

Zeitschrift: Helvetica Physica Acta
Band: 32 (1959)
Heft: IV

Artikel: Methode zur Bestimmung von Diffusionskoeffizienten in Flüssigkeiten.
II

Autor: Grün, F. / Marzetta, B.

DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-113007>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. [Siehe Rechtliche Hinweise.](#)

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. [Voir Informations légales.](#)

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. [See Legal notice.](#)

Download PDF: 23.01.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://www.e-periodica.ch>

Methode zur Bestimmung von Diffusionskoeffizienten in Flüssigkeiten II

von F. Grün und B. Marzetta

Physikalisch-Chemische Anstalt der Universität Basel

Zusammenfassung. Es wird gezeigt, dass die in einer früheren Arbeit beschriebene Schalenmethode zur Bestimmung von Diffusionskoeffizienten wenig empfindlich ist auf die Abänderung einzelner Versuchsbedingungen.

1. Einleitung

In einer kürzlich erschienenen Arbeit¹⁾ haben wir über eine neue Methode zur Bestimmung von Diffusionskoeffizienten berichtet. In der vorliegenden Mitteilung werden einige theoretische Fragen beantwortet, die dort noch offengeblieben sind.

Die erwähnte Methode benützt «Schalenversuche». Wir schildern diese zunächst kurz; für Einzelheiten verweisen wir auf¹⁾. Die radioaktiv markierte diffundierende Substanz S befindet sich gleichmässig verteilt in dünner Schicht auf dem Boden einer nach oben offenen zylindrischen Schale. Man überschichtet S mit dem flüssigen Diffusionsmedium M ; die Substanz S löst sich und verteilt sich durch Diffusion in M . Mit einem Zählrohr misst man die Stärke der von S ausgehenden und M nach oben durchdringenden Strahlung. Die Zählgeschwindigkeit wächst dabei mit dem allmählichen Auftauchen von S und nähert sich asymptotisch einem konstanten Wert; er entspricht der stationären, gleichmässigen Verteilung von S in M . Die Gesamtzahl N der seit Beginn des Versuchs, d. h. seit dem Überschichten registrierten Impulse ist asymptotisch eine lineare Funktion der Zeit (siehe Fig. 1). Den Zeitachsenabschnitt L der Asymptoten nennen wir *Induktionszeit*; diese ist ein Mass für die Schnelligkeit, mit der der stationäre Zustand erreicht wird, und hängt daher von D , dem Diffusionskoeffizienten von S in M , ab. Da sich L experimentell gut bestimmen lässt, ergibt sich, sobald man die Beziehung zwischen L und D kennt, eine Methode zur Bestimmung von D ; dies ist unsere «Schalenmethode».

Die erwähnte Beziehung zwischen L und D haben wir in¹⁾ unter folgenden Voraussetzungen hergeleitet.

V1: S löst sich unendlich rasch in M . Unmittelbar nach dem Überschichten ist S nur in Lösung und nicht mehr als Bodenkörper vorhanden.

V2: In den Richtungen parallel zum Schalenboden bestehen keine Konzentrationsunterschiede.

V3: Unmittelbar nach ihrer Auflösung ist die Substanz S in unendlich dünner Schicht am Boden der Schale konzentriert.

V4: Die Abhängigkeit der Zählgeschwindigkeit von der räumlichen Verteilung von S in M beruht nur auf der Absorption der Strahlung von S in M . Die Absorption erfolgt nach einem Exponentialgesetz.

Unter diesen Voraussetzungen gilt

$$L = \frac{d^2}{D} \left(\frac{1}{6} - \frac{e^{\mu d} - 1 - \mu d - \mu^2 d^2 / 2}{\mu^2 d^2 (e^{\mu d} - 1)} \right) \quad (1.1)$$

(siehe ¹⁾, (17), (19) und (24)*).

Nun sind aber beim eingangs geschilderten Versuch die Voraussetzungen V1 bis V4 höchstens angenähert erfüllt. Am bedenklichsten sind V3

