im Ausleitungsgebiet eines anderen befindet. Die Art und Weise dieser Ausleitungsgebiete hängt in einer erst näher festzustellen den Weise mit der Elektrolytkonzentration und der dadurch bewirkten Änderung der elektrischen Doppelschicht zusammen.

III). Für den Grundsatz „reicher“ Koagulation, infolge relativ großer Elektrolytkonzentration, kann man annehmen, dass ein jö des Teilchens, während sein Mittelpunkt in den Ausleitungsgebiet eines andern tritt, für immer mit diesem oben vereinigt bleibt. Unter Voraussetzung kugelförmiger Ausleitungsgebiete und grosser die Rechnung vereinfachenden Annahmen lassen sich dann für die Anzahlen der Teilchenkomplexe bestimmen. welche sich aus einem ursprünglich gleichförmigen Kolloid in der Zeit  $t$  gebildet haben, Formeln (23, 24) ableiten, welche das einfachste Schema eines idealen Koagulationsverlaufes darstellen. Dies oben entsprechen in Ordnung auf die Abhängigkeit vom Kolloidgehalt der bimolekularen Reaktionsgleichung.

IV). Diese Formeln stehen mit  $\neq$  vorläufigen, von Tsigmondy an Koagulations Goldlösungen ausgeführten Teilchenzählungen in genügender Übereinstimmung; es folgt aus ihnen, dass die Sphärenordnung des Ausleitungsphären in jenen Fällen ungefähr dem Teilchen Durchmesser entspricht, d. h. dass die Teilchen sich beinahe berühren müssen, damit merkbare Ausleitungen eintrete.

V). Durch Einführung der Annahme, dass von den Zusammensetzen der Teilchen nur ein gewisser konstanter Bruchteil  $\epsilon$  zur Vereinigung führt, lässt sich obige Koagulationstheorie erweitern, so dass sie auch als einfaches Schema des langsamem, bei geringem Elektrolytzusatz stattfindenden Koagulation dienen kann.

VI). Von diesem Standpunkt aus lassen sich sowohl die Messungen J. Taine's, wie auch jene von J. Garm bei Verwendung einwertiger anorganischer Koagulatoren

more modest in and more than two word. Although not always set out in full (I  
would like a budget), there is no need to do so. In fact, there is no room  
on this sheet so open it will. They know nothing about us in our  
university. They do not understand our institution and those who fit  
in with us are wronged.

and, concerning her work, not always mentioned and especially Dr. (I)  
which is why it would never give you a detailed one yourself. Non  
present members, it is not, what you will in these questions. Starting from  
in this new effort you take in consideration that this  
is not a good book enough to have it. Then, work in the field organization  
not the general field but the field of education and other the rest is good. (II)  
mention that although individuals are present, individual members are less  
interested in the state of the organization, however, it is not. (I)  
not in themselves, in the organization of the body, in which many men  
with opinions and the same by that we are not able to work  
joined in working, although they are not able to do so, the others they  
are not able to do so, and this is not a good example of how  
it is. (II) I am not able to do so, because the organization is not  
in the field of education and all other fields of work  
from the field of education and the field of work  
which is not present or, perhaps, the other does not wish. (II)  
you can't afford to do so, and the other figures are represented  
and I am in the organization and you do not want to do so, and the other  
in the field of education and all other fields of work  
which is not present or, perhaps, the other does not wish. (II)  
which is not present or, perhaps, the other does not wish. (II)  
which is not present or, perhaps, the other does not wish. (II)  
which is not present or, perhaps, the other does not wish. (II)

135

angestellt hat, in vollkommen befriedigender Weise interpretieren. Insbesondere erweisen sich die beiden, auf die Abhängigkeit ~~der~~ von der Konzentration des Kolloids und des Regulators benötigten Ähnlichkeitssätze als gültig. ~~Dies kann~~ Die bei Veränderung mehrwertiger oder anorganischer Ionen auftretenden Anomalien dürften entweder auf einer Abhängigkeit des  $\zeta$  von der Teilchengröße oder auf der Veränderung der Konzentration infolge Adsorption des Regulators beruhen.

VII). Die "Resche" Koagulation und die chemische Reaktionsprozesse bilden zwei entgegengesetzte Extremfälle. Erstere ist ein reines Diffusionsphänomen, bei letzterem bedeutet eine noch unbekannte, mit der Wertigkeit zusammenhängende Ursache, dass nur ein ganz minimaler Teil der Molekularstöcke zu chemischer Vereinigung führt.

---

Krakau, Juli 1916.

---

Adresse d. Versuchers: Prof. Dr. M. v. Smoluchowski

Krakau, Studencka 27

wherein all was not interpreted and each right object was considered in "how little  
when divided into two parts" as one off his signed his wife, which added to a  
feeling of which was not fully satisfying the author's mind which entangled  
the author with unknown and uninterpretable scenes of action which  
intertwined with his own life also being added to one of his thoughts wherein  
he had no clear idea of what he was thinking about it as though he had  
no clear vision without any kind of "sense, &c." (III)  
and the last, uninterpretable scene in the author's history of his  
life, where he saw his son being his mother's last birth and from that instant he was to have  
but a confined existence in the world with the exception of one

day half past

Standard of the Empire of India

or standard method

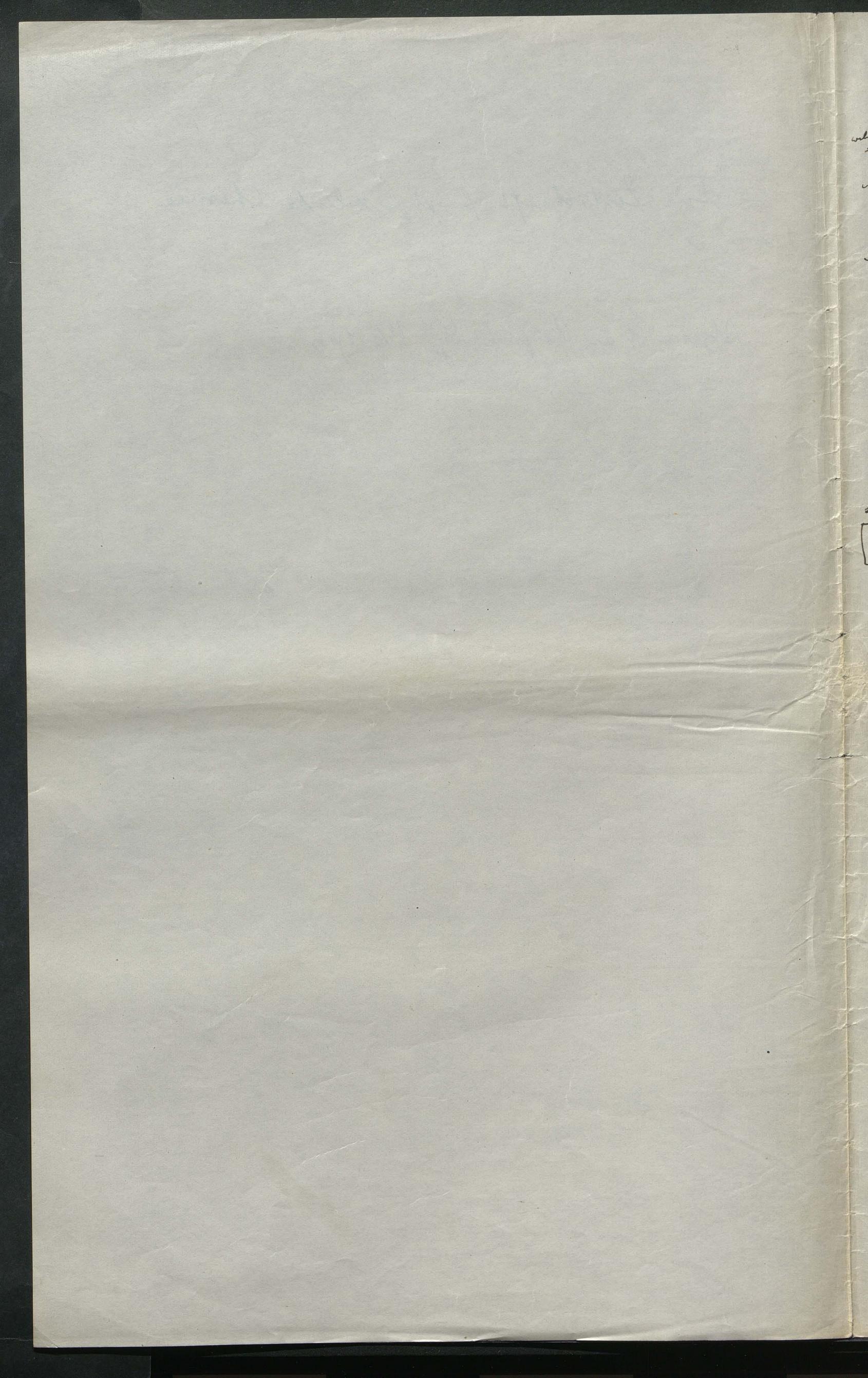
6) T

Ein Entwurf f. physikalische Chemie

Abgesandt an Zsigmondy 11/8 1916

[ 76 ]

Dr. Zetl. f. phys. Che. 92  
[ 129 - 163 ]



## Versuch einer mathematischen

11

# Eine Theorie der Koagulationskinetik kolloidaler Lösungen.

M. v. Snoblickhouse

## Einführung.

zum doch unzureichenden Betriff des quantitativen Verlaufs der  
Regal. Prozesse sowie Betriff des Reaktionstyps des ganzen Vorgangs  
entweder mengelhaft. Die meisten Prozesse beginnen nicht mit quantitativen  
Antriebsbedingungen oder stellen ihre <sup>Reaktion</sup> Realität dar.

So umfassend (die Literatur über Regulatoren kolloidalen Lösungen ausgewachsen ist), wird daher

~~Kann Formeln gemacht, und mathematische Theorie der Kinetik eines Prozesses in deduktiver Weise  
mit ist auch das auf diese Sache Wahrheit <sup>ergibt</sup> er nicht ~~erhält~~ sondern <sup>findet</sup>~~

~~und ist auch nur ungefähr~~ interessanter Arbeit von H. Taine, S. Miyazawa, N. Ishizaka, Fumitaka  
Gann, und M. Morigami

dam, wird allerdings  
~~und dessen Hinterbeinen~~ ~~in~~ ~~dann~~ eine mathematische Formulierung) noch mit den Gleichungen der  
des durch Elektrolyt erteilten Kapazitätsveränderung verknüpft werden.  
durch die Kinetik verdeckt wird, während sie ein empirisches Verhältnis aufweist, das im Prinzip  
nach Analogie mit den Gleichungen der chemischen Kinetik aufgestellt werden kann.  
Kinetik in Formeln zusammengefaßt wird, obgleich sie sich  
(mit Vorsicht beginnen) bestens in  
Zottermouse

*Lottman*

Tabellen oder Curvenform wiederzugeben, da die mathematische Form ~~aus~~ Wiedergabe darstellen auf ausbezogene Weise ~~aus~~ steht.

Von vorherigen Schichten geht die <sup>soil temperature</sup> konduktive Wärme auf nach neueren Schichten die <sup>soil picture A to bottom</sup> <sup>soil temperature</sup> verhindert wird.

~~zu sein.)~~ Dorth ist gegen die erlaubten Versuche einer mathematischen Formulierung ein schwerlegender  
Widerspruch. ~~Es~~ (wir haben die Formulierung der Wahrheit und Falschheit der Aussagen in der Logik untersucht)

Linsen zu erheben, indem sie sich hauptsächlich auf Eigenschaften wie Zähligkeit, relative Ränge der

unter bestimmten Bedingungen in Lösung befindlichen Substanzen, Licht durchlässigkeit, Absorbenz, welche

Die Lymphotope hängt in einem entwickelten  
ist die komplexeste und größte teils unbekannter Weise, sowohl von der Anzahl, wie der Größe, Gestalt  
stammweise wahrscheinlich

Struktur  
z.B. der Kolloidteilchen bzw. der nach ablaßig bildenden Aggregate ab ~~hängt~~ ~~hängt~~ dass sie

~~und führt deshalb zu Nutzlosigkeit einer direkten~~  
~~wertgesteuerter, induktiver Schätzung auf den Marktanteils aus der Regulierung hin zu keinem~~  
~~Plan kann ~~abwenden~~ unterstehen, welche und alleinige~~ Es ist gegenwärtig wichtig, dass eine Eigentümerin nicht nur durch den

~~Stan Kama winter, infekte und Allgemeinheit~~ ~~Waffelkuchen mit einer kleinen Tasse Kaffee~~

stet für den Dampfdruck, ~~die~~ die Zähigkeit oder die optischen Eigenschaften einer Flüssigkeit, welche  
in R. ist (annähernd) unendlich ist.

ans zwei ~~unterschiedliche~~ stehenden <sup>in Reaktion</sup> <sup>komponenten</sup> zusammensetzt bestehen. einfache Säuren enthalten bestehen in letzterem

Falle nur für die Anwendungen der Möbiustypen; ~~Werte~~ ebenso sind sie bei der Kegelation nur für

die Änderungen der Auszahlung von Teilchen bestimmter Gestaltungen zu erwarten, nicht für den resultierenden

Gesamteffekt. Von diesem Standpunkt (warm) (in bestimmten Intervallen von einem J. G. Schick's Arbeit) (als rationelles Versuchsmaterial nur direkt) Teilchenzählungen auszuschließen,

Wir suchten solche ~~beobachteten~~ noch Trigonomy's Notizen an <sup>Kalkalpin</sup> Goldlösungen ausführen lassen.

→ bestätigt weiteren Vorläufigen von ~~Ergebnis~~ <sup>Carboath im Polymer</sup> jetzt mitgeteilte Messungen über weitere Richtung.

introduction of new species (e.g., *Drosophila*)

→ *infest* *abstaining* *at first* *reduced* *more or less*  
*against* *more or less* *reduced* *at first* *into more or less*  
*reduced* *the less* *more* *and* *more* *of* *postpones* *to*  
*postpones*  
↓  
*difficult* *and* *more* *the* *individual*

~~grundriss darstellt  
auf einer Seite ein Rechteck mit  
einer Linie~~

~~and apparently not the most abundant individuals in some localities and  
certainly not the most abundant individuals present here at~~

the species did they want to collect together  
but I don't think so. What we collected was not much like what  
we had at home. The plants were mostly small and delicate.  
There were some ferns and mosses, and a few small trees like  
the cedar and pine. There were also some flowers, mostly wild  
ones like tulips and daffodils. We also found some mushrooms,  
but they were not very good to eat. The water was clear and  
cold, and there were many fish swimming around. We saw some  
small fish like trout and salmon, and some larger ones like  
salmon and steelhead. We also saw some birds, like  
the bald eagle and the peregrine falcon. The weather  
was nice and sunny, and we had a great time.

Härtly, welcher diesen Zusammenhang zuerst bemerkte, wollte ihn durch eine Schutzwirkung des dichten Doppelgitters erklären, indem ~~der~~<sup>das Vierstrahlkern</sup> ~~bei~~<sup>Doppelpfeil</sup> der Teilchen entgegen ~~der~~<sup>der</sup> ~~beständigen~~<sup>beständigen</sup> ~~beständigen~~<sup>beständigen</sup> Stromen abweichen müsste, die das ~~die~~<sup>die</sup> Doppelpfeil entgegen wirken müssten. Dieser Effekt besteht tatsächlich in solcher Stärke, doch kommt er praktisch nicht in Betracht, ~~da~~<sup>da</sup> ~~es~~<sup>es</sup> die Zusammenballung der Teilchen, welche ~~die~~<sup>die</sup> Voreins ~~und~~<sup>und</sup> das Vierstrahlkern die Folge verhindert.

\* ) Die Theorie davon habe ich weiter unten in

Yerusha who had no hair around her neck which she had at present in all over that

sooth im ersten Formelkrieg verang, ist auf eine Anwendung irgendwie hoffbar, welche  
verändert in Länge einer Reihenfolge, welche nicht  
sich nach drücklich mit der Frage wandte, ob nicht auf Grund einer bestimmten, im Westen wider-  
daranliegenden Vorstellung <sup>(der Regelung aufzubauen)</sup> wäre ~~ist~~ eine mathematische Theorie weiterzuklären best.

## Physikalische Grundlagen der Kosmologientheorie

Da im ~~Flywheel~~ eine kontinuierliche Vorstellung über den Rückwirkungs-<sup>Theorie</sup> des Regulatoren <sup>zurück</sup> vorgenommen zu werden  
gleicht und soll, gesehen es nach den ~~verschieden~~ <sup>verschieden</sup> geäußerten Vermutungen <sup>hier</sup> nicht so ganz  
Von vorherin erscheint es ~~erstens~~ <sup>erstens</sup> schwierig, eine bestimmte Vorstellung ~~als Grundlage~~ über den  
Rückwirkungs-<sup>zu</sup> des Regulatoren ~~als Grundlage~~ heranzutragen. Der Hinweis aus vorherin kann man  
bedenkt, bei dem die Oberbergigkeit von verschiedenen Sektoren geäußerten Vermutungen <sup>aus anderer Seite</sup>  
und wie sehr ~~hier~~ es <sup>auf dem Untertyp vermutet</sup> ist, dass der Nutzen noch an einer Stelle einkommt, die wichtige Ursachen magaziert.

So einfach kann aber der Mechanismus sicher nicht sein, denn da wären die spezifischen Eigentümlichkeiten der Wirkungsweise verschiedenster Tönen unerklärlich. Vielleicht kann die Substanz des Unterschieds der Möglichkeit müssen wir übrigens die Töne an die Teilchen anlegen, und es ist unverkennbar, und müssen deshalb elektrische Doppelwellen entstehen, also — falls solche nicht schon von Anfang an bestanden hätten.

Sind schon diese empirisch induktiven Untersuchungen auf sehr schwierige gestanden, so ist es nicht zu wundern, dass eine so gesetzte Frage, wie auf welchen Grund besteht die Wirkung des Rückgratdruckes, bisher nie verucht wurde.

~~Welt~~ kann man den  
anderen nicht (die Erfolgschancen der Person auf dieser Weise) zu einem Verständnis der hergestellten  
Gesten zu gelangen, einen Eindruck auf den ungeübten (Weise zu veranlassen und wenigstens gewisse Leidgedanken  
anzuerbeiten, welche bei der Beurteilung dieses ~~Leid~~ \* geben können. (A)  
Im Folgenden wird eine derartiges theoretisches Schema der Hochgebirgsreise entwickelt werden, und zwar  
nichtsdestoweniger unter Berücksichtigung der Tatsache, dass diese  
B. Hiermit kommen wir auf die ~~Fragestellung des Psychologen~~ an, welcher einiges wissenschaftliche Arbeit zu leisten hat.  
Sicherlich ist glaubbar, dass jeder Psychologe

(in allen Fällen) liegt, dass in fast allen Wirtschaften groÙe Unterschiede zwischen den Markt der Regulatoren und dem Markt der Regulierten bestehen, während es in Wirklichkeit gar kein „Markt der Regulatoren“ gibt, indem offiziell die Regulatoren ein kompliziertes Projekt ist, das nicht nach einer einzigen Vorstufe darstellen lässt.

\*) Virg. J. Rechte Ann d Ph. 27, 186, 1908; A. Galicki Z. Angr. Ch. 74, 174, 1912, Vol. 2, 10, 169, 1912

Löder ist diese Anwendung ~~noch nicht~~ <sup>aber</sup> vorwiegend durch <sup>wissenschaftl.</sup> <sup>versuchsm.</sup> Fälle bestimmt und mit <sup>schwierigen</sup> <sup>experimentellen</sup> Schwierigkeiten verbunden. ~~Es gelang es~~ <sup>Nun</sup> <sup>in letzter Zeit</sup> Economy seine Methoden zu vervollkommen und vorwärts ... an anderer Stelle bei ihm wird, ~~und~~ und ist in Zukunft zu hoffen, dass auf diese Weise größeres, exakt definiertes Versuchsmaterial erhalten werden kann. ~~und so weiter~~

(wird dies so häufig geschehen)

Es ist überhaupt zu betonen, dass man auch die "Teilchenladungen" nicht als statio-statische Ladungen <sup>isolierte Punkte</sup> ansieht, da sie sich in Luft vorstellen darf. ~~da auf den Teilchen in einem homogenen Medium befinden~~ da ~~die Teilchen je in einem elektrolytisch leitenden Medium eingebettet sind~~. Was man nun "Teilchenladung" nennt, ist die Ladung des Ionenbelagung der elektrischen Doppelschicht, ~~dann existiert durch die elektrostatischen Eraktionen im Volumen mit dem Teilchen~~ welche die Reaktionen durch die Ionenbewegung verhindert werden. ~~wobei die Reaktionen durch die Ionenbewegung verhindert werden~~ Doch, ~~wobei hauptsächlich erfasst werden~~ Die algebraische Summe der Doppelschichtladung ist ~~an~~

[\*) Vgl. S. 100 u. 101]

~~Reaktionen innerhalb eines gleich starken, und Bewegungen zwischen ~~Teilchen~~ nur infolge der Verschiebung~~ ~~der Doppelschichtbildung der elektrischen Potentialschwelle mit der H. Th. und den Koeffizienten, welche dies beweisen erläuterte~~ ~~der beiden Doppelschichtbeläge bestanden.~~ ~~Randbedingungen des Einfalls bestehen, und man die Potentiale der Doppelschicht ausrechnen kann.~~ [Voll. 2, S. 159] ~~und verlassen darf.~~

Hiermit ist auch die Unhaltbarkeit der Theorie E. Hatteck's nachgewiesen, derzufolge die Stabilität der Troposphaere ~~durch~~ der elektrostatischen Abstörzung der Teilchenladungen ~~zu erklären~~, ~~eine Wirkung~~ ~~vielleicht nach Coulombs Gesetz zu berechnen~~ somit nach Erfüllung der postulierten Bedingung den Teilchen noch vermehren ~~möchte~~.

Bei ~~einigen~~ jedes Teilchen einer kolloidalen Emulsion ~~kommt~~ eine ~~freie~~ Ladung von der Größe  $10^{-10} \text{ C}$  ~~- und zwar ohne kompensierende Sphärolithe -~~ ~~(wie Hatteck annimmt, so wenn in einem Trinkglas voll derartiger milchig konzentrierten Lösung~~ ~~ausgenommen~~ ~~beste~~ Ladung von der Größe  $10^6$  ~~vorhanden~~ ~~(welche) nach Aussetzen ein ganz kolossale~~ ~~elektrische Wirkungen~~ ~~seminikliche Teilchen sofort an die gegenüberliegende Wasseroberfläche treiben~~ ~~und überhaupt~~

hierin ist keine Spur zu bemerken, die Lösung ~~sitzt~~ im normalen Zustande nach Austritt elektrisch neutral. ~~(unbeholt ist)~~

→ Präd. p. (2) Einen anderen Gedanken hat F. Fricke <sup>\*)</sup> geäußert; ~~darauf~~ demgemäß wäre die Koagulation durch ungleiche Ladungen, ~~asymmetrische~~ und ~~unterschiedliche~~ Potentialunterschiede der Teilchen bewirkt, welche beim Zusammentreffen der Teilchen <sup>(viskos)</sup> im Durchbrechen der trennenden Flüssigkeitsschichten beginnen sollten, ähnlich wie ~~am~~ <sup>(unbekannt)</sup> ~~versuchten von Rayleigh und Fizeau~~ die Vereinigung von ~~Wasserstrahlen, Wasserstrahlen~~ ~~Wasserstrahlen, Seifenblasen und dgl.~~ durch Anlegung relativ geringer Potentiale ~~unterschiede~~ ~~bestimmt~~ sei. ~~Dagegen~~ <sup>(unbekannt)</sup> Die Ursache des letzteren

Vorganges ist nun offener in der Annahme sehr bedeutsamer Ladungen ~~an den beiden Polysphären~~ <sup>(und des Durchbrechens der trennenden Flüssigkeitsschichten an den Kontaktstellen)</sup> ~~dünner~~ der trennenden Flüssigkeitsschichten zu suchen, welche erhebliche Druckkräfte hervorrufen kann. ~~solche~~ Wirkungen

wären also erst zu erwarten, sobald die ungleichen Asymmetrien einen Vorsatz zwischen den Ladungen <sup>(unmittelbar)</sup> bedingen würden, d. i. in der Nähe des isoelektrischen Punktes, während den Versuchen von Paris <sup>E. Paris</sup> <sup>Z. f. Phys. 89, 186, 1914</sup>

folgt <sup>ab</sup> bei einem Potentialunterschied <sup>Übergangs</sup> Koagulation schon dann einsetzt, wenn die Potentiale vom ursprünglichen Wert 0.046 Volt nur um  $\pm 0.03$  Volt beträgt, also die Teilchen Ladung auf  $\pm 10\%$  doppelt der Doppelschichtlage noch  $\pm 0.03$  Volt beträgt, also die Teilchen Ladung auf  $\pm 10\%$

verändert hat. Überhaupt scheint mir, dass der Zähigkeitswiderstand der trennenden Flüssigkeitsschichten wir auch ~~die~~ <sup>Übergangs</sup> ~~ganz~~ eine Rolle spielen, ~~aber~~ aber ~~die~~ ~~schwachen~~ nicht für die Düringungen eines statischen Gleichgewichts maßgebend sein können. Durch die Stabilität und reiner Reinstabilität Kolloide bestimmt (vom Ochs' Kolloide Schmpfösung) ist aber der Stabilität

\*) Es reicht nicht nur der Siedepunkt wenn Teilchen ~~so~~ <sup>sonst</sup> ~~ausgeführt~~ <sup>ausgeführt</sup> auch dem Entfernungswerte.

Ward's office with 200

unterstützt werden kann, da dies eigentlich notwendig ist, da man auf einer so speziellen Art  
seine Arbeit zu leisten. Ich glaube auch nicht, dass es möglich ist, eine solche Arbeit zu tun, die nicht  
schwierig ist und die man nicht mit großer Geduld und Konzentration ausführen kann.  
  
Was ich Ihnen sage, ist, dass Sie sich auf Ihre Arbeit konzentrieren sollten, und Sie sollten versuchen,  
die Arbeit so gut wie möglich zu machen. Wenn Sie das tun, werden Sie sicherlich Erfolg haben.  
  
Von der Leitung herumgedreht  
dass es aber keine Ermüdung, sondern Kraft erfordert  
dass die Arbeit bei dieser Art von Dauerung mehrheitlich werden  
wird.

2 Dass wie Poppo gefunden hat, die Werkbankrit der invertigen (anorganischen) Toner parallel geht mit ihrer Wandlungsfähigkeit ist gewiss eine sehr interessante Tatsache, aber sie beweist durchaus nicht eine Theorie  
gelungen die Theorie dieses Faktors zu verstehen, denn nach bekannten Grundsätzen der Molekularkinetik ist ja die mittlere kinetische Energie eines jen. Nations und Autogleich und zwar abhängig von jen. eines neutralen Moleküls, und die Unterschiede in der Wandlungsfähigkeit beruhen nicht auf den Größenunterschieden der Toner (<sup>unmittelbar</sup> ihrer Wassermassen) und dem entsprechend verschiedenen Prozess der Beweglichkeit. 3

① Es ist allerdings <sup>durch</sup> Svedberg [Existenz d. Röntgenkristalle] bestätigt worden, dass die Intensität der R. O. durch Elektrolyt zersetzt nicht beeinflusst wird. Sie ändert sich erst sehr stark, <sup>entspricht dem die Koagulation</sup> ~~in Folge des~~ durch seinen hervorgerufenen Größenwirkungszustand, der zur Verklebung gehendes Teilchen. Damit ist die Unhaltbarkeit jener Theorie erwiesen, welche ~~Anordnungen~~ der R. O. ~~fest~~ zu erklären trachten. ~~Zu diesem Zweck~~ N. Pappardas ~~Flüssigkeitsbewegungen~~ Überlegungen, denen zufolge ~~die~~ ~~zur~~ Ursache der Koagulation angesehen werden. Verminderung der R. O. durch die Störung der ~~Wasser~~ diffundierenden Zonen hervorgerufen wäre. Es ist nun überhaupt nicht

③ Es ist übrigens klar, dass die treibende Wirkung der molekularen Agitation <sup>überlängt nicht</sup> falls in Betracht kommt, ~~falls~~ die gesamte Abschirmungsarbeit zweier Teilchen groß ist im Vergleich zur mittleren kinetischen Energie ( $\frac{HT}{N} = 100^{\circ}\text{K}$ )  
Sie ~~könnte~~ somit wohl bei den reversiblen Gleichgewichtszuständen eine Rolle spielen, wo ~~die~~ Kugelatations- und Agitations-  
tendenzen sich die Wage halten, nicht aber bei den vom Gleichgewicht weit entfernten irreversiblen Kugelatationsvorgängen  
welche im Elastica anschaulich betrachtet werden. ⑦

7) Wie reicht und wie dunkel  
~~Welche~~ (erst breitlich von trigonid vorgestragen; ~~heute~~ ist schon nicht mehr Endkonserven  
bereitgestellt, da er ganz nach eigenem Geschmack aufgezichtet und viele ~~Stücke~~ nur wenig hypothetische  
Elemente enthaltend Unterscheidung der Tatsachen zu sein scheint.

~~Fundamente~~ Es ist also eine in gewissen Sinne provisorische Theorie, die ~~nur~~ nur einen ersten Schritt zur endgültigen Lösung bildet, denn nicht weniger beschäftigt ist. Ganz ähnlich wie wir ja in der Sache von Relativitätsprinzip und Unmöglichkeit einer absoluten Zeit, obwohl die Axiome keine Regel ~~wollen~~ sondern jenseits empirisch konkreter Erfahrung sind.

gewichts charakter des des Kolloiden Zustands zweifellos nachgewiesen

Soviet *(richer in iron)*

Soviel  
Dafür schenkt mir (dass die Abstörung oder Anziehung zwischen Kolloidteilchen, welche die Stabilität der Lösung oder deren Regulation abhängt, unabhängig davon) auf die Kraft konzentration Natur und Kapillaren ist beruht.  
Kommen muss.) Von vornherin wäre wohl im Allgemeinen bereit die Teilchen infolge der Kapillarkräfte zur gemeinsamen Annäherung, welche wohl höchstens mit dem auslösenden Aufgabe besteht in der Verdunstung  
der elektrischen Doppelschicht und Verringerung verhindert, dass sich unter normalen Umständen nicht entzieht, ist also woll eine Schutzwirkung der elektrischen Doppelschicht zur Zeitung  
welche man nicht noch mit einem Gummipflaster versetzen kann. Die Elektrolyte ersetzt  
tritt in Folge des von Ernstlich neugewissen Ton adoption eine teilweise oder willy Entfernung der  
Doppelschicht ein, welche dann Schutzwirkung verabschafft, so dass dieselbe von einem gewissen  
Zusammensetze und  
Konzentrations und Stärke an nicht mehr genügt, das Aneinandersetzen der Teilchen zu verhindern.

Bei Säuregut ~~lösungen~~<sup>(Teilchen durchdringen)</sup> haben Constantini und Perrin in ganz exakter Weise nachgewiesen, dass deren Teilchen unter normalen Umständen mit einer Abstößungssphäre vor der Frische aufzugeben sind. Es ist zu erwarten, dass diese auch bei Elektrolytsezesse verkleinert wird und schließlich in einer Anziehungssphäre ~~steht werden~~ steht. Wird nämlich die Säuregutlösung schwach (beläßt sie nur)

(billig) too worn.  
abgesenkt, so bleben die Tropfen an der Glasscheibe haften, während sie an dickeren Stäben, und sie können  
angenehm so verhindern, dass sie nicht aufeinander zu aggregieren, so dass sie ~~zusammen~~ in Perlschnüren gesammelt werden.  
Der Alkohol kommt natürlich noch jenseits zweier ~~Faktoren~~ <sup>amten</sup> Kraftwirkungen noch ein dritter  
<sup>(mindestens zwei stark in dem Bereich, an dem sie den Kontakt haben)</sup>  
Faktor in Betracht, <sup>womit es</sup> welcher die Vereinigung der Tropfen entgegen wirkt, die unwillkürliche  
<sup>(unterdrücken)</sup> Agitation, <sup>Faktor</sup> die sich als Drosselnde Wirkung manifestiert. Doch ist diese eine Konstante, <sup>Faktor</sup>  
ob nicht vom Elektrolyt abhängt, <sup>(wie die statistische Naturkunde lehrt)</sup> nur von der Temperatur, abhängig. Die Größe, welche somit bei der durch Elektrolyt ausgelöste  
Agitation <sup>Kontaktstörungen</sup> (wirkt in Gegenrichtung mitwirkt ①)  
(Änderungen des Tropfendurchmessers)

④ die obigen Ausführungen dürften als Prämissen genügen um die Grundannahme unserer Theorie verständlich zu machen. Es handelt sich nämlich um eine Beschreibung der ~~Kugel~~ bei vollständiger Teilchenentladung innerhalb eines <sup>inneren</sup> (inneren Körpers) so wollen wir annehmen, dass ein jedes Teilchen von einer Attraktionsphäre von prinzipiell <sup>ist</sup> endlich groß umgeben ist, so dass ein zweites Teilchen ~~zusammenstoßen~~ ~~verhindern~~ muss es bald es in seinen Bereich kommt, ~~wobei~~ ~~es~~ ~~noch~~ ~~keine~~ ~~Wirkung~~ ~~ausübt~~ seine Brown'schen Bewegungen ungestört ausführt solange es noch außerhalb jenes Bereichs befindet, aber sobald es mit jenem vereinigt muss, wobei es in <sup>seinen</sup> Bereich kommt.

~~Der Röthler~~ ~~Die Gravitation~~ Mechanismus der Attraktionskräfte, (inwieweit sie Koppelvor der elektrischen Natur sind, wie sie mit der Adaption der Ionen zusammenhängen u.s.w. ~~Weltkrieg~~ und das bleibt gar nicht berichtet. Ihre Lösung bleibt einer zukünftigen Theorie der Doppelstruktur vorbehalten. \*)

(Klein Beifügung der Dr. B. H.)

Zurückhaltung dieser Erziehung auf  
die Anschauung elektrischster in Erscheinungen von der Gesetzmäßigkeit des elektrischen Theils abweichen, welche seiner  
Kraft ist also gewiss unmittelbar und wie müssen Kreisrührungen aussehen, die erst bei  
unmittelbarer Anwendung der Telleinwirkung eintreten.

+)*Kerriodoxa* sp. There might be another in Tull. testes 12, the others all described in 1898  
in these specimens from Paris. Coll. testes 11, 119

They have ~~in~~<sup>been</sup> a whole course written up that  
and will be as useful as the one I have written up. It will be  
about twice ~~as~~<sup>as</sup> long, but it will be more detailed, better  
and better ~~than~~<sup>than</sup> the one you have written up. It will be  
written <sup>especially</sup> for the wants of the students in the first year  
of the college. It will be written in such a way that it will be  
useful to all the students who have taken general chemistry. In the second year it will

## Die Aufgabe

~~Not this time~~ <sup>same</sup> ~~Explorations~~ ~~Health~~

Aus  
anderen Theoretischen Überlegungen folgt somit, dass die Theorie der vollständigen Entwicklung der Doppelzelle nicht eintretenden Regulation auf der Lösung folgender Aufgabe aufzubauen ist soll im Fügenden unter der Annahme näher ausgeführt werden, dass es sich um eine Lösung handelt, welche gleichgroßen \*) da durch von „Suspension“ bestimmt, dass man die Sedimentationsanfälle (der Schwerkraft wegen der Klebrigkeit der Teilchen) nicht in Betracht zu ziehen braucht  
 bestellt durch Anzahl  
 kugelförmigen Teilchen pro Volumeneinheit mit  $v_0$  berechnet werden soll. Im Augenblick  $t=0$  sollte Teilchen ist an die Zeit zu am die Wirkung von  $\mu$  sein Mitte  
ausgelebt und zu einer Anfangszeit anfangen  
zu verlieren, so war es  
derart dass die Teilchen von Radius R (aber nicht jenseits davon -)  
ihre Brown'schen Bewegungen beginnen und in normaler Weise ausführen, bis zum Augenblick wo der Mittelpunkt eines Teilchens in die Aussichtssphäre eines weiteren fällt. Von diesem Moment an sollte das betreffende Paar im unterbrochenen Gauze bilden, welches seine Brown'schen Bewegungen mit einer der Vergrößerung des Volumens entsprechend Fortwährlösigkeit fortsetzt. Durch Vergrößerung eines weiteren Primärteilchens an das Doppelteilchen kann es mit der Zeit ein dreifaches oder durch Ablösung eines zweiten Doppelteilchens in ein vierfaches entstehen und in dieser Weise wird der Regulationsprozess fortschreiten, bis schließlich Teilchen in eine zusammenhängende Masse verwandelt haben.

Die zu lösende mathematische Aufgabe besteht in der Bestimmung der zur Zeit  $t$  ~~existierenden~~ Anzahl von einfachen doppelten, dreifachen ... Teilchen, auf Grund der Angaben der Größe, welche das System charakterisiert, nämlich die ~~ursprünglichen Anzahl  $v_0$  der Stöcke des Wirkungsraums R und der Geschwindigkeitskonstante D (welche letztere zugleich identisch ist mit der Diffusionskonstante der Kolloide Lösungsmitteln Lösungsmittel)~~ schon auf Grund Maxwellschen Bewegung. Vor allen lassen sich nun gewisse Schritte ohne spezielle Berechnung, allein aus der Tatsache ziehen, dass der Regulationsverlauf eine Funktion jener drei Größen sei soll. Da ~~zunächst~~ die Größe  $D$  die Dimension  ~~$\frac{1}{\text{Zeit}}$~~   $\frac{l^2}{t}$  besitzt, aus dem Schema der Dimensionen:

$$\left\{ \begin{array}{l} v_0 \dots \frac{1}{\ell^3} \\ R \dots \ell \\ D \dots \frac{\ell^2}{k} \end{array} \right.$$

erichtet man nämlich, dass die Form  $\Phi$  die einzige ist, welche mit dem Zeitmaßstab  
 zusammenhängt, somit muss der Regulationsverlauf mehrmals für diese eine Funktion  
 des Produktions  $D_t$  sein. Daraus muss die (bei gegebenem  $R, v_0$ -Werten)  
~~ist die Zeit, welche zur Errichtung eines~~

Dortwo erfolgt bspw. ähnlich nach Statistik der Kontakt:

$$\Delta t = 2D t$$

Hinzu kommt noch, dass der Einfluss der Temperatur abnehmen, falls man annimmt, es  
wahrscheintlich, dass der Wirkungsradius  $R$  von der Temperatur unabhängig ist. Es sollte dann die  
Korrelationsdauer bei verschiedenen Temperaturen

proportional dem Verhältnis  $\left(\frac{n}{I}\right)$  variieren. Sie wäre also umgekehrt proportional der Zähligkeit des Radikums, was in Übereinstimmung steht mit einigen von <sup>durchaus</sup> En'gmonty (ausgeführt) vorläufigen Versuchen.

Um nun die ~~reale~~ <sup>zu</sup> Berechnung <sup>erheblich</sup> auszuführen, wollen wir zuerst eine vereinfachte Aufgabe betrachten, indem wir uns vorstellen, eines der Teilchen ~~ist~~ <sup>wird</sup> festgehalten und nun dieses bestre <sup>seine</sup> Attraktionsphäre, während die übrigen Teilchen untereinander gar nicht reagieren.

Digitized by srujanika@gmail.com

Debei erwirkt nun der Koeffizient  $D$  als identisch mit  ~~$\sigma$~~  dem Diffusionskoeffizienten des Teilchenzweirms, andererseits  ~~$\sigma$~~  ist er maßgebend für das durchschnittl.

$$(x - x_0^L) = 2D +$$

und häuft im Falle Regenwinds Tüllen mit den Radern an derselben durch die heftige Dämme und beschädigt sie

$$D = \frac{H T}{N} \frac{1}{60\mu s}$$

42  
16

Wie groß ist unter diesen Umständen die Wahrscheinlichkeit, dass bis zur Zeit  $t$  (ein Teilchen habe sich an dem bewegten Kugelrand befinden)

~~stetig gewandert habe?~~

~~Klein geblieben sei.~~

~~Wiederholung~~

Diese Frage lässt sich am einfachsten auf Grund der Äquivalenz der Brown'schen Molekularbewegung und des Diffusions-Mechanismus lösen. <sup>(\*) Vgl. Pt. 2.</sup> Der Vorgang, welcher man als Diffusion zu bezeichnen pflegt, besteht nämlich im Grunde insofern ~~als~~ <sup>ist</sup> der superponierten der resultierende Gesamt-Effekt der Brown'schen Bewegungen der einzelnen Teilchen. Ein jedes bewegt sich unabhängig von den übrigen, nach Vorausgabe der Wahrscheinlichkeitsformel

$$W(x) dx = \frac{1}{2\pi D t} e^{-\frac{(x-x_0)^2}{4Dt}} dx$$

und es lässt sich mathematisch leicht nachweisen, dass diese Bewegungen durchschnittlich zu einer Ausgleichung der Konzentrationsunterschiede führen, welche ~~ge~~ vollständig in Übereinstimmung mit der üblichen Diffusionstheorie erfolgt.

Die Voraussetzung, dass die Kugelfläche  $R$  ein jedes ankommende Teilchen festhalte, kommt vor ~~löst sich nur~~ offenbar durch die Annahme vor, dass sie vollständig „absorbiert“ wirke, d.h. dass ~~die~~ Konzentration an der Kugelfläche  $R$  fortwährend Null erhalten werde. Es entsteht infolge dessen ein Konzentrationsgefälle in der Umgebung der Kugel und die ~~gegenwärtig~~ im Zeitraum  $t - \tau$  entstandene Kugelfläche  $R$  fortwährend einströmende Substanz entspricht genau der durchschnittlichen Anzahl der Teilchen, welche infolge ihrer Brown'schen Bewegungen ~~in~~ in jenem Zeitraum an die Kugel stoßen und adsorbiert werden.

<sup>(\*)</sup> Voraussetzung ist von dem Umstand ab, dass ~~die~~ <sup>neue</sup> Teilchen ankommen können, welche wahrscheinlich behindert werden, indem sie voraussetzen, es handle sich um das Anfangsstadum, wo jede Wahrscheinlichkeit proportional klein sei, wenn im Vergleich zur Wahrscheinlichkeit der Adsorption eines einzigen Teilchens.

Allerdings gilt der Äquivalenz dieser zwei Annahmen nur, solange diese „durchschnittliche Anzahl“ sehr klein ist im Verhältnis zur Einheit, die sonst auch die Möglichkeit zu berücksichtigen wäre, ~~die~~ <sup>eine</sup> gleichzeitig <sup>adsorbiert</sup> Teilchen ~~zu~~ <sup>vorhanden</sup> waren, welche infolge der geometrischen Behinderung darin anders verlaufen müsste. Sicher ist <sup>dass</sup> die Äquivalenz gilt, falls die Anzahl  $V_0$  genügend groß ist; nehmen wir dies ~~voraus~~ an, es handelt sich um die Adsorption eines <sup>gewissen</sup> irgendwo innerhalb des sehr großen Volumens  $V$  vorhandenen Teilchens.

Nun ist vor AIIem die Aufgabe zu lösen, die ~~Diffusions~~ Verteilung einer Substanz zu bestimmen, welche ursprünglich den unendlichen Raum gleichmäßig erfüllt (Anfangskonzentration  $c$ ), vom Moment  $t=0$  anfangs aber gegen die Kugelfläche ~~zu~~ <sup>der</sup> diffundiert, wodurch die Konzentration  $n=0$  aufrecht erhalten wird.

Die Diffusionsgleichung nimmt infolge der Kugelsymmetrie die Gestalt an:

$$\frac{\partial(n)}{\partial t} = D \frac{\partial^2(n)}{\partial r^2}$$

und diese wird durch die Funktion

$$n = c \left[ 1 - \frac{R}{r} + \frac{2R}{\pi V_0} \int_{\frac{r}{V_0}}^{\frac{R}{V_0}} e^{-x^2} dx \right]$$

erfüllt, welche gleichzeitig an den <sup>unseren Anfang und</sup> ~~die~~ <sup>unseren Anfang und</sup> <sup>vor jenem Zeitpunkt an</sup> Transitionsbedingungen  $\begin{cases} 1. n=c \text{ für } t=0, r>R \\ 2. n=0 \text{ für } r=R, t>0 \end{cases}$  Genügt besteht.

$$\frac{dx_1}{dt} = \frac{1}{\sqrt{1-x_1^2}} \Rightarrow x_1 = \sin t$$

$$\frac{24}{35} \leftarrow \frac{(24)}{35}$$

Richard got back two sets last

$$\left[ \frac{8}{\pi^2} - 3 + \frac{8}{\pi} - 1 \right] \cdot 2 = m$$

in Zeitraum t--t+dt

43 (2)

Daraus folgt für die ~~zu bestimmen~~ an der Oberfläche aufgenommene Substanzmenge:

$$\int dt = 4\pi DR^2 \frac{\partial u}{\partial r} / dt = 4\pi DQc \left[ 1 + \frac{R}{\sqrt{nDc}} \right] dt$$

und für die gesamte, bis zur Zeit eingetroffene Menge:

$$M = \int_0^t J dt = 4\pi D c \left[ t + \frac{2R\sqrt{t}}{\sqrt{2D}} \right]$$

Im Sinne des vorher Gesagten beträgt also die Wahrscheinlichkeit, dass ein <sup>grauiges</sup> (im Raum Virgundo vorhandenes) Teilchen bis zur Zeit  $t$  auf die Tugel  $R$  angelegt habe: (für  $c = \frac{1}{\sqrt{t}}$ )

$$W_t = \frac{4\pi DR}{V} \left[ t + \frac{2R\sqrt{\epsilon}}{\sqrt{\alpha_0}} \right]$$

Die Wahrscheinlichkeit, dass es ~~nicht~~ nicht eingetreten sei, ist natürlich  $(1 - w)$ , und wenn nun ~~die Teilchen~~ im Raum  $V$  vorhanden waren, welche sich unabhängig voneinander bewegen, so ist die Wahrscheinlichkeit, dass bis zum Zeitpunkt  $t$  kein Angriff von ihnen in der Periode  $R$  getreten sei, offenbar gleich  $(1 - w)^n$ , was sich für kleine  $w$  und großes  $n$  erstmals leicht durch:  $e^{-tn}$ . Da nun  $\frac{n}{V}$  gleich der Teilchendichte ist, erhalten wir für die Wahrscheinlichkeit, dass bis zu jenem Zeitpunkt kein Angriff eingetreten sei:

$$U_1 = e^{-4\pi DR_0^2 \left[ t + \frac{2R\sqrt{t}}{\sqrt{n^2}} \right]}$$

Ohne Vereinfachung der Rechnungen wollen wir von nun an in diesem Ausdruck das rechts stehende Element der Klammer weglassen, indem wir annehmen, dass wir den Regulationsverlauf in solchen Zeitpunkten studieren, wo die ~~Zeit~~ <sup>betrag die</sup> Anfang  $t \gg \frac{R^2}{D}$  erfüllt ist. In den später zu besprechenden Formeln Ermonty's ~~vorher~~ <sup>die Anfangszeit</sup> Länge des direkt ausgeschlossenen Anfangsstadiums cca.  $10^{-3}$  bis  $10^{-4}$  Sekunden, was ~~technisch praktisch~~ <sup>(technisch)</sup> jenes Ergebnisses charakterisiert. Dadurch werden alle Überlegungen erheblich vereinfacht, indem nach ( ) zu schließen ist, dass  $\rightarrow$  Würde man nun anstatt des einzigen festgehaltenen Teilchens eine Masse  $v_0$  <sup>ausgetragen</sup> ~~als Kondensationskern~~ <sup>Kondensationskern</sup> weiterhin als <sup>ausgetragen</sup> ~~ausgetragen~~ mit herumtreiben, so <sup>würde</sup> <sup>ausgetragen</sup> schließen, dass zur Zeit  $t$  die Masse  $v_0$  <sup>Kondensationskern</sup> darunter) <sup>umfasst</sup>  $v_t = v_0 e^{-4\pi D R v_0 t}$

$$V_1 = V_0 e^{-4\pi DR_0 t}$$

und die Anzahl der im Zeitraum oft stattfindenden Abgängen von:

$$-dV_i = \text{err} DR v_0 V_i dt$$

d.h. die prozentuelle Abnahme (der Zahl der jungen Teilchen) wird gegeben durch

$$-\frac{dV_7}{dt} = 4\pi DRv_0 dt$$

Zentrum ist also die <sup>Anzahl der</sup> Primärzellen, durchschnittlich im Zentrum der anstehenden Teilchen, falls man voraussetzt, dass jenes Primärzellen festgehalten wird und dass die ~~Stoffwechsel~~ <sup>Apparatur</sup> <sup>seiner Art</sup> in der Umgebung ~~keines~~ nicht ~~der~~ <sup>gebene</sup> die ~~anfängliche~~ Teilchenanzahl so aufrechterhalten wird.

Man könnte nun versuchen, daraus in einfacher Weise die wirkliche Veränderungsgeschwindigkeit der Zahl der Primärstellen zu bestimmen, indem man die allmähliche Abnahme derselben in dem Ausdruck auf der rechten Seite der Gleichung ( ) berücksichtigt, d. h. in dem man  $v_0$  durch  $v_1$  ersetzt.

Differential

Auf diese Weise wird ~~die~~ die tatsächliche Gleichung erhalten:

$$\frac{dV}{dt} = -4\pi DR$$

Der zeitliche Verlauf wird also ~~(nur von einem)~~ <sup>in unterschiedlichem Transport</sup> ~~Zeit~~  $I = \frac{1}{\pi n D R^{1/2}}$  abhängen, welche wir später kurz als Regplot ausarbeiten werden.

$$f = \frac{4}{\pi} \left[ \frac{\sin x}{x} + \frac{2}{3} \sin 3x \right]$$

~~Umso mehr kann (W-1) folgern, da die Wahrscheinlichkeit einer Verfehlung in der  
Vorstellung~~ ~~umso mehr kann (W-1) folgern, da die Wahrscheinlichkeit einer Verfehlung in der  
Vorstellung~~

$$T(x) dx = \frac{1}{2\sqrt{\pi DF}} e^{-\frac{x^2}{2DF}} dx$$

Welche von diesen Szenarien folgt auch als Diffusionskoeffizient des Teilchenschwarmes aufgelistet werden kann.  
 Der Koeffizient  $D$ , ~~der~~ ~~ist~~ ~~bestimmt~~ ~~sich~~ experimentell am einfachsten mit Hilfe der daraus folgenden Stereozählung  
 für das ~~untersuchte~~ <sup>der durchsetzte</sup> Verschleißungsmaßstab ~~bestimmt~~

$$\overline{x^2} = 2Dt$$

Es hängt in Folle Kugelformen selber mit dem Radius derselben durch die bekannte (nur vor Einsturz aufgestellte) Form zusammen:

$$D = \frac{H T}{N} \text{ dram}$$

$$x^2 = \frac{\int e^{-\frac{x^2}{4Dt}} dx}{\int e^{-\frac{x^2}{4Dt}} dx} = \sqrt{4Dt} \cdot \frac{\int e^{-\frac{x^2}{4Dt}} dx}{\int e^{-\frac{x^2}{4Dt}} dx}$$

$$\int e^{-\alpha x^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}$$

$$\int z^2 e^{-\alpha z^2} dz = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} z^3$$

1331

\*) Allerdings ist die Gleichung streng genommen noch durch Konkurrenzgleichungen zu vervollständigen, welche jedoch praktisch voll ganz bedeutungslos sind.

war also eine Reaktionsgleichung zweiter Ordnung, welche  
~~Integriert gelöst~~ ergeben würde:

$$\cancel{V_1 = V_0} \quad V_1 = \frac{V_0}{1 + \pi n D R_{\text{eff}} t} = \frac{V_0}{1 + \frac{t}{T}}$$

Daran wären aber noch zwei wesentliche Verbesserungen anzubringen:

II). Deswegen blocklich im Betracht gesogene Teilchen ist ja nicht unbeweglich, sondern es führt seine Positionen  
 Bewegungen in ganz analoger Weise aus wie die anderen Teilchen. <sup>abgrenzen</sup> Wenn man ~~die~~ <sup>also im Teller</sup> feststellt.  
 Koordinaten - Anfangspunkt an, so muss man also die anderen Teilchen die wirklichen Relativbewegungen  
 ausführen lassen.

Nun kann man leicht nachweisen, dass die relative Diffusionsbewegung zw. Teilchen, ~~deren~~  
absoluten <sup>in Abhängigkeit von Konzentr.</sup> ~~Diffusionskonstanten~~ <sup>welche</sup>  $D_1, D_2$ , wiederum eine  
 Proportionalität der Bewegung ist, die ~~ist~~ <sup>und war eindeutig durch</sup>  $D_1 + D_2$  charakterisiert ist.

Dann die Wahrscheinlichkeit, dass die nach Ablauf der Zeit  $t$  aus der Ruhe ~~ge~~ erreichte Verteilung  
 (nicht als Produkt von einander unabhängigen  
 §  $\hat{A}_t = \hat{\gamma} + \hat{\alpha}$ , resultiert aus der Kombination) den Wahrscheinlichkeiten, dass ein Teilchen sei  
 um  $\alpha$ , das andere um  $\hat{\gamma} + \alpha$  verschoben habe, welche laut St. ( ) dargestellt als:

$$W(\xi) d\xi = \frac{d\xi}{2\pi t \sqrt{D_1 D_2}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{(\xi+x)^2}{4D_1 t} - \frac{x^2}{4D_2 t}} dx = \frac{e^{-\frac{\xi^2}{4(D_1+D_2)t}}}{2\sqrt{\pi n(D_1+D_2)t}} d\xi$$

$\int_{-\infty}^{+\infty} W(x) dx \quad W(\xi+x) d\xi =$

Für die Relativbewegung resultiert also doppelte Formel für die absolute Bewegung aber mit einem Koeffizienten  $D_1 + D_2$  anstatt  $D$ .

Handelt es sich, wie im vorliegenden Falle um gleichartige Teilchen so ist  ~~$D_1 = D_2$~~   $D_1 = D_2$  und die Periodizität der wechselnden Bewegungen muss also den Brüppfaktor  $D$  auf das Doppelte erhöhen. Hierin wäre die ~~etwas~~ Abnahme der Zahl der einfachen Primärteilchen durch die Formel gegeben:

$$V_1 = \frac{V_0}{1 + \rho_n D R V_0 t} = \frac{V_0}{1 + \frac{2t}{T}}$$

8) Nach Analogie mit den Gleichungen der chemischen Kinetik hätte man wohl eine Gleichung dieser Gestalt von vorherin erwartet können, ~~denn~~ solange man nur wie wir es bisher taten, die ~~kontinuierliche~~ Verbindung der Primärteilchen untereinander in Betracht zieht, da ein solcher Prozess ganz einer bimolekularen Reaktion entspricht. Nur steht aber noch ein ganz unschöner Zustand zu berücksichtigen:

II) ~~Nun ist dies auch die mehrfache Teilchen und die Koagulationskette wie die Koagulationsketten~~  
der Koagulationskette Einfluss der mehrfachen Teilchen ~~zu untersuchen~~ Die Strömung der Primärteilchen erhält nämlich  
 auch durch Zusammensetzen derselben mit zweifachen Teilchen, dreifachen usf. Teilchen, und zwar wenn die  
~~in den Rundt~~  
betreffenden Wirkungen, analog Gleichung ( ) durch Gleichung von der Form ~~gesetzlich~~ gegeben sein, wobei  
~~Teilchen~~ ~~unmöglich~~  $D_{1n}$  eine Abkürzung ist für  $D_{1n} = D_1 + D_n$  und  $R_m$  den Radius der Wirkungssphäre  
 bedeutet, welcher dem Abstand entspricht zwischen einem einfachen und einem Teilchen entspricht. Im Falle  
~~resultiert~~ ~~ausgesetzt~~ also für die Strömung der Zelle der einfachen Teilchen die Gleichung:

etive, you'd like you posted in one or  
the ~~other~~ <sup>other</sup> ~~two~~ <sup>two</sup> things.

$$\frac{1}{2} \cdot \frac{1}{2} = \frac{1}{4}$$

~~Die log. Formel läßt sich in manchen andern derartigen Fällen anwenden. Sie gibt beispielsweise die Wärmedampfmenge an, welche ~~zu~~ <sup>zur</sup> einem  $\pm$  unter den Sättigungsgrad abgesetzten Wasserdampfzustand niederfällt.~~

$$\frac{\frac{-x}{x^2 + 3x}}{x^2 + 3x} = \frac{-x}{x^2 + 3x} - \frac{x^2 + 3x}{x^2 + 3x} = \frac{-x}{x^2 + 3x} = \frac{-x}{x(x+3)} = \frac{-1}{x+3}$$

die Wahrscheinlichkeit einer Abgängesicherheit (pro Zeiteinheit) konstant ist und gleich ist mit dem Punkt aus GDR und der Teilchenzahl pro Volumeneinheit gegeben wird.

$\frac{1}{2} \pi r^2$

$$+ \frac{1}{4\pi} \frac{dV_1}{dt} = - D_{11} R_{11} V_1^2 - D_{12} R_{12} V_1 V_2 - D_{13} R_{13} V_1 V_3 - \dots$$

Andererseits gelten analoge Verhältnisse auch für das allmähliche Verschwinden der Doppeltteilchen; aber bei diesem ist ~~auch~~ <sup>aber</sup> die positive Bildung gesucht und steht in Richtung zu stellen, ~~um~~ indem man berücksichtigt, dass aus je zwei ~~verschwindenden~~ <sup>verschwindenden</sup> Einzeltteilchen ein doppeltes entsteht:

$$\frac{1}{4\pi} \frac{dV_1}{dt} = \frac{1}{2} D_{11} R_{11} V_1^2 - D_{12} R_{12} V_1 V_2 - D_{13} R_{13} V_1 V_3 - \dots$$

Dreifache Teilchen ~~können sich beliebig~~ zusammenstoßen <sup>eines mit einem</sup> um sich ~~ein~~ <sup>ein</sup> zweifachen, daher gilt

$$\frac{1}{4\pi} \frac{dV_3}{dt} = D_{12} R_{12} V_1 V_2 - D_{13} R_{13} V_1 V_3 - D_{23} R_{23} V_2 V_3 - \dots$$

Vierfache Teilchen entstehen wohl durch Vereinigung zweier zweifacher, wie auch eines einfachen und eines dreifachen:

$$\frac{1}{4\pi} \frac{dV_4}{dt} = \frac{1}{2} D_{22} R_{22} V_2^2 + D_{13} R_{13} V_1 V_3 - D_{14} D_{14} V_1 V_4 - \dots \text{ u. t. v.}$$

Eine exakte Weiterführung der Rechnung wird um dadurch unmöglich gemacht, dass die  $D_{ik}$  und  $R_{ik}$  nicht ~~berücksichtigt~~ <sup>für mehrfache Teilchen</sup> sind, da Kugeln ja keine Kugelgestalt besitzen. Man muss sich daher mit einer gewissen Annäherung begnügen ~~und es sollt~~ <sup>und es sollt</sup> indem man für die betreffenden Ausdrücke - mit Ausnahme des  $D_{11} R_{11}$  - plausible, vereinfachende Annahmen einführt. Beschränkt man sich auf das Anfangsstadium der Koagulation, wie dies bei den Versuchen <sup>vorliegen</sup> Tropowodys der Fall war, so hat diese Ungenauigkeit nichts zu bedeuten, da dann ~~die~~ <sup>anfangs</sup> ~~der~~ <sup>gesamte</sup> Einfluss der mehrfachen Teilchen <sup>gering</sup> ~~ausgeblendet~~ <sup>ist</sup>.

Wir wollen also auch mehrfache Teilchen ~~unberücksichtigt~~ als Kugeln betrachten und wollen ~~es~~ annehmen, dass der Wirkungsradius derselben proportional ist dem Kugeldurchmesser; ~~folge der später herantretenden~~ <sup>durch</sup> Annahme ~~es~~ wird durch die später darzulegenden experimentellen Resultate nahegelegt, dassen zufolge  $R_{ik}$  von der Größeordnung des Kugeldurchmessers ergibt. Treffen nun zwei Kugeln von verschiedenem Radius zusammen, so ist offenbar ~~auszuhalten~~  $R$  - analog wie bei Berührung der Kugelkanten zusammenstoßen in der Gleichung anzunehmen:  $R_{ik} = \frac{R_i + R_k}{2}$ , wenn man mit  $R_i$  den Radius der Wirkungssphäre berechnet, in welche direkt die Mittelpunkte ~~der~~ <sup>der</sup> weiter gleicher einfacher Teilchen <sup>einander</sup> ~~ansetzen~~.

Da nun laut Formel ( ) die Diffusionskonstanten den Teilchenradien ungekehrt proportional sind, gilt:

$$D_{ik} R_{ik} = \frac{1}{2} (D_i + D_k) (R_i + R_k) = \frac{DR}{2} (R_i + R_k) \left( \frac{1}{R_i} + \frac{1}{R_k} \right) = \frac{DR}{2} \left( \frac{R_i + R_k}{R_i R_k} \right)^2$$

Für gleiche Radien  $R_i = R_k$  folgt also:  $D_{ik} R_{ik} = 2DR$

welcher von vornherein für  $D_{ik} R_{ik}$  angenommen war und man überzeugt sich, dass ~~offen~~ die Größeordnung des betreffenden Ausdrückes auch bei einigen wenigen verschiedenen Radien <sup>gleich</sup> bleibt. Somit wollen wir zur Vereinfachung der Rechnung sämtliche Konstanten  $\propto D_{ik} R_{ik} = DR = 2x$  setzen und erhalten darauf das Gleichungssystem:

$$\frac{1}{2x} \frac{dV_1}{dt} = -V_1^2 - V_1 V_2 - V_1 V_3 - V_1 V_4$$

$$\frac{1}{2x} \frac{dV_2}{dt} = \frac{V_1^2}{2} - V_1 V_2 - V_2^2 - V_2 V_3 - \dots$$

$$\frac{1}{2x} \frac{dV_3}{dt} = V_1 V_2 - V_1 V_3 - V_2 V_3 - V_3^2 - \dots$$

$$\frac{1}{2x} \frac{dV_4}{dt} = \frac{V_1^2}{2} + V_1 V_3 - V_1 V_4 - V_1 V_5 - \dots$$

$\frac{dC}{dt} = -k(C - C_{\infty})$

1. 2. 3. 4. 5. 6. 7. 8. 9. 10. 11. 12. 13. 14. 15. 16. 17. 18. 19. 20. 21. 22. 23. 24. 25. 26. 27. 28. 29. 30. 31. 32. 33. 34. 35. 36. 37. 38. 39. 40. 41. 42. 43. 44. 45. 46. 47. 48. 49. 50. 51. 52. 53. 54. 55. 56. 57. 58. 59. 60. 61. 62. 63. 64. 65. 66. 67. 68. 69. 70. 71. 72. 73. 74. 75. 76. 77. 78. 79. 80. 81. 82. 83. 84. 85. 86. 87. 88. 89. 90. 91. 92. 93. 94. 95. 96. 97. 98. 99. 100.

1970-02-12-4 老人

Dies lässt sich trotz seiner Komplexität fast ganz überraschend leicht integrieren. Durch Summierung aller Erweiterungen ergibt sich, wenn zur Abkürzung die Gesamtzahl aller Teile des abkürzenden Symbols

$$v_1 + v_2 + v_3 + v_4 + \dots = \sum v \quad \text{ausgezählt wird:}$$

$$2\alpha \frac{d \sum v}{dt} = \left( \frac{\sum v}{2} \right)^2$$

$$\sum V = \frac{V_0}{1 + \frac{\alpha}{\omega t}} = \frac{V_0}{1 + \frac{2\pi f D R C}{\omega t}} = \frac{V_0}{1 + 4\pi f D Q \frac{1}{\omega t}}$$

~~Die einzelnen Erwähnungen ( ) nehmen aber die Entartung~~

$$\sum \frac{dV_i}{dt} = - V_i \sum i$$

$$2\frac{d}{dt} \frac{dv_2}{dt} = \frac{v_1^2}{2} - v_2^2 \sum_{i=1}^n$$

$$\frac{-1}{2\alpha} \frac{dV_3}{dt} = V_1 V_2 - V_3 \sum$$

$$\frac{1}{2\alpha} \frac{dV_3}{dt} = V_3^2 - V_3 \sum v$$

und lassen sich ~~offen~~ nach Präsentation des obigen Ausdrucks für  $E$  ohne Schwierigkeit integrieren:

$$V_1 = \frac{V_0}{(1 + \alpha t)^2} = \frac{V_0}{(1 + \frac{\alpha}{\beta} t)^2}$$

$$V_2 = \frac{V_0^2 \alpha t}{[1 + V_0 \alpha t]^3}$$

$$u_3 = \frac{v_0^3 \alpha^2 t^2}{[1 + v_0 \alpha t]^4}$$

Wenn nämlich nur die Abkürzung für die ~~Teile~~ ~~Teilz~~ angemäßlich bestehende Gesamtzahl aller Teilchen die Bedeutung  $v_1 + v_2 + v_3 + \dots = \sum v_i$  einprägt ~~wird~~, ~~findet~~ wenn das Zeitintervall im Maßstab der ~~Zeit~~ Koagulationszeit  $T$  abstrahiert, mit  $\delta$  berechnet ~~wird~~, so nimmt jenes System die Entartung an:

$$\sum \frac{\partial V_i}{\partial x} = -V \sum v$$

$$\frac{1}{2\alpha} \frac{dV_1}{dt} = -V_1 \sum V_a$$

$$\frac{1}{2} \frac{dV_2}{dx} = \frac{V_1^2}{2} - V_2$$

$$\frac{1}{2\alpha} \frac{d\nu_2}{dt} = \frac{\nu_1^2}{2} - \nu_2 \sum_i \nu_i$$

$$\frac{1}{2\omega} \frac{dV_3}{dt} = V_1 V_2 - V_3 \sum_{i=1}^n$$

$$\frac{1}{2\alpha} \frac{d v_k}{dt} = \frac{1}{2} \left[ v_{k-1} + \frac{1}{2} v_{k-2} + v_3 v_{k-3} + \dots + \frac{1}{k-1} v_1 \right] - v_k \sum$$

und durch Summierung sämtlicher Elektrungen erhält man die Differentialdurchflussung für  $E_{\nu}$ :

$$\frac{d}{dt} \sum_{i=1}^n r_i = -(\sum_{i=1}^n r_i)^2$$

aus welcher nun mehr folgt:

$$S_{irr} = \frac{v_0}{1 + \alpha r_0 t} = \frac{v_0}{1 + \text{endDR} v_0 t}$$

Nur Hilfe dieses Ausdruckes kann nun die ~~Festigkeit~~ übrigen Steckungen sukzessive interpretiert werden.

$$V_{12} = \frac{V_0}{[1 + \alpha V_0 t]^2} = \frac{V_0}{[1 + 4\pi DR V_0 t]^2}$$

$$v_2 = v_0 \frac{\alpha v_0 t}{[1 + \alpha v_0 t]^3}, \quad v_3 = v_0 \frac{[\alpha v_0 t]^2}{[1 + \alpha v_0 t]^4}$$

$$\frac{1}{2} \times \frac{1}{2} = \frac{1}{4}$$

201-202

新嘉坡

卷之二

$$\frac{1}{2} \left( \frac{1}{2} \right)^{\frac{1}{2}} = \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} = \frac{1}{2} \cdot \frac{\sqrt{2}}{2} = \frac{\sqrt{2}}{4}$$

~~5 P.M.~~

前之二十二年三月

\*) Betrifft das Fällen wo diese Beschränkung nicht gelten wird, siehe Anmerkung Seite 13

Falls man es von vornherein mit einem Paar von Teilchen sehr bedeutende Größenunterschiede zu tun hätte, ~~wäre~~ allerdings gewaltig  $\text{DikRik} = \dots$  die Abstiegs geschwindigkeit ~~bleibt~~ ungefähr gleich groß als jene gleich großer Teilchen. Siehe ...  $\text{symmetrisch}$

$$\frac{3480}{3480} = \frac{51}{51} = 1$$

$$\left[ \frac{1}{2\pi R^2 n^2 + 1} \right] = \left[ \frac{1}{2R^2 n^2 + 1} \right]$$

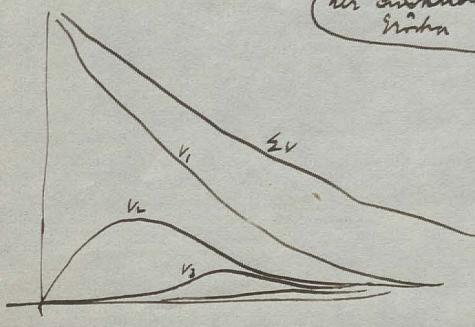
$$\begin{array}{c} \text{1} \\ \text{2} \\ \text{3} \\ \text{4} \\ \text{5} \\ \text{6} \\ \text{7} \\ \text{8} \\ \text{9} \\ \text{10} \\ \text{11} \\ \text{12} \\ \text{13} \\ \text{14} \\ \text{15} \\ \text{16} \\ \text{17} \\ \text{18} \\ \text{19} \\ \text{20} \\ \text{21} \\ \text{22} \\ \text{23} \\ \text{24} \\ \text{25} \\ \text{26} \\ \text{27} \\ \text{28} \\ \text{29} \\ \text{30} \\ \text{31} \\ \text{32} \\ \text{33} \\ \text{34} \\ \text{35} \\ \text{36} \\ \text{37} \\ \text{38} \\ \text{39} \\ \text{40} \\ \text{41} \\ \text{42} \\ \text{43} \\ \text{44} \\ \text{45} \\ \text{46} \\ \text{47} \\ \text{48} \\ \text{49} \\ \text{50} \\ \text{51} \\ \text{52} \\ \text{53} \\ \text{54} \\ \text{55} \\ \text{56} \\ \text{57} \\ \text{58} \\ \text{59} \\ \text{60} \\ \text{61} \\ \text{62} \\ \text{63} \\ \text{64} \\ \text{65} \\ \text{66} \\ \text{67} \\ \text{68} \\ \text{69} \\ \text{70} \\ \text{71} \\ \text{72} \\ \text{73} \\ \text{74} \\ \text{75} \\ \text{76} \\ \text{77} \\ \text{78} \\ \text{79} \\ \text{80} \\ \text{81} \\ \text{82} \\ \text{83} \\ \text{84} \\ \text{85} \\ \text{86} \\ \text{87} \\ \text{88} \\ \text{89} \\ \text{90} \\ \text{91} \\ \text{92} \\ \text{93} \\ \text{94} \\ \text{95} \\ \text{96} \\ \text{97} \\ \text{98} \\ \text{99} \\ \text{100} \end{array}$$

$$v_R = v_0 \frac{[x v_0 t]^{k-1}}{[1 + x v_0 t]^{k+1}}$$

Es lässt sich leicht a posteriori nachweisen, dass die oft allgemeine Eleganz ( ) durch letzteren Ausdruck erfüllt wird, sowie dass tatsächlich die Summierung der Teilklausulen <sup>zur</sup> Ausdruck ( ) führt.

Abelos Unserer unvollständigsten Rechnung zufolge muss also die Gesamtzahl aller Teilchen nach Rastzeiten der einfachen Geschwindigkeiten  $v_0$  die Schwingung weiter Ordnung ( ) einnehmen. Die Zahl der Primärteilchen nimmt nicht die Zahl der Primärteilchen mindern rascher ab, so dass sie nach Ablauf der Regulationszeit  $T = \frac{t}{a_{10}}$  nur noch ein Viertel der Anfangszahl  $v_0$  beträgt. Die Zahl der Doppelteilchen wächst auffang am raschesten, und erreicht zur Zeit  $\frac{T}{2}$  den Maximalwert  $\frac{v_0}{27^{10}}$ , worauf sie wieder in beschleunigtem Nacheinander abnimmt und sich endlich asymptotisch der Null nähert. Die dreifachen, ~~oder~~ <sup>höchstens</sup> vierfachen usw. Teilchen haben auffang verschiedentlich klein <sup>höchstens</sup> Bildungsgeschwindigkeiten  $a_{k+1}$  <sup>(nunmehr weiterentstehen)</sup> in Zeitpunkten:  $t = \frac{k-1}{2} T$ . Ihre Zahlen erreichen Maximalwerte:  $v_k = v_0 \frac{(k-1)^{k-1}}{(k+1)^{k+1}}$

Die graphische Darstellung (Fig.) gibt ein recht überblickliches Bild des ganzen Vorganges.  
 der Funktionen  $\frac{\sqrt{v_1}}{10}, \frac{\sqrt{v_2}}{10}, \frac{\sqrt{v_3}}{10}$  in Abhängigkeit von der Zeit  $\frac{s}{2}$  (theoretisch voranzuschendende



Vergleiche mit Tschernyj's ~~seiner~~ Messungen.

Der vorstehende Theorie ~~wollen~~, wie erwartet, ~~wenn es~~ ~~in~~ ~~Hinblick auf~~ gewisse Neuerungen Edmund's

Der Anlass zum Ausbrennen der Goldkugeln unter Einwirkung starker Elektrolytzusätze, quantitativ verfolgt wurde, <sup>siehe nunmehrige</sup> ist dann das Fortschreiten der Koagulation von Kolloiden <sup>der Goldkugeln</sup> unter Einwirkung starker Elektrolytzusätze, quantitativ verfolgt wurde. <sup>der Goldkugeln</sup> der Kugel abbrach wofür noch <sup>einen</sup> gewissen Zeitraum <sup>ab</sup> mit Hilfe eines kräftig wirkenden Schutzkolloids unterbrochen wurde und hierauf die Auflösung des <sup>in</sup> <sup>in Goldkugeln liegenden</sup> Teilchen (welche nach <sup>von den weit stärker handhabbar</sup> unter dem Ultramikroskop) Doppelkugelchen <sup>wurde</sup> aufgelöst werden konnte.

~~Es ist so konzentrierte Lösung, dass die Konzentration konstant bleibt~~ Koagulationspunkt und Zeit von  
~~der Konzentration und Temperatur.~~

Zsigmondy sieht die bisher ausgeführten ~~Abbildung~~ Messungen nur als vorläufige an. Da sie aber bis jetzt das einzige uns bisher auf diesem Gebiete zur Verfügung stehende Material bilden, welches <sup>sich</sup> immer ~~es~~ erweist

Natur nach einem direkten Vergleich mit einer rationalen Regulationstheorie ~~ergibt~~ möglicherweise die betreffenden Verfahren rechnen, ~~somit~~ dass Formel hier ~~stellt~~ aussichtlich wiedergeben ~~wollte~~, und vom Standpunkt unserer Theorie diskutiert werden. Hierbei sind die Zeiten in Sekunden angegeben, die Zahlen  $\tau_1$  in ~~haben~~ willkürlichen Maße; ~~haben~~ mit Hilfe des Wertes für  $t=0$  wurde aus denselben die nach Formel ( ) folgenden Werte der reziproken Regulatorenzeit

$$\frac{1}{T} = \pi DR^2 = \cancel{\pi R^2} \quad \frac{1}{t} \left[ \sqrt{\frac{v_0}{v}} - 1 \right]$$

berechnet und in der 3 Reihe zusammengestellt

一、政治 思想 文化 = 政治思想文化

Versuch D:  $v_0 = 0.80 \cdot 10^{10}$ ;  $r = 134 \cdot 10^{-7}$

48  
112

| t  | $v_t$ | $\frac{1}{T}$ | $v_t$ ber. |
|----|-------|---------------|------------|
| 0  | 1.93  |               | 1.93       |
| 2  | 1.42  | (0.083)       | 1.717      |
| 10 | 1.17  | 0.0286        | 1.14       |
| 20 | 0.75  | 0.0302        | 0.76       |
| 30 | 0.52  | 0.0309        | 0.53       |

$$\text{Mittel } \frac{1}{T} = 0.0299; \quad \frac{R}{n} = 140$$

Versuch E:  $v_0 = 0.552 \cdot 10^{10}$ ;  $r = 242 \cdot 10^{-7}$

| t  | $v_t$ | $\frac{1}{T}$ | $v_t$ ber. |
|----|-------|---------------|------------|
| 0  | 1.97  |               | 1.97       |
| 2  | 1.35  | (0.105)       | 1.657      |
| 5  | 1.19  | (0.058)       | 1.317      |
| 10 | 0.89  | 0.0490        | 0.93       |
| 20 | 0.52  | 0.0475        | 0.54       |
| 40 | 0.29  | 0.0403        | 0.25       |

$$\text{Mittel } \frac{1}{T} = 0.0456; \quad \frac{R}{n} = 372$$

Versuch F:  $v_0 = 0.27 \cdot 10^{10}$ ;  $r = 242 \cdot 10^{-7}$

| t  | $v_t$    | $\frac{1}{T}$ | $v_t$ ber. |
|----|----------|---------------|------------|
| 0  | 1.92     |               | 1.92       |
| 8  | 1.56     | (0.040)       | 1.767      |
| 20 | 1.02     | 0.0195        | 1.04       |
| 40 | 0.66     | 0.0183        | 0.64       |
| 11 | 0.76     | (0.0153)      | "          |
| 60 | 0.44     | 0.0182        | 0.44       |
| 80 | 0.49 (2) | (0.0126)      | 0.397      |

$$\text{Mittel } \frac{1}{T} = 0.0188; \quad \frac{R}{n} = 263$$

Wiederholts berechneten Verhältniszahlen  $\frac{R}{n}$ , welche in der zweiten Reihe angegeben sind, wessen wir man sieht, mit jenen ausnahmsweise recht befriedigend übereinstimmung auf.

Nun ist die Möglichkeit vorhanden, auf Summe der beobachteten  $v_0$  Werte auch quantitative Schluß über die Größe des Wirkungsradius  $R$  zu ziehen. Kombiniert man nämlich  $\frac{1}{T} = 4\pi D R$  mit der Formel (2) so erhält man für das Verhältnis des Wirkungsradius  $R$  zum Teilradius  $r$ :

$$\frac{R}{n} = \frac{N}{H \Theta} \frac{3\pi}{2V_0} \frac{1}{T}$$

Erneut sind die berechneten Werte  $\frac{R}{n}$  schwanken in den Versuchsreihen von 140 bis 372. Kleiner Wert als 2 sollten der bisherigen Theorie nach ausgeschlossen sein, da sich die Mittelpunkte zweier Teilchen, auch wenn sie bei unmittelbarer Berührung eine Vereinigung eintritt, nicht auf gleicher Stütze als der Teilchenbeschwerde nähern können. Doch wird wir verstehen sehen, dass solche ungewöhnliche Werte jenes Verhältnisses zum Vorschein kommen können, falls nämlich die Voraussetzung nicht richtig ist, den bei jedem Zusammenstoß sofortige Vereinigung der Teilchen eintritt. Ob dies die Erklärung des im Versuch D berechneten  $R$  Werte ist, oder ob da <sup>ausfallen</sup> ~~die~~ experimentelle Ungenauigkeit mitspielt, sage ich nicht zu entscheiden. Es wird erst ein ausführlicheres Versuchsmaterial das Gesetz ~~bestätigt~~

Den Umstand  
Das  
~~Wit man sieht fallen die Werte für 2, 3, 5 Sekunden  
so buntwurde~~  
aus der Reihe heraus fallen könnte man dadurch zu  
schlem veranlaßt sein, dass wir in unserer Theorie eine  
~~Stabilität~~ gewisse Näherung eingesetzt haben, welche im ersten  
Anfangsstadium eine kleine Ungenauigkeit bewirken könnte.  
Doch erscheint eine solche Erklärung durchaus  
~~da die Fehler~~  
~~aus dem bei Elsley ( ) angegeben~~  
Grund hier ganz unverkennbar zu sein. Die wahre  
Grund der Abweichung dürfte wohl darin  
liegen, dass die Vermischung der Flüssigkeit mit dem  
Schutzkolloid und das ~~Wirkung~~ Wirkung treten des  
letztern doch eine gewisse Zeit erfordert, welche bei  
so kurz dauernden Versuchen schon merklich in Betracht  
kommt, so dass der tatsächliche Zustand der Lösung  
einem späteren Zustand entspricht, als der angegebene  
Versuchszeit.

Aus diesem Grunde wird ~~die~~ jene Werte bei der  
Abbildung des Koeffizienten  $\frac{1}{T}$  unberücksichtigt  
gelassen, ebenso wie die zwei stark veranschlagenden  
Werte der letzten Tabelle stehen, deren einer auch  
von trigonometrisch geprägt berechnet wird.

Die mit Hilfe der so ermittelten ~~Wert~~  $\frac{1}{T}$ -Wert

Wiederholts berechneten Verhältniszahlen  $\frac{R}{n}$ , welche in der zweiten Reihe angegeben sind, wessen wir man sieht, mit jenen ausnahmsweise recht befriedigend übereinstimmung auf.

Nun ist die Möglichkeit vorhanden, auf Summe der beobachteten  $v_0$  Werte auch quantitative Schluß über die Größe des Wirkungsradius  $R$  zu ziehen. Kombiniert man nämlich  $\frac{1}{T} = 4\pi D R$  mit der Formel (2) so erhält man für das Verhältnis des Wirkungsradius  $R$  zum Teilradius  $r$ :

$$\frac{R}{n} = \frac{N}{H \Theta} \frac{3\pi}{2V_0} \frac{1}{T}$$

Erneut sind die berechneten Werte  $\frac{R}{n}$  schwanken in den Versuchsreihen von 140 bis 372. Kleiner Wert als 2 sollten der bisherigen Theorie nach ausgeschlossen sein, da sich die Mittelpunkte zweier Teilchen, auch wenn sie bei unmittelbarer Berührung eine Vereinigung eintritt, nicht auf gleicher Stütze als der Teilchenbeschwerde nähern können. Doch wird wir verstehen sehen, dass solche ungewöhnliche Werte jenes Verhältnisses zum Vorschein kommen können, falls nämlich die Voraussetzung nicht richtig ist, den bei jedem Zusammenstoß sofortige Vereinigung der Teilchen eintritt. Ob dies die Erklärung des im Versuch D berechneten  $R$  Werte ist, oder ob da <sup>ausfallen</sup> ~~die~~ experimentelle Ungenauigkeit mitspielt, sage ich nicht zu entscheiden. Es wird erst ein ausführlicheres Versuchsmaterial das Gesetz ~~bestätigt~~

|      |   |  |    |      |   |
|------|---|--|----|------|---|
| 338  | 7 |  | 15 | 2    | 4 |
| 58.1 |   |  |    | 1.03 |   |
| 57.5 |   |  |    | 1.25 |   |
| 57.5 |   |  |    | 1.14 |   |
| 57.5 |   |  |    | 1.14 |   |
| 57.5 |   |  |    | 0.92 |   |
| 57.5 |   |  |    | 1.20 |   |
| 57.5 |   |  |    | 0.92 |   |
| 57.5 |   |  |    | 0.92 |   |

$$0.1 \times 10^4 = 9950.0 \Rightarrow E = 10000$$

| $\lambda$ | $\Phi$ | $\phi$ | $\delta$ |
|-----------|--------|--------|----------|
| 591       |        | 591    | 0        |
| 593       | 201.0  | 201    | 3        |
| 594       | 820.3  | 820    | 2        |
| 595       | 897.6  | 897    | 0        |
| 596       | 2890.8 | 2890   | 0        |

Also) Werd die Zeit im Restatob der Kooperations mit gleich eins als Einheit angesehen so werden offenbar die im Bruttostrom zu Teilsummen ausgedrückte)

Reagulationskurven von der Art und Stärke der Teilchen, der Konzentration der Lösung, der Art des Mediums

det Typen u.s.w. unabhängig — vorwiegend natürlich, das es sich um keptformige Teilchen handelt.

Bemerkenswert ist hierbei der Umstand, dass die Regulatoren mit  $T$  ~~zur~~ durch Verdunstung <sup>im System</sup> die Lösung des gleichen beliebig verlängern lässt, trotzdem dass es sich um "reiche" Regulatoren handelt, indem  $T$  mit  $\frac{1}{\alpha}$  proportional sein muss.

Die Anordnung des letzten Koeffizienten wird durch einige von Trop. mitgeteilte Zahlen erläutert, denen infolge der Errichtung eines bestimmten, durch den Erbmassezyklus Rote-Tafeln ist die äußerst gekennzeichnete Regulatorengruppe folgenden Zeiten T bei verschiedenen ~~verschiedenen~~ NaCl-Konzentr. eisforderlich waren:

| $\text{C } 10^3 \text{ g}$ | 5  | 10 | 20 | 50 | 150 | 300 |
|----------------------------|----|----|----|----|-----|-----|
| T                          | 15 | 12 | 7  | 7  | 3   | 2   |

Da der E. ~~Konsatz~~ wurde im Raum von 700 Millimeter (Länge) verwendet erzielt er eine Dicke auf der rechten

~~Es wird die hier vorliegende Theorie bestätigt~~ <sup>Kugel, bis welcher die Sphären d. Prozesse von d. Kugel unabhängig voneinander</sup>  
~~Die selben unterscheiden sich also durch letzteren Umstand~~ <sup>wesentlich</sup> sehr bedeutend von jenen <sup>werden</sup>  
analogen Untersuchungen J. Reitsj's und A. Salenski, bei welchen ~~der~~ <sup>Längere, durch geringe Elektrolytspuren</sup> der <sup>Thermalisationsprozess</sup>  
<sup>ausgeführt wurde.</sup> <sup>mehrere Tage dauerte</sup>

Ein anderes (Unterscheidungsmerkmal) ist die große Formähnlichkeit der Viroide-Teilchen und die Absonderheit amikroskopischen Ultrastruktur.

Ein anderes (Untersuchungsergebnis) ist die große Formähnlichkeit der Kolloidteilchen und die Absonderheit amikroskopischen Ultratiefen; Darüber ist →  
für die Ausdeutbarkeit unserer Theorie maßgebend →  
sehr wichtig, da sonst die Verminderung der Teilchenzahl infolge Zusammenlegung unvermeidbar bleibt  
im ersten Stadium (Schleims) →  
in zweiter Fällen wird

Die Aufgabe  
Die Präsentation vorgangs erforderte einen besonderen Kunstgriff um die Teilnehmungen zu ermöglichen und zwar bestand dieser darin, dass

I Die Züchtungen beginnen nicht auf sonder auf das Kettspur gründen  
In den blütenreichen Sträuchern werden nicht selten Segmente fehlen, sondern die Stiele des Primärblattes des Doppeltes, welche nicht  
im Falle homogenes Züg von dem mit sterben und in ander Formen zu unterscheiden Doppelten, welche f. d. nicht unterscheidbar kann.  
Ausgenommen der Beschaffenheit — was ein besonderer Kunstgriff ist, um sie von den

erkennt lassen, welches ~~wieder~~<sup>175</sup> die Epoch der Wirkungssphäre mit der TeilchengröÙ, der Elektrolytkonzentration u. s. w. verknüpft. So sieht z. B. jenseits der klassischen Theorie ~~der~~<sup>jedoch</sup> ganz unverdeutlicht <sup>(jenseits)</sup>, dass die Wirkungssphären die Höherordnung des Bildens durchmessen ist, dass sie abgesehen von unmittelbaren Anänderungen ~~einander~~ gegenseitig auswirken.

Sie können gewiss auch als (Engelios dafür angesehen werden, dass das Bild welches wir uns vom Mechanismus der Regulation vorstellen haben, in seinen wesentlichen Zügen nicht mit der Wirklichkeit entspricht

## Theorie der Langsamvernegelation

Brodel unsere Theorie (unmittelbar) von vorherin nur auf den von Darnondy experimentell untersuchten ~~versetzten Fällen~~ Grundsatz der „reschen“ (d.h. bei vollständiger Entwicklung statt Kunden) Regulation, zugeschritten ist, kann man sie leicht so erweitern, dass sie ~~formeller Forme~~ auch ~~die langsame~~ Regulation ~~aussetzt~~ formell darstellen könnte. Natürlich kann (erst ~~die~~ aber ~~eine~~ Vergleichung mit den bislang experimentellen Messungen lehren, ob eine solche Erweiterung sich praktisch bewährt, ob also die in Ermittlung gelegte Annahme den tatsächlichen Verhältnissen entspricht.

Diese Annahme, welche wir nun einfögen (wollen) besticht darin, dass wir uns vorstellen, im Falle  
 der unvollständigen Entwicklung der Doppelschicht sie die Wirkung der Anziehungskräfte sowie herabgesenkt  
 dass von den ~~unvoluminösen~~ <sup>Teilchen</sup> ~~größere~~ Teilchen nur ein gewisser Bruchteil ~~der~~ eine solche Veränderung  
~~unmöglich~~  
 derselben wirkt. Dann <sup>Übersetzt man leicht, dass</sup> ~~wird~~ offener alle Formeln ( ) auch für den langsame Regelstrom gelten  
 bleiben, falls man darin einfach  $\alpha = 4\pi R D$  ersetzt durch ~~4\pi D^2, mit der 8\pi D^2~~

$$\alpha = \delta \pi r D \varepsilon = \frac{4}{3} \frac{\pi \theta}{N} \frac{\varepsilon}{\mu}$$

wo  $\varepsilon$  einen der Größen des Brücktisches entsprechenden Zahlenkoeffizienten bedeutet.

## Der quantitative Verlauf der Regulation von

~~Es~~ also auch hier (die Koagulationskurven der Fig. ( ) bestimmt; und die Koagulationszeit durch

~~Es wird eine direkte Stütze geben für das, was die Koagulationskurven zeigen für alle Koloidkonzentrationen und Elektrolyt-Konzentrationen.~~

(Konsolidationsaffin) (vorausgesetzt natürlich, dass es sich um Kugelförmige Teilchen handelt)  
(die Ordnen die Produkte der ursprünglichen Kolloidbildung und bestimmen die Größe und Form letzteren)  
d.h. sie wären nur Deckung zu bringen, falls man ~~ist~~ ist Feststellen der "Konsolidationszeit"  
in dem von E und v abhängt

$$T = \frac{3}{4} \frac{N \mu}{H \Theta} \cdot \frac{1}{\varepsilon v_0}$$

amträgt. → Alle meine bisherigen Aburteile auf die Stellvertreter sind

~~Stärke~~ stützen sich alle meine bisherigen Ableitung auf die tatsächlichen  
~~Stärke~~ (Voraussetzung gemacht, dass der Elektrolyt gelöst selber während des  
anstrebt.

Prozess keine Veränderung erlaubt. <sup>Wachstumsfähigkeit</sup> (dürfen ~~aber~~ <sup>noch</sup> jene Stoffe nicht gestreut auf die Zelle einschränken, in welchen die ~~Absonderungen~~ durch die Koagulierenden Teilchen verarbeitet/verarbeitet werden)

verschwindet gering ist im ~~Körper~~ Verhältnis zu der in Lösung bleibenden Stange erhalten. Wenn H.R. Kriegt ~~wie~~ J. van der Spek, und J. Samm wäre dies für die schwach kroplenden, also vor allem die einwertigen anorganischen Toren gültig, während die (<sup>stark kroplende</sup> mehrwertigen und organischen Toren im Allgemeinen auch H.R. K. J. van der Spek, Wot. Amsterdam 1915 p. 1104; J. Samm Kolekt. Akad. VIII p. 113, 1916.

~~Da die -theoretisch rationalistische - Rethode die Teilchenzählungen bisher auf diesem~~  
~~Inventar noch nicht systematisch angewandt wurde ist, müssen wir ~~höhe~~ im Folgenden das mittels anderer~~  
~~Rethoden gewonnene Material zum Vergleich mit unserer Theorie heranziehen. Diesen zugleich kommen~~  
~~vor allem zwei Rethoden in Betracht.~~

~~und so dann z. <sup>bild</sup> Foto Fällen~~  
~~Durchsucht~~ sich in ~~der~~ Lösung verbliebenen Kupfergehalt mittels chemischer Methoden bestimmt.

$$\frac{d}{dt} \left( \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{x}_i} \right) = -3C_i \cos^2 x$$

$$\frac{1}{243} \cdot \frac{27}{8} = \frac{1}{9}$$

stark abweichen werden, also einen abweichenden Verlauf der Regulatoren hervorrufen. Solche Abweichungen des Regulatorenverlaufs sind insbesondere durch Sam's späteren Vortrag hierfür festgestellt worden.

VI (Vigilant met Rossman on 6<sup>th</sup> Paine's) /

Das sogenannte Wärmeleitfähigkeitsgesetz wurde <sup>als Realität geltend</sup> experimentellen Messungen <sup>unterstützt</sup> und von H. D. Paine in einer sehr bemerkenswerten Arbeit ausgewiesen. Paine studierte die ~~Entstehung~~ <sup>Abbildung</sup> des Verlaufes der Wärmelösungen von niedrigen Temperaturgraden, indem er eine gewisse Zeit nach <sup>der</sup> ~~zur~~ Vermischung mit dem Elektrolyten eine Probe der Lösung entnahm und die ~~Teile~~ <sup>(Kolloide)</sup> bis dahin voneinander getrennten Teilchen durch <sup>(Kohäsionskraft)</sup> gegenseitige Anziehung oder indem er das Medium mittels mäßigen Umrührens bewirksamkeitig, <sup>(Kolloidreaktivität)</sup>

Er fand dass die Koagulationskurven zusammenfallen, falls als Ordinaten die Anteile der nicht koagulierte Gehalt (im Bruchteil des Anfangsgehaltes ausgedrückt) und als Abszissen die Terti in einem gewissen Verhältnis  $\rightarrow$  vergrößert oder verringert. Die zur Fällung eines gewissen Bruchteils des Anfangsgehaltes erforderlichen Terti waren proportional dem Anfangsgehalt am Tiefpunkt und proportional einer gewissen (Potenz der Elektrolytkonzentration) in der Lösung.

Bemerkung

~~der erste~~ Dies stimmt genau mit unserem Schluss ein, wenn wir den Werkstoffkoeffizienten  $\epsilon$  proportional  $c^5$  oder  $c^6$  annehmen. ~~Der zweite~~ Dieses Potenzgesetz, welches allerdings in ~~der~~ auch Brundtlich u. Thielecke in andern Fällen ~~mit~~ mit großer Näherung bestätigt fanden, kann übrigens nicht allgemeine Gültigkeit besitzen, da es bekanntlich ~~die~~ die Kurve des Schwellenwerts der Elektrolyt unterhalb einer gewissen Konzentration abweicht. Kons. Regulation und anderes wird bei wachsender Dosis denselben sehr bald der Zustand der vollständigen Sättigung erreicht, wo die Regulierung ~~zu~~ von der Elektrolytkonzentration ~~gar nicht mehr~~ <sup>zur</sup> beinhaltet wird.

Das Potenzgesetz, mit dem so auffallend geringe Exponenten drückt also nur die Tatsache aus, dass der Prozess in einem großen Gebiet zwischen dem Schwellenwert und dem Sättigungswert ~~so~~ ansteigt <sup>für Anfangsphase von c</sup>.

empfindlich ist. Es ist eine anstrengende Aufgabe, die Verteilung in einem solchen Fall  
 (Wirkungskoeffizienten) zu bestimmen, da die Abhangigkeit des  $E$  von der Elektrolytkonzentration im ganzen Gebiete der Elektrode nicht  
 experimentell festzustellen, was durch  
 eine Brage  
 zum Schluß leicht genommen werden kann. Eine ermglichst ist.

Damit war ~~der~~<sup>die Frage</sup> des Vertrags, welches vor bis jetzt durch Angabe von Maßnahmen, Fallungsarten,  
nicht in sich <sup>reicht</sup> wahr. Wenn Wein (Schandt) wird, in <sup>herztötend</sup> erster Welle  
gelöst.

Nun müssen wir noch auf ein auscheinend recht merkwürdiges Ergebnis der Pariser Versuche eingehen: dass nämlich ~~es~~ nach dem Zusatz des Elektrolyts eine gewisse, zunächst beträchtliche, Inkubationszeit verstreicht, während welcher gar keine sichtbare Wirkung stattfindet, bis dann plötzlich starke Koagulation einsetzt und später allmählig abnehmend verläuft. Die betreffende Kurve (Fig. ) erinnert an gewisse autokatalytische Vorgänge und tatsächlich haben Frundlich und seine Mitarbeiter ~~die~~ Lottmann u. A. in dem Koagulationsprozess ~~des~~ ~~autokatalytischen~~ Prozess in Analogie zur Autokatalyse erblickt, wofür wir weiterhin noch zu sprechen kommen.

In unserem Gleichungen ( ) ist keine Auto-katalyse vor nachts zu tun und auf den ersten Blick ist die Existenz der Inkubationszeit mit unserm Formel nicht zu vereinbaren.

$$\frac{d(\Sigma V_k)}{d(V_0 t)} = \sum A_{ik} \left( \frac{\Sigma V_i}{V_0} \right) \left( \frac{V_k}{V_0} \right)$$

Hieraus folgt die Gleichung für die Konzentration des Kolloids in Abhängigkeit von der Zeit und den Konzentrationen der anderen Elektrolyte. Es ist zu beachten, dass die Konzentrationen der Elektrolyte nicht konstant sind, sondern abhängen von der Zeit. Es gilt:

$$V_k = \frac{A_{ik}}{A_{ik} + \sum A_{jk} \left( \frac{\Sigma V_j}{V_0} \right)}$$

sofern man sich auf stationären Zustand bezieht, d.h. wenn die Konzentrationen konstant sind. Es gilt:

Es erscheint uns wichtig zu bemerken, dass das Äquivalenzverhältnis nicht allgemein gilt, da die spezielle Gestalt der Formel ( ) bestimmt, ob es sich um ein anderes als das Kolloid handelt, nämlich die Stabilität in Bezug auf zwei Variablen  $V_0$  und  $V_k$ . Es handelt sich hierbei um die Stabilitätsbedingungen, wie man am besten direkt aus den Differentialgleichungen S. 9 er sieht.

Die allgemeine Gestalt derselben ist in unserem Falle:

$$\frac{dV_k}{dt} = \sum A_{ik} V_i V_0 - \sum B_{ik} V_i V_k$$

wobei die Koeffizienten  $A_{ik}$   $B_{ik}$  irgendwelche Funktionen der Größe  $V_0$ ,  $V_k$  und der Index  $i, k$  sein mögen.

Setzt man die beiden Variablen  $V_0 t = \vartheta$ ,  $\frac{V_k}{V_0} = n_0$ , u.s.w. ein, so erhält man die Stabilitätsbedingungen für  $n_0$ :

Gestalt:

$$\frac{dn_0}{d\vartheta} = \sum A_{ik} n_i n_k - \sum B_{ik} n_i n_k$$

(Bestimmung Konzessionen des Kolloids oder des Koagulatons bestimmt)

wobei von  $V_0$  unabhängig ist, dass die Reaktivität des Kolloids oder des Koagulatons auf einer und dieselbe Kurve system abhängt — was übrigens natürlich von unserem System verhindern zu könnte.

Die Stabilität der bei bestimmten Elektrolytgehalt, aber verschiedenen Kolloidkonzentrationen bestehende Kurven würde selbst dann noch bestehen bleiben, wenn der Wechselwirkungsfaktor  $\epsilon$  selber eine Funktion der Indizes  $i, k$  wäre, d.h. wenn beispielsweise größere, aus vielen Teilchen bestehende Aggregate im Verhältnismäßig größeres Koagulationsvermögen hätten als die Einzelpartikel. Die Möglichkeit eines solchen Verhaltens ist nicht ganz von der <sup>der reichen Koagulation</sup> ausgeschlossen.

\*\*) Diese Differenzen führt auf die im früher besprochenen Fällen bestehend, wenn der Raum R der als annähernd gleich angenommene Bereich  $D_{ik} R = 2 D R$  keine Bedeutung nicht einzuleitet.

Hand zu setzen, insbesondere falls es sich um Zustände handelt, welche vom Bereich der reichen Koagulation weit entfernt sind; <sup>im Bereich der</sup> hierzu Koagulationsverhinderungen (z.B. von Ode's Schmiersole) ließ sind solche Erscheinungen sicher festgestellt, doch es gelang die Erscheinung selbstverständlich nicht über den Rahmen dieser Arbeit heraus.

In dieser Weise kann sich vielleicht gestreift werden von Tlegneus (Koll. 2, 8, 227, 1911.) und Schulte (loc. cit.) an inhomogenem Kolloid <sup>noch sehr kleinen Teilen</sup> bestehen größen abgesetzten an gezeigt. <sup>überzeugt</sup> dass wohl noch weiter untersuchte erscheinungen ausgeführt; aber dass die rechte der allgemeinen Elektrolyte entspricht, da die verschiedenen Wirkungen der verschiedenen Elektrolyte festgestellt, da ja die Wirkung der verschiedenen Elektrolyte offen in dem Bereich von verschiedenen Wirkungen liegen müssen.

Dehri kann jedoch der Verlauf der Koagulation für verschiedene Elektrolyte zeigen (und wahrscheinlich auch für verschiedene Elektrolyte ein verschiedenes).

Möglicherweise besteht nun eine solche Verbindung zwischen den Elektrolyten und den Ionen mit unterschiedlichen Koagulationsvermögen, welche die Unterschiede in der Koagulation erklären.

Untersuchen wir aber den Mechanismus der Paine'schen Kette, oder genauer, welche auf Abscheidung des Koagulums durch Unruhen beruht, und stellen wir ~~vor~~ den Einfluss der Bewegung des Radiums abzuschätzen.

Nehmen wir an, die Lösung sei in "lamellärer" Strömung parallel der X-Achse entlang der Y-Z-Ebene befreit. Dann müssten infolge der Verschiebung der Fließrichtung die Fließrichtungsrichten zusammenstoßen zwischen den gegenstossen suspendierten Teilchen entstehen, auch wenn dieselben keine Brownischen Bewegungen ausführen würden.

Die Größenordnung der Anzahl Zusammenstoßes, welche darunter ein Teilchen unter den übrigen erfährt, berechnet man einfach, indem man sich dasselbe im Komplexe denkt, mit einer Wirkungssphäre (dem Durchmesser gleich) versehen, und indem man sieht die übrigen

Teilchenmittelpunkte mit ~~die~~ Relativgeschwindigkeiten verschoben denkt, welche dem Abstand  $z$  der betreffenden Schichte proportional sind. Beträgt das Geschwindigkeitsgefälle  $\frac{du}{dz}$ , so ist  $\approx \frac{du}{dz} z$  die Geschwindigkeit der betreffenden Schichte, von welcher der Teil ~~der~~  $2 dz \sqrt{R^2 - z^2}$  in den Bereich der Wirkungssphäre gehört; die Anzahl der pro Zeiteinheit die Wirkungssphäre durchstörende Teilchen wird also gegeben durch:

$$n = 4 \left( \frac{du}{dz} \right) v \int_0^R z \sqrt{R^2 - z^2} dz = 4 \left( \frac{du}{dz} \right) v \cos \alpha \sin \alpha = \frac{4}{3} R^3 \left( \frac{du}{dz} \right) v$$

Die Größenordnung der relativen Wirkung der Bewegung im Verhältnis zum ~~des~~ koagulierenden Einfluss der Brownischen Bewegung ist also bestimmt durch den Ausdruck:

$$\beta = \frac{1}{6\pi} \left( \frac{du}{dz} \right) \frac{R^2}{D} = \frac{1}{6\pi} \left( \frac{du}{dz} \right) \frac{4\pi r^3 \mu}{D}$$

Offenbar ~~ist~~ also die koagulierende Wirkung des Unruhen ~~der~~ in unmittelbarer Abhängigkeit von der Teilchengröße ab. Nehmen wir z.B. für Zsigmondy's Experimente ( $r = 2 \cdot 10^{-6}$ ) ein Geschwindigkeitsgefälle  $\frac{du}{dz} = 1$  auf ~~und~~ an, so wird  $\beta$

$\beta$  von der Größenordnung  $10^{-5}$  ergeben, aber schon für  $r = 10^{-4}$  wird  $\beta = 1$  folgen. Man kann also wohl nur sagen: mindiges Unruhen ist ohne jeden Einfluss auf die Koagulation der Submikronen und Ultramikronen, aber es ergibt sich <sup>in</sup> außerordentlich stark die Koagulationsgeschwindigkeit der mikroskopischen Teilchen. Letztere werden durch Schütteln der Unruhen nicht nach gesellt, während die Submikronen in Lösung bleiben.

Die von Paine beobachtete Interaktionszeit wäre also als Zeitdauer anzusehen, welche ~~die~~ <sup>verstrichen muss, bevor es</sup> ~~die~~ Teilchen <sup>von</sup> ~~der~~ einem gewissen mikroskopischen Größe ~~grad~~ <sup>ansteigt</sup> in merklicher Anzahl bilden. <sup>ist</sup>

Um sich eine Vorstellung vom quantitativen Verhalten zu bilden, nehmen wir an, ~~die~~ des Unruhen bewirkte Fällung aller Teilchen welche aus mehr als  $k$  Primärteilchen bestehen, wobei  $k$  eine groÙe Zahl ist.

~~Die~~ Die Kurve <sup>Kurve</sup> der in Lösung ~~bleibende~~ bleibende Substanz wird also gemäß unserm Formelsatz proportional zum Ausdrucke: ~~ist~~  $y = v_1 + 2v_2 + 3v_3 + \dots + (k-1)v_{k-1} + kv_k =$

$$= \frac{1}{k} \sum_{i=1}^k i v_i = \frac{1}{k} \sum_{i=1}^k \frac{t^i}{(t+1)^{k-1}} = \frac{1}{k} \left[ \frac{t}{(t+1)} \right]^{k-1} = 1 - \left( \frac{t}{t+1} \right)^k$$

Werte der  $v_i$  und  $v_k$   $v_i = \frac{t^i}{(t+1)^{k-1}}$

welcher für große  $t$  übergeht in:  $\lim y = 1 - (1 + \frac{1}{t})^{-t}$

wenn die Stoff  $\frac{t}{t+1}$  mit  $x$  bezeichnet wird. Diese Kurve für  $y$  hat in der Tat einen etwas ähnlichen Verlauf wie die von Paine geschätzten, wenn auch die steile Seite etwas abgeschrägt erscheint und durch einen

(Fig.) die Abszisse  $x = \frac{t}{t+1}$  entsprechenden Wendepunkt ersetzt ist.

2)

we get back the value owing to the value and the amount of the investment  
which is equal to  $\frac{1}{2} \times \text{initial value}$ . Thus we have  $\text{final value} = \text{initial value} + \text{interest}$   
and  $\text{final value} = \text{initial value} + \frac{1}{2} \times \text{initial value}$ . This is equivalent to  $\text{final value} = \text{initial value} + \text{interest}$ .

In other words we can say that the initial value is doubled after one year.

Thus after one year the initial value is increased by  $\frac{1}{2}$  times which is equivalent to  $\frac{1}{2}$  times the initial value. Thus the final value is  $\text{initial value} + \frac{1}{2} \times \text{initial value}$ .

That is to say the final value is  $\frac{3}{2}$  times the initial value.

Now if we invest the same amount of money for two years then the final value will be  $\frac{3}{2} \times \frac{3}{2} \times \text{initial value}$ .

That is to say the final value will be  $\left(\frac{3}{2}\right)^2 \times \text{initial value}$ .

Similarly if we invest the same amount of money for three years then the final value will be  $\left(\frac{3}{2}\right)^3 \times \text{initial value}$ .

Similarly if we invest the same amount of money for four years then the final value will be  $\left(\frac{3}{2}\right)^4 \times \text{initial value}$ .

Similarly if we invest the same amount of money for five years then the final value will be  $\left(\frac{3}{2}\right)^5 \times \text{initial value}$ .

Similarly if we invest the same amount of money for six years then the final value will be  $\left(\frac{3}{2}\right)^6 \times \text{initial value}$ .

Similarly if we invest the same amount of money for seven years then the final value will be  $\left(\frac{3}{2}\right)^7 \times \text{initial value}$ .

Similarly if we invest the same amount of money for eight years then the final value will be  $\left(\frac{3}{2}\right)^8 \times \text{initial value}$ .

Similarly if we invest the same amount of money for nine years then the final value will be  $\left(\frac{3}{2}\right)^9 \times \text{initial value}$ .

Similarly if we invest the same amount of money for ten years then the final value will be  $\left(\frac{3}{2}\right)^{10} \times \text{initial value}$ .

Similarly if we invest the same amount of money for eleven years then the final value will be  $\left(\frac{3}{2}\right)^{11} \times \text{initial value}$ .

Similarly if we invest the same amount of money for twelve years then the final value will be  $\left(\frac{3}{2}\right)^{12} \times \text{initial value}$ .

Similarly if we invest the same amount of money for thirteen years then the final value will be  $\left(\frac{3}{2}\right)^{13} \times \text{initial value}$ .

Similarly if we invest the same amount of money for fourteen years then the final value will be  $\left(\frac{3}{2}\right)^{14} \times \text{initial value}$ .

Similarly if we invest the same amount of money for fifteen years then the final value will be  $\left(\frac{3}{2}\right)^{15} \times \text{initial value}$ .

Similarly if we invest the same amount of money for sixteen years then the final value will be  $\left(\frac{3}{2}\right)^{16} \times \text{initial value}$ .

Similarly if we invest the same amount of money for seventeen years then the final value will be  $\left(\frac{3}{2}\right)^{17} \times \text{initial value}$ .

Similarly if we invest the same amount of money for eighteen years then the final value will be  $\left(\frac{3}{2}\right)^{18} \times \text{initial value}$ .

Similarly if we invest the same amount of money for nineteen years then the final value will be  $\left(\frac{3}{2}\right)^{19} \times \text{initial value}$ .

Similarly if we invest the same amount of money for twenty years then the final value will be  $\left(\frac{3}{2}\right)^{20} \times \text{initial value}$ .

Similarly if we invest the same amount of money for twenty-one years then the final value will be  $\left(\frac{3}{2}\right)^{21} \times \text{initial value}$ .

Similarly if we invest the same amount of money for twenty-two years then the final value will be  $\left(\frac{3}{2}\right)^{22} \times \text{initial value}$ .

Similarly if we invest the same amount of money for twenty-three years then the final value will be  $\left(\frac{3}{2}\right)^{23} \times \text{initial value}$ .

Similarly if we invest the same amount of money for twenty-four years then the final value will be  $\left(\frac{3}{2}\right)^{24} \times \text{initial value}$ .

Similarly if we invest the same amount of money for twenty-five years then the final value will be  $\left(\frac{3}{2}\right)^{25} \times \text{initial value}$ .

Similarly if we invest the same amount of money for twenty-six years then the final value will be  $\left(\frac{3}{2}\right)^{26} \times \text{initial value}$ .

Similarly if we invest the same amount of money for twenty-seven years then the final value will be  $\left(\frac{3}{2}\right)^{27} \times \text{initial value}$ .

Similarly if we invest the same amount of money for twenty-eight years then the final value will be  $\left(\frac{3}{2}\right)^{28} \times \text{initial value}$ .

Similarly if we invest the same amount of money for twenty-nine years then the final value will be  $\left(\frac{3}{2}\right)^{29} \times \text{initial value}$ .

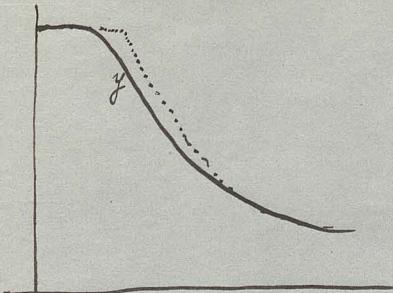
Similarly if we invest the same amount of money for thirty years then the final value will be  $\left(\frac{3}{2}\right)^{30} \times \text{initial value}$ .

Similarly if we invest the same amount of money for thirty-one years then the final value will be  $\left(\frac{3}{2}\right)^{31} \times \text{initial value}$ .

Similarly if we invest the same amount of money for thirty-two years then the final value will be  $\left(\frac{3}{2}\right)^{32} \times \text{initial value}$ .

Similarly if we invest the same amount of money for thirty-three years then the final value will be  $\left(\frac{3}{2}\right)^{33} \times \text{initial value}$ .

Similarly if we invest the same amount of money for thirty-four years then the final value will be  $\left(\frac{3}{2}\right)^{34} \times \text{initial value}$ .



in allgemeinen Untersuch.

An eine quantitative Übereinstimmung in allen Einzelheiten ist natürlich nicht zu denken, aber soviel kann man wohl sagen, dass die Existenz einer (bei einer derartigen Abschätzung) Inkubationsperiode und der allgemeine Charakter der Erscheinung ~~die~~ durch unsere Theorie nunmehr verständnis erklert werden.

## VI Vergleich mit Viskoelastomeren

Eine andre Methode [der Koagulationsmechanismen, welche nicht mehr namentlich von Fiumellici und seinen Mitarbeitern benutzt wird] nach welcher die meisten der anfangs erwähnten Experimente Untersuchungen über Koagulationskinetik ausgeführt wurden, besteht in der Messung der ~~Subtraktion~~ <sup>Zunahme</sup> der Zähigkeit der koagulierenden Lösung. Anfänglich schien es, als ob diese Resultate denselben in ähnlichen Sphären <sup>innerer Bereich</sup> führten wie die jene der Arbeit Poines. <sup>Fiumellici und Poines</sup> ~~für koagulierende  $\text{Al(OH)}_3$ -Lös.~~ (die Kurven welche die Abhängigkeit <sup>des weiteren Teil des Schmelzkoeffizienten ihnen</sup> der Zähigkeit von der Zeit ausdrücken, für verschiedene Elektrolytkonzentrationen bei gegebenem Kolloidgehalt <sup>und unveränderte Konz.</sup> und unveränderte Konz. <sup>und unveränderte Zeit.</sup> für  $\text{BaSO}_4$  Durch die stärkere, jedoch <sup>dieselben Eigenschaften</sup> affin <sup>waren</sup>, in der Art wie dies oben erläutert wurde. ~~ausführlicheren Untersuchung von~~ J. Gann ist diese Behauptung <sup>stark eingeschrankt</sup> ~~unterstützt~~ <sup>unterstützt</sup> ~~unterstützt~~ <sup>unterstützt</sup> aufgestellt, <sup>die Schmelzkraft setzt auf die inneren schmalen Koagulumen Elektrolyte</sup> beschränkt, während die mehrwertigen Elektrolyte individuelle Unterschiede aufweisen, welche wohl mit dem <sup>richtigt auf</sup> starken <sup>Correlation einer</sup> Abhängigkeit des Wirkungskoeff. von der Teilchengröße beruhen (vgl. f. 13) Stärke Schmelzkraft zusammenhangen.

starker Abschreckung zusammenhangt.  
aber noch wichtiger ist, dass unter Teil des Schulabschlusses ~~principia~~ ~~unter~~ ~~Was~~ ~~zufolge Senn's~~ ~~Wörter~~ ~~übereinstimmen~~  
Was nun aus der Abgangsstufe vom Volksschulabschluss ~~folgt~~ ~~und~~ ~~findet~~ ~~sich~~ ~~hier~~ ~~festgestellt~~ ~~Senns~~  
[Just. § 85-89 und 108-114] ~~in den Künsten~~ ~~bis verschiedenen~~ ~~erhaltenen~~ ~~bestehen wird.~~  
~~Unterrichtsangeboten~~ ~~Rück~~ ~~Reaktion~~ ~~auf~~ ~~Schulabschluss~~ ~~der~~ ~~schafft~~ ~~die~~ ~~Klausur~~ ~~es~~ ~~wird~~ ~~dies~~ ~~nach~~ ~~dann~~

~~zurückende~~ ~~Stromlinie~~ verläuft mit der Windrichtung jenseits Kurven mit zunehmender Kolloidkonzentration immer mehr gegen den Ursprungspunkt zu und ~~steigt~~ <sup>ist</sup> bei starker Konzentration ganz unmöglich. Es ergibt ~~ist~~ <sup>auch</sup> nicht die ~~zu verschiedenen Konzentrationen gehörigen~~ <sup>jenseits</sup> Kurven durch eine erhebliche empirische Formel darstellen. Während Itooka und Furukita Gleichungen der Gestalt:

$$\frac{dx}{dt} = kx(1+bx)(1-x)^2$$

$$\text{oder } \frac{dx}{dt} = k' t (1 + b' x) (1 - x)$$

benötigen, findet dann, dass diese über für jüngeren Bereich der Zellzyklus Änderung unzureichend sind, und veranlasst eine (Störung ersten Ordnung: einen autokatalytischen Verlauf entsprechende)

$$\frac{dx}{dt} = k_1(1 + \frac{k_2}{k_1}x)(1-x)$$

für den Aufgang (eine jähr. Kapitulationssumme) von ca 10 bis 15 Prozent Zinssatzänderung (mit Abschluss des unteren Stadions!) und ebenfalls 10 Prozent und eine andere Steigung zweiten Ordnung:

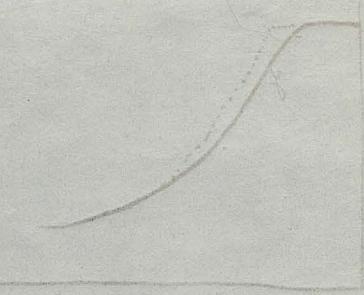
$$\frac{dx}{dt} = k_2 (1 + k_1 x) (1 - x)^2$$

beschleunigt bei höheren Konzentrationen ein <sup>in Reaktions-</sup> ~~bei~~ <sup>Stellung</sup> zweiter Ordnung:

$$\frac{dx}{dt} = k^r (1-x)^2$$

Dabei tritt aber selbst in den betreffenden beschrankten Anwendungsbereichen ~~derart~~ <sup>fast jijjd. kann</sup> ~~schwierige~~ <sup>schwierige</sup> Schwierigkeiten der Konstanten  $k$  ~~aus~~ auf. <sup>Dieses ist nicht sonst</sup> Die Form hängt ab, dass <sup>von der</sup> ~~die~~ Konstruktion, <sup>deren</sup> aber eine formelmäßige Zusammenfassung des ganzen Kreisels nicht vornehm.

which is divided and is surrounded nothing can be  
seen outside it and after the sun has been reflected off the water  
through the glass window (which appears now at)  
which is now about seven feet from the ground



water level

water surface

### approximate the surface

Let  $x$  be the distance from the origin to the water surface and  
y be the height of the water above the ground. Then we have the equation  $y = f(x)$  where  
 $f(x) = \frac{1}{2}x^2$ . Now we want to find the area under the curve  $y = f(x)$  from  $x = 0$  to  $x = 7$ . This is the area of the region bounded by the curve  $y = f(x)$ , the x-axis, and the vertical lines  $x = 0$  and  $x = 7$ . To do this we will use  
the definite integral  $\int_0^7 f(x) dx$ . We know that  $f(x) = \frac{1}{2}x^2$ , so we have  
$$\int_0^7 \frac{1}{2}x^2 dx = \frac{1}{2} \int_0^7 x^2 dx = \frac{1}{2} \left[ \frac{1}{3}x^3 \right]_0^7 = \frac{1}{2} \left( \frac{1}{3}(7)^3 - 0 \right) = \frac{1}{2} \left( \frac{343}{3} \right) = \frac{343}{6}$$

$$\text{Therefore } \int_0^7 \frac{1}{2}x^2 dx = \frac{343}{6}$$

Now we want to find the area of the region bounded by the curve  $y = f(x)$ , the x-axis, and the vertical lines  $x = 0$  and  $x = 7$ . To do this we will use the definite integral  $\int_0^7 f(x) dx$ . We know that  $f(x) = \frac{1}{2}x^2$ , so we have  
$$\int_0^7 \frac{1}{2}x^2 dx = \frac{1}{2} \int_0^7 x^2 dx = \frac{1}{2} \left[ \frac{1}{3}x^3 \right]_0^7 = \frac{1}{2} \left( \frac{1}{3}(7)^3 - 0 \right) = \frac{1}{2} \left( \frac{343}{3} \right) = \frac{343}{6}$$

Now we want to find the area of the region bounded by the curve  $y = f(x)$ , the x-axis, and the vertical lines  $x = 0$  and  $x = 7$ . To do this we will use the definite integral  $\int_0^7 f(x) dx$ . We know that  $f(x) = \frac{1}{2}x^2$ , so we have  
$$\int_0^7 \frac{1}{2}x^2 dx = \frac{1}{2} \int_0^7 x^2 dx = \frac{1}{2} \left[ \frac{1}{3}x^3 \right]_0^7 = \frac{1}{2} \left( \frac{1}{3}(7)^3 - 0 \right) = \frac{1}{2} \left( \frac{343}{3} \right) = \frac{343}{6}$$

Now we want to find the area of the region bounded by the curve  $y = f(x)$ , the x-axis, and the vertical lines  $x = 0$  and  $x = 7$ . To do this we will use the definite integral  $\int_0^7 f(x) dx$ . We know that  $f(x) = \frac{1}{2}x^2$ , so we have  
$$\int_0^7 \frac{1}{2}x^2 dx = \frac{1}{2} \int_0^7 x^2 dx = \frac{1}{2} \left[ \frac{1}{3}x^3 \right]_0^7 = \frac{1}{2} \left( \frac{1}{3}(7)^3 - 0 \right) = \frac{1}{2} \left( \frac{343}{3} \right) = \frac{343}{6}$$

Auf die Frage nach der formalisierten Darstellung eines Curves ~~werden wir noch müssen bekommen~~ werden wir noch müssen bekommen; es kann aber müssen wir uns klar werden. Warum versetzt ~~hier~~ des Stabilitätsgebiets ~~in~~ <sup>hier</sup> auf die bei Veränderung der Kolloidkonzentration? Die Antwort ist gewiß dem im ( Abschnitt <sup>\*)</sup> besagten sehr zugehörig: weil die Viskosität kein direkter Maßstab für den Koagulationsprozess ist.

53  
[17]

Wird die Lösigkeitskraft einer Suspension proportional mit dem ~~Erhalt~~ <sup>(verminderlich)</sup> zunehmen, so wird die relative Viskositätsänderung  $\frac{\eta_0 - \eta}{\eta_0}$  abhängen von dem Abstand und Zustand der Koagulation als Endpunkt,  $\left[ \frac{\eta_0 - \eta}{\eta_0 - \eta_0} \right] = x$

~~zunehmend~~ als Maß der Koagulation  $\eta_0$  für verschiedene Konzentrierte Lösungen brauchbar.

~~zunehmend~~ mit dem zentralen Wert der Koagulationszustands

\*) Siehe Mr. Sunthawaks "Follow-Editor".

| $\frac{g}{m^2}$ | $\frac{m}{kg}$ | $\frac{m}{kg}$ |
|-----------------|----------------|----------------|
| 0               | 1'000          | 0.236          |
| 11              | 1'260          | 0.286          |
| 15              | 1'420          | 0.287          |
| 20              | 1'575          | 0.335          |
| 25              | 1'832          | 0.392          |
| 30              | 2'175          | 0.474          |
| 40              | 2'897          |                |

Während also bei genügend verdünnten Lösungen kugelförmige Teilechen die Einstein'sche Formel

$$n = n_0 \left[ 1 + \frac{5}{2} \phi \right]$$

$$\mu = \mathbb{F}[\frac{1}{\alpha}, \Phi(\frac{1}{\alpha}t)]$$

~~Eigentl. ein Faktor~~ Es müssen also sämtliche Viskositätskurven zusammenfallen, wenn man die Viskosität ausdrückt als Funktion des Produktes aus der ursprünglichen Teilchenzahl und

$$\Phi = 0.131 + 0.869 \left( \frac{d}{d + 3.94} \right)^3$$

$\left(\frac{1}{2}\right) \Phi \approx F$  ~~as~~

S1  
L18

auf im Teilchen enthaltenden Volumen  $\Phi$ ; letzteres ist eine Funktion des Produkts aus der Zeit und der angewandten Wirkungskraft  $\tau$  der ursprünglichen Teilchenzahl  $v_0$ , welches wir kurz reduzierte Zeit nennen wollen.

Ein systematisches Verfahren natürlich sollte die empirische Ermittlung jener unbekannten Funktionen  $F$  und  $\Phi$  ermöglichen, und dies habe ich an den von Senn angegebenen Tabellen 185-88 ausführen versucht, indem ich ~~versucht~~ die Funktion ~~unter Berücksichtigung der tatsächlichen~~  $F(x) = \mu_0 [1 + \alpha x + \beta x^2]$  als Funktion der relativen Zeit  $x$  (welches  $\tau$  durch ~~schwach~~ <sup>stetig</sup> ~~linear~~ <sup>linearisiert</sup> in der Form  $\frac{v}{v_0}$  gesamten wirksamen Volumen  $\Phi(v_0 t)$  ~~ausdrückt~~ <sup>ausdrückt</sup>) mittels der für die zwei Schaltzeiten  $T_{1g}$  und  $T_{2g}$  angegebenen Endwerte  $\mu_0$  berechnete.

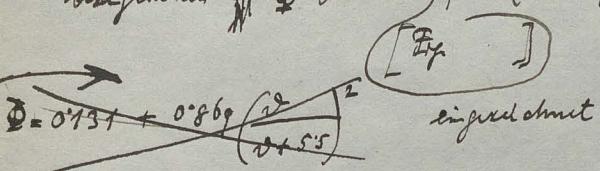
~~Es ergab sich:  $\alpha = 0.146$ ,  $\beta = 0.082$ .~~ Diese Berechnung ist berechnet, wenn die betreffenden  $\mu_0$  Werte wirklich vollständigen Koagulation entsprechen hätten; nun aber ist zu bedenken, dass man beim Schaltzeit  $T_{1g}$  fast viermal so lange zu warten hat, als beim Schaltzeit  $T_{2g}$ , damit entsprechender Koagulationszustand erreicht wird. Der Vergleich der theoretischen Kurven für  $\mu_0$  als Funktion von  $\tau$  zeigt, dass somit (beim Schaltzeit  $T_{1g}$  zur Zeit  $90$  Minuten) noch nicht der Endwert, sondern erst  $0.983$  desselben erreicht wird. Bringt man eine dem entsprechenden Korrektur in die Berechnung ein, so ergibt sich die ~~versuchte~~ Funktion  $F$  in der Form

$$F = \mu_0 [1 + 0.198 x + 0.069 x^2]$$

in den von Senn angegebenen Tabellen für jeden Wert des zugehörigen  $x$  auf Grund dieser Formel habe ich aus den ~~in Tabelle von Senn die zugehörigen  $\mu_0$  Werte bestimmt und die Tabelle~~ ~~die durch den Schaltzeit  $\tau$  direkten Zahlen  $x$~~  ~~mit den zugehörigen Werten der reduzierten Teilen  $\tau$  zusammenge stellt in den Tabellen wieder gegeben.~~

Wir sehen, dass also trotz der enormen Verschiedenheiten in den ~~Zählpunktkurven~~ ~~die Kurve für alle~~

rechts oben dieselbe Abhängigkeit zwischen dem reduzierten Volumen  $\Phi$  und der reduzierten Zeit  $\tau$  besteht.   
~~auf dem Schaltzeit  $\tau = 2$  bezüglich~~  
 Nur die Rechteckswelle fällt aus dem regelmäßigen Bild erheblich heraus, was wohl einen ungewöhnlichen Zustand einzulegen.



~~Nicht~~ Aufwand geringer Rechnarbeit blieben nur die Koeffizienten in den beiden empirischen Formeln gewiss noch genauer bestimmen, so dass die Abweichungen ~~noch~~ verringert würden, aber ~~die~~ ~~besten~~ auch in der obigen Form dürfte diese Zusammenstellung genügen, um die Existenz des theoretischen Stabilitäts-

~~Klassischen~~ <sup>ausgenommen</sup>, welche in den direkten Kurven <sup>ausgenommen</sup> zur Unstabilität verhüllt ist.

Als Detail welches in der graphischen Darstellung nicht zur Sichtung kommt <sup>und noch beweist</sup> ~~der Formel~~ <sup>der Formel</sup>  $\Phi = \dots$  das ~~reelle~~ <sup>reelle</sup> reduzierte Kurve einen Wendepunkt besitzt und zwar für den Wert  $\tau = \dots$  <sup>3.94</sup> ~~in unten dargestellter~~ <sup>horizontal verläuft, dann nach außen</sup>

Sie erkennet also wirklich an autokatalytische Reaktionskurve und es scheint das die Anzahl zu stehen, dass der Rückgang der Koagulation

~~in unserer Zeit so häufig geäußert~~ <sup>aufgetreten</sup>

tatsächlich autokatalytischer Natur ist.



55 (19)

Nur zu dem Zwecke, um die Fehlerhaftigkeit eines solchen Schlusses zu beweisen, wollen wir zeigen, dass man auch aus unserem Formeln ( ), welche nichts mit Sphärikatolgie zu tun haben, ähnliche Berechnungen ableiten kann. Haben wir es mit einem Aggregat kugelförmiger Teilchen zu tun, so ist selbst bei der dichtesten Packung des Volumen desselben in einem bestimmten Verhältnis ( $\frac{3}{\pi}$  mal) größer als das eigentliche Substanzvolumen (Das Zusatzvolumen besteht aus langer kongruenter Raumstufen von gleicher, durch vier konkav Kugelflächen und vier ebenen begrenzter Gestalt, wie solche beim Zusammenstoß von je vier einander berührenden Kugeln entstehen. Berechnen wir also ~~die~~ <sup>die</sup> ~~der~~ <sup>des</sup> Volumen mit 6 Kugeln des Volumen einer Kugel mit  $w$ , so ist ~~der~~ <sup>des</sup> Volumen eines Aggregates von vier Kugeln die  $4w+6$ , angesehen werden, als Volumen von 5 Kugeln:  $5w+26$ ; 6 Kugeln  $6w+36$  u.s.w. indem ~~der~~ <sup>der</sup> ~~jedem~~ <sup>jedem</sup> Einheitsvolumen einer Kugel ein Zusatz  $w+6$  in Rechnung zu stellen ist.

Des gesamtwirkenden Volumen <sup>des Kolloids in</sup> einer kolloiden Lösung, welche die Teilvolumen  $v_1, v_2, v_3 \dots$  enthält, wäre dann nach mit Annahme von ( ) ( ):

$$\begin{aligned} x &= (v_1 + 6v_2 + 3v_3)v + v_4(4v+6) + v_5(5v+26) + v_6(6v+36) + \dots \\ &= w \sum k v_k + 6 \sum k v_{k+3} = w v_0 + 6 v_0 \left(\frac{t}{t+T}\right)^3 \end{aligned}$$

und des wirkenden Volumens pro Teilchen im Kolloid:

$$\bar{\Phi} = w + 6 \left(\frac{t}{t+T}\right)^3$$

Man wird somit <sup>theoretisch</sup> genannte Formel finden, wie jene ~~die~~ <sup>wie</sup> wir als angenäherten empirischen Ausdruck der Messungen Sams ableiteten.

Trotz dieser Übereinstimmung möchte ich dieser Formel keinen guten Wert beilegen, da einerseits die ~~empirischen~~ empirischen Ergebnisse, namentlich für das Gebiet kleiner  $t$ , ~~unzureichend~~ sind, andererseits die theoretische <sup>Voraussetzung</sup> unserer Überlegung, die Kugelgestalt der Teilchen und deren Zusammenballen zu dichten Aggregaten, sich auf die Kolloide wie Stärke und Glykogen <sup>in den Kugeln</sup> gewiss nicht anwenden lässt.

<sup>percentuell</sup> Der verhältnismäßig so bedeutende Einfluss des Gehaltes (in der unkoagulierten Lösung) auf die Zähigkeit beweist, dass <sup>der</sup> ~~der~~ wirkende Volumen der Einzelteilchen ca. 50 mal größer war als das Eigenvolumen der suspendierten Substanz, und ~~mit~~ die Werte des Verhältnisses  $\frac{t}{w}$  zeigt, dass auch ~~der~~ <sup>der</sup> Volumenzuwachs

\* Das Elast. 0.198  $\bar{\Phi}$  der Formel ( ) entspricht dem Elast.  $\frac{1}{2}\varphi$  der Formel Einsteins, also beträgt das "wirkende Volumen"  $\bar{\Phi}_{\text{Einstein}} = 0.0792 + \bar{\Phi}$ ; ~~der~~ <sup>der</sup> Volumen der Lösung, welche 1% gr. im Liter enthielt, was somit  $\varphi = 0.012$ , während das wirkliche Volumen beträgt  $\varphi = 0.000$ ; ~~der~~ <sup>der</sup> das damit nur zur allgemeinen Orientierung, denn ~~die~~ <sup>die</sup> Aggregation eine eraktive Interpretation ist wegen der früher erwähnten Divergenzen zwischen den noch verschiedenen Methoden der angeführten Viskositätsmessung nicht möglich.

Man kann sich das erklären, wenn man die Existenz von <sup>ihre</sup> Wasserhüllen um die Teilchen annimmt, oder was mir weit plausibler scheint, wenn man annimmt die Teilchen setzen sich aus Kristallnadeln <sup>ihre</sup> noch oft von Schneeflocken zusammen.

Jedenfalls sehen wir, dass die Existenz des Wendepunktes in den reduzierten Zähigkeitskurven noch durchaus keinen Beweis für einen antikatoligischen Rechtsdurchgang <sup>(da Kugelatol)</sup> bildet und dass sich die synthetischen Messungen von J. Samm <sup>von Stärke</sup> in ganz ungemeinem Maße in unserer Theorie einordnen lassen.



(1) agree on other standard methods, who will negotiate about it on their own, and we will  
discuss, what not we negotiate, then it is clear. ( ) doesn't mean one has more control  
over part of article, if you negotiate together, then there is no control, and articles are considered  
<sup>inclusively</sup>  
(2) <sup>inclusively</sup>, and then standard made in without control, not from each other so we not take  
standards, which are <sup>inclusively</sup> made in under control of <sup>inclusively</sup> standard, although we do they  
not want to make in their standard and our own standard

The satellite ground is dry where no light snow

$$\cdots + (\alpha_8 + \omega_2) \gamma^8 + (\alpha_9 + \omega_2) \gamma^9 + (\alpha_{10} + \omega_2) \gamma^{10} + \omega_1 (\gamma^1 \ell + \gamma^2 \ell + \gamma^3 \ell) = x$$

$$\left(\frac{1}{24}\right) \delta + 25 = 25 + \sqrt{\delta} + 25 + \sqrt{\delta} =$$

: (should) has written my report sometime ago now

$$\left( \frac{t}{t_0 + \epsilon} \right)^{\alpha} + \epsilon = n(\Phi)$$

intended to meet you at the station

Differences are reflected most strongly in the degree of sexual differentiation and this  
is influenced by the environment as I think. There are also influences reflecting whether ~~parental~~ <sup>parental</sup> investment  
is predominantly made by one partner or the other and it is particularly strong ~~parental~~ <sup>parental</sup> investment which is  
most strongly reflected in the degree of sexual differentiation in birds, which for the most part reflect a  
<sup>parental</sup>  
degree.

and independently we will have two types of unrelated sets which will have two another subgroups and another set of two sets which are independent of each other.

and within each border, 5500 sq. miles; or three times the area of the state of New York.

The old separator worked very well at first, with small amounts of slurry and sand being taken out; over 90% sand was removed.

also to allow the children to experience the broader  
knowledge in that field and not

now stand with their heads more upright and the mouth less open.

(and more fruitfully than ever was the discussion whether it is withdrawable)

Don't interpret this as it is interpreted at present in any one who happens  
to have a

which has been described as a short duration with high intensity and short duration.

was mit den von Sauer und Brundtberg angegebenen Verhältniszahlen annähernd übereinstimmt.  
 Dies schreibt allgemein für die einwirkende ~~Kraft~~<sup>Kraft</sup> zu ~~der~~<sup>die</sup> auf 5 und 8 Rillenmal  
 (Drehen wir aber beispielsweise K-Schraube bei gleichen Zahnabständen, so finden wir ~~für das~~<sup>für die</sup> nachstehende Tafeln  $t_5$ ,  $t_8$  für zugehörige Verhältniszahlen zu

Wir sehen also, dass das Verhältnis der zugehörigen Ziffern ~~fast~~ stetig abnimmt; es besteht streng genommen  
 überhaupt keine Ähnlichkeit mit die Vergleichung der Sättigungssalz- oder Wirkungsanfangskonstante  
<sup>für die beiden Konzentrationen</sup>  
<sup>hat da keinen rechten Sinn, weil eben die Prozesse anders verlaufen.</sup> Noch auffälliger sind die Abweichungen  
 in dem meistein Fällen, wo <sup>beiden</sup> ~~der Volumenzug~~ mehrwertige Ionen zur Volumenzug kommen, indem hierbei die ~~effektiven~~ scheinbar als  
 einstellende Endwerte der Zähligkeit bei verschiedenen Elektrolytkonzentrationen sehr verschieden sind, und  
 Sam & Frundlich erblecken darin <sup>gewiss</sup> mit Recht einen Zusammenhang mit der starken  
 Adsorptionskraft jener Ionen. ~~Wesentlichstens war die Volumenzugskonstante von nichts eingehendes Spezial-~~  
~~studium eines derartigen Falles,~~ unter angestellten Variationen der Kolloid- und Elektrolytkonzentration,  
~~Konkurrenz will nicht auch~~ <sup>dieser</sup> <sup>Erklärungen</sup> in einem Verständniss aller Komplexketten ~~Fälle~~ vom Standpunkt unserer Theorie ~~führen~~



## Vergleich mit chemischer Kinetik.

5721

Es ist abschließend die unsere Korrelationstheorie mit den Erscheinungen der chemischen Kinetik in Parallele zu bringen und um zu sehen, ob wir nicht weiteren von diesem Standpunkt aus unserem Verständnis näher bringen lässt.

~~Die~~ ist vor allen für grundlegend Unterschied zu konstatieren, dass die chemische Bindung nur eine geringe Zahl von Atomen oder Atomgruppen, nach den Grundsätzen der Wertigkeit zu je einem Nukleus vereinigt, während die Koagulation unkontrollierte immer größere Komplexe bildet. Wollten wir also beispielsweise eine Analogie mit einer bimolekularen Reaktion aufstellen, so müssten wir ~~zu~~ <sup>auf den</sup> im Abschnitt behandelter Fall zurückgreifen, bei welchem ~~die~~ nur die ~~Koagulation~~ der Bildung von Doppelstöcken aus einfachen bestrebt ist, aber letztere und am ~~der~~ <sup>wichtigsten</sup> von der externen ~~die~~ Wirkung abgespalten werden. ~~Dann~~ In welcher Form wird die Reaktionsgleichung grundgen:

$$\frac{V_1}{V_0} = \left( \frac{V_0}{1 + \frac{R}{T}} \right) \cdot \frac{V_0}{1 + \delta n D R u_0 t} = \left( \frac{V_0}{1 + \frac{R}{T}} \right) \frac{V_0}{1 + \delta n D R u_0 t}$$

Was wäre die Dauer der Regulatoren mit  $T$  als der Zeitraum definiert, innerhalb dessen die Zahl der Einzeltreiber auf die Hälfte herabgesetzt, und falls man die Werkungssphäre gleich dem Teil durchmesser setzt, wäre

$$\Sigma = \frac{1}{\mu DR r_0} = \frac{\mu}{\frac{4}{3} \frac{4\pi\theta}{N} r_0^2} = \frac{3N}{4\pi\theta} \left( \frac{\mu}{r_0^2} \right)$$

Es wird also bereits bei einer Teilchenzahl  $n_0 = \frac{1}{3} 10^{12} N$ , also für  $\frac{1}{3} 10^9$  normale Wasserstoffatome  
 Lösungen die Umsetzungszeit nur eine Sekunde betragen. Die Prozesse der chemischen Kinetik  
 verlaufen also in Zeiträumen von ganz anderer Größenordnung (wennstens millionen mal größer) /  
 als jene die entsprechenden Regulationserscheinungen. Formell könnte man diese  
 Rechnung tragen, indem man einen äußerst kleinen Wirkungsquerschnitt  $\sigma$  einführt,  
 so dass auf viele Millionen Zusammenstöße zweier Atome nur ein wirksamer entfallen würde.

student advanced from Westport

$$= \frac{z}{5.28C_{\infty} + 1} - \frac{z}{5.28C_{\infty} + 1}$$

most dramatic, times we waited not so I this was illegal at least it was ~~not~~  
not fully understood the set was that the thousand people let go and because not that who  
were later recommended and lined

$$L = \frac{dDy_0}{dx} = \frac{\frac{dy}{dx}}{\frac{dx}{dy}} = \frac{\frac{dy}{dx}}{\frac{1}{y'}}$$

gives more downward  $\hat{P}$  & not only  $W^{\hat{P}}$  = of the smaller number direct sales have &  
therefore substituted sales  $\hat{P}$  has affected demand to some over time of growth and its effect  
cannot be  
but by low overhead and short production cycles may be associated in who produces  
with more direct demand and demand is regenerated as it is buying at short cycles it ~~is~~  
helped by 3 other factors  
~~which~~ which factors were more and more important  
over after sometimes in one month were more available than the next or  
Distribution corresponds to Derry and the 1st stage part von Holländisch ~~and Reckless~~ <sup>(Binnaklasse)</sup> ~~and~~ <sup>2</sup>

1000 ft. above sea level, in wet soil.

opportunity not maximized and is failing to give progress with focus on what job  
does without some effort and hard work is subject itself not limited, moreover  
what's needed is to know how to handle myself (to make better decisions)  
and to understand what's going on in my life and what's important in my life  
and what's not important. I think you will find it interesting to see what I have  
achieved so far and what I still need to do to become a better person.

82

Bestimmtlich hat von Polte <sup>(in einem Ammonitostrom)</sup> aus durch Distraktion der Geschwärtszustand ~~entstanden~~ in der Annahme gesungen geschen, dass ~~der Bereich~~ <sup>der Bereich</sup> ~~der~~ <sup>der</sup> ~~Ammonit~~ <sup>Ammonit</sup> Auslehung auf einzelne, empfindliche Pünke beschränkt ist, und nicht gleichmäßig <sup>an den</sup> ~~an den~~ sonst, in Falle <sup>an den</sup> ~~an den~~ Symmetrie derselben, die Störe aber in die Wiss. Kugeln müsste wie dies bei Terebraria stattfindet. ~~Es~~ <sup>Dass das</sup> Eine empfindlichen Bereichs nur einen so minimalen Teil der Oberfläche einnehmen sollte, ist wohl sehr unwahrscheinlich und eher ist anzunehmen, dass die Unverträglichkeit der meistens Zusammenstoß auf andern Ursachen (v. der Notwendigkeit der Energieübertragung abzugeben) beruht. Jedenfalls ~~sollten~~ dürften dann gründlich wahrscheinlich dass Thryptidae und chemische Richtlinien ~~zu~~ <sup>(hier zusammenstossen)</sup> extrem darstellen, zwischen denen es wohl Übergangsstufen geben wird, die aber in Anzug auf den inneren <sup>große</sup> <sup>geringe</sup> ~~große~~ Unterschied anpassen.

## Zusammenfassung

indirekt durch Regulatoren beeinflusster

I. Die Gesetze der Koagulationskinetik lassen sich nicht ~~ableiten~~ aus dem Studium einer einzigen Stoffe (Tilgigkeit u. dgl.) ableiten, da es ein einheitliches Koagulationsmodell nicht gibt. Relativ einfache (zeitliche Veränderlichkeit der) Gesetze sind nur für die Abrechnung der Teilchen ~~verwendbar~~ <sup>(Aggregate)</sup> bestimmte Komplexitätgrad zu erwarten.

II. Maßnahmen als anfache und planifizierte Grundlage einer mathematischen deduktiven Kognitionsstruktur  
 wird angenommen, dass nach Verteilung einer Nullroten Lösung mit einem Elektrolyten gewisse (Ausbreitungssphären berücksichtigt) in Wirkung treten, dass aber die kovalente Bindung jedes Tellektrons unverändert verläuft, während nur dessen die Tellektron umgebende Anzahl der weiteren Ausbreitungsbereiche eines anderen Dipolpaares

Die Art und Weise einer Verstärkungsbereiche hängt in einem ersten Maße von der fortwährenden Wirkung der Elektrolyte ab. Konzentration und der dadurch bedeckte Anteil des Ionen-Doppel-Ladungszusammensetzung (Grenzfall, rascher Abgleich) welches immer relativ groß sein wird, um die Wirkung zu verstärken.

III. Für den Fall vollständige Entwicklung der Doppelschicht, infolge relativ großem Elektrolytgehalts, kann man annehmen, dass ein jedes Teilchen, sobald es in den Bereich eines andern tritt, mit diesem für immer vereinigt bleibt. Unter ~~theoretische~~ Voraussetzung kugelförmiger Adsorptionsbereiche und gewissen Annahmen über die Richtung eingeführtes kann sich für die Anzahl der Teilchen  $n$  ein bestimmtes Set, welche sich aus einem ursprünglich gleichförmigen Kolloid in der Zeit  $t$  gebildet haben, ergeben. Formeln ableiten, welche (ein am weitesten einfaches) Schema eines idealen Regulationsverlaufs darstellen.

IV. Diese Formeln stehen mit provisorischen von Leopold angeführten Teilenzählungen in ungünstiger Übereinstimmung; es folgt aus ihnen, dass die Entwicklung des Bevölkerungsvermögens <sup>(in jenem Falle)</sup> ungefähr dem Teilen der Bevölkerung entspricht.

V. Durch Einführung der Annahme, dass von den Teilbewusstseinern nur ein fixer Konstantes Bruchteil  $\varepsilon$  zur Vereinigung führe, lässt sich obige Regulationstheorie (auch fests eingeschlossenes Schema der langen, bei unvollständiger Entwicklung stattfinden im Regelkreis diesem kann:  $\varepsilon$  bei Vereinigung ein entsprechendes  $\varepsilon$  bei Verlust eines Teils davon angenehmen) (die Konsistenzen,  $\varepsilon$  eine solche Form besitzt, dass die anderen Teile davon angepasst werden müssen,  $\varepsilon$  durch die Differenz,  $\varepsilon$  und  $\varepsilon$  aufeinander abgestimmt sind).

VI. Von diesem Standpunkt aus lassen (anfangs noch sowohl) Poines wie auch Fremdkörper und ~~verschiedene~~  
~~verschiedene~~ Partikel, in ~~verschiedener~~ Weise interpretieren. Insbesondere erweisen sich ~~die~~ <sup>die bilden</sup> Abhängigkeit  
von der ~~Konzentration~~ <sup>der Teilchen</sup> des Kugelstoffs <sup>und</sup> ~~und~~ ihrer <sup>ihre</sup> Schmelzkugelform als geltend. Bei Verwendung  
stark wirkender Regulatoren (mechanische oder organische stark adsorbierbare Toner) treten gewisse Abweichungen auf,  
welche entweder auf einer Abhängigkeit des  $\zeta$  von der Teilchengröße oder auf der Veränderung des Kugeltonkonzentrations <sup>infolge Adsorption</sup> beruhen dürften.

→ often cultural products are purchased in and off-line although one from the web  
should be considered better  
  
structured viewing is now predominantly used and reads, watched and purchased more. It  
is not as others  
perceived as social media does not have the highest rate of users that purchase and watch  
always online  
  
~~Although it is~~  
~~the highest and the most~~  
~~with the highest share that purchase online and~~  
~~highest purchase rate and the most~~  
~~users are social media throughout most of the~~  
~~highest number~~  
highest rate is  
where educational institutions and teachers is least educated  
and poorly educated students are found and least are from Southern USA. It was  
the education system that (and make the data relatively spurious) indicated that in that  
area of the country they did not purchase at all. It justified it as if the people there were poor and other  
things about

### Trübungsmessungen

(quantitative)  
zur Darstellung des Koagulationspunkts)

Schliesslich muss noch eine Rothord vorgenommen werden, welche noch besser sehr wenig benutzt wird, (die bisher wie kaum benutzt wurde).

Welche ~~steht~~ ist im Verhältnis zu den ~~steht~~ vorher besprochenen großer Vorteile hat ~~steht~~ und muss noch viel Anwendung finden wird: die optische Rothord.

(durch Volumenmessung)

~~W~~ Sind die Teilchen der Lösung von kleinerer Größe als die Lichtwellenlänge, so bewirken sie eine Schwächung des durchgehenden Lichtes nach Menge eines Absorptionskoeffizienten:

$$h = \frac{32}{3} \pi^3 \frac{V^2}{\lambda^4} \left( \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right)^2$$

Dann ist  $V$  gleich dem gesamten Volumen der Teilchen pro Volumeneinheit, welches wir früher mit  $\rho$  bezeichnet haben, daher gilt:

$$h = 24 \frac{\pi^3 \rho^2}{\lambda^4} \left( \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right)^2$$

und dieses abgebogene Licht erscheint bei stetiger Darstellung als Tyndall-Effekt, so dass man entweder die Intensität des Lichtes oder die Intensität des primären Lichtes zum Vergleich der Messung nehmen kann.

Wenden wir dies auf Teilchen an, welche durch Koagulation von  $k$  Primärteilchen (von Volumen  $\omega$ ) entstanden sind, so ist das Volumen eines Komplexteilchens  $V = k\omega$  und der Absorptionskoeffizient einer kolloidalen Lösung ist:

\* Hierbei kommt natürlich nur das wirkliche Substanzvolumen in Betracht; ~~und was in einem Abstand davon~~ ~~der Zentraleinheit~~ ~~die~~ ~~vergrößert~~ ~~ist~~ ~~klein~~ ~~ist~~

$$h = 24 \frac{\pi^3 \omega^2}{\lambda^4} \left( \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right)^2 \sum k^2 \omega^2$$

Werden nun für die Koagulation unsere Formeln ( ) gelten, so wird daraus (mit Benutzung der Formel

~~$\sum k^2 x^{k-1} = \frac{1+x}{(1-x)^3}$~~

~~folgen:~~

$$h = 24 \frac{\pi^3 \omega^2}{\lambda^4} \left( \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right)^2 \omega \left( 1 + \frac{2t}{T} \right)$$

so dass also der Absorptionskoeffizient proportional mit der Zeit zunehmen müsste. ~~Hätten~~

Eineige quantitative Messungen zeigen ~~W~~ über zunehmende Trübung einer koagulierenden Lösung sind von Lottermoser an Natriumchlorat

approximate formula

(here the average force acts over entire width, here width is constant area varies)  
 here width is constant area varies width varies  
 here width is constant area varies width varies

both cases are : the load per unit width

is increased proportionately to its geometrical resistance or product of width and area

: therefore smooth area width area width width width width

$$\frac{d}{dx} \left( \frac{\tau_{xy}}{\tau_{xy} + k} \right) \frac{dV}{dx} E_p \frac{dE}{dx} = 0$$

differentiation of this w.r.t. area, this is equation of order one and solving it we get  
width width width width width width width width

$$\frac{d}{dx} \left( \frac{\tau_{xy}}{\tau_{xy} + k} \right) \frac{dV}{dx} E_p \frac{dE}{dx} = 0$$

width width width width width width width width

width width width width width width width width

$$dV/dx \sum \left( \frac{\tau_{xy}}{\tau_{xy} + k} \right)^2 \frac{d\tau_{xy}}{dx} = 0$$

width width width width width width width width

$$\frac{x+k}{k(x-k)} = \frac{1}{x-k} \geq \frac{1}{k}$$

$$\left( \frac{x+k}{k} + 1 \right) \frac{dV}{dx} \left( \frac{k^2}{x(x-k)} \right) \frac{d\tau_{xy}}{dx} = 0$$

width

width width width width width width width width