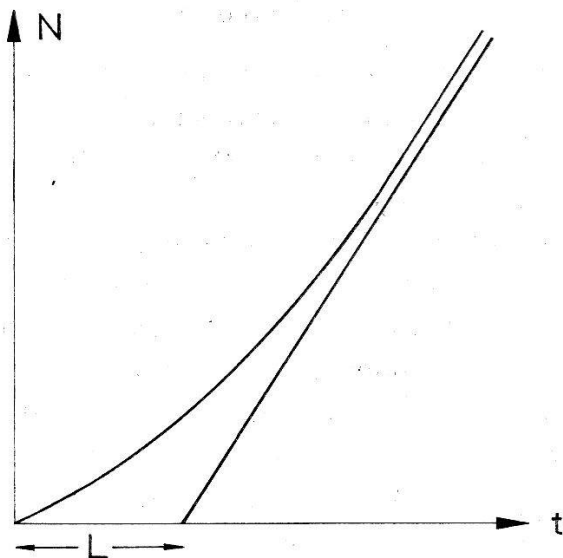


Fig. 1
Die Induktionszeit L

und V4. Beim Überschichten wird stets etwas von S durch Konvektion ins Innere von M verschleppt, obwohl wir natürlich Vorkehrungen treffen, dass dies nur in geringem Umfang geschieht. V4 gilt zwar näherungsweise, aber es ist schwer anzugeben, wie gut die Näherung ist. Von der Voraussetzung V1 können wir im allgemeinen lediglich sagen, dass sie umso besser erfüllt ist, je weniger Substanz S wir verwenden. Immerhin konnten wir zeigen, dass bei den in ¹⁾ beschriebenen Versuchen der Zeitbedarf der Auflösung sehr klein ist. Am wenigsten Bedenken bestehen bei V2. Aus dem Gesagten folgt, dass (1.1) bei unseren Versuchen nicht streng gilt. Wenn wir dennoch, wie wir es in ¹⁾ getan haben, die Versuche

*) Der Ausdruck für L ist gegenüber dem in ¹⁾ leicht umgeformt. Die Rechnung, die zu L führt, ist in ¹⁾ übrigens nicht vollständig wiedergegeben; die Lücke wird durch die Herleitung in dieser Arbeit ausgefüllt.

nach dieser Formel auswerten, so sind die erhaltenen Werte für D nur näherungsweise richtig.

In der vorliegenden Arbeit behandeln wir wiederum den oben geschilderten Schalenversuch, lassen dabei aber die am schlechtesten erfüllten Voraussetzungen V3 und V4 fallen; die Anfangsverteilung von S und die Abhängigkeit der Zählgeschwindigkeit von der Verteilung sollen also keinen Einschränkungen mehr unterliegen. V1 und V2 sollen nach wie vor gelten*). Der Versuch wird also weniger stark schematisiert als in ¹⁾ und die Beziehung zwischen L und D , die wir herleiten werden, hat daher einen weiteren Gültigkeitsbereich als (1.1). Dies wird es uns auch gestatten, die Güte der durch (1.1) dargestellten Näherung zu beurteilen.

Im folgenden wird in § 2 zunächst die Induktionszeit L allgemein definiert und dann in § 3 für einen beliebigen Schalenversuch berechnet. In § 4 werden aus den erhaltenen Resultaten Abschätzungen zur Auswertung der Versuche gewonnen. In § 5 folgt eine zusammenfassende Diskussion.

2. Definition der Induktionszeit

Da es für die Zwecke des § 3 genügt, geben wir die Formulierungen für einen eindimensionalen, durch ein Zählrohr beobachteten Diffusionsvorgang. Von diesem Vorgang setzen wir lediglich voraus, dass die Konzentration der diffundierenden Substanz S asymptotisch zeitunabhängig wird, wobei die Annäherung an den stationären Zustand derart erfolgen soll, dass das zeitliche Integral über die Konzentration $c(x, t)$ asymptotisch eine lineare Funktion der Zeit ist:

$$C(x, t) = \int_0^t c(x, \tau) d\tau = G(x) (t - H(x) + o(1)) \quad (t \rightarrow \infty). \quad (2.1)$$

G ist die Verteilung von S im stationären Zustand und H ist der Abschnitt der Asymptoten auf der t -Achse; beide sind im allgemeinen Funktionen von x . (2.1) ist für eine weite Klasse von Diffusionsvorgängen erfüllt, insbesondere für beliebige Schalenversuche, wie wir in § 3 zeigen werden**). Wir gelangen zur Zählgeschwindigkeit n , indem wir den aus der Schicht zwischen x und $x + dx$ herrührenden Beitrag in der Form

$$A c(x, t) \varphi(x) dx \quad (2.2)$$

ansetzen und dann über die Schichtdicke d integrieren. Wir erhalten so

$$n(t) = A \int_0^d c(x, t) \varphi(x) dx. \quad (2.3)$$

*) In einer weiteren Arbeit sollen Schalenversuche unter den Voraussetzungen V2 und V3, also unter Verzicht auf V1 behandelt werden.

***) Wir wollen in dieser Arbeit nicht allgemein untersuchen, unter welchen Voraussetzungen (2.1) gilt.

Dabei ist der Faktor Λ wie in 1) so gewählt, dass die «Schwächungsfunktion» φ dimensionslos ist und $\varphi(d) = 1$ gilt. Für die Gesamtzahl N der Impulse erhält man nun

$$N(t) = \int_0^t n(\tau) d\tau = \Lambda \int_0^t \int_0^d c(x, \tau) \varphi(x) dx d\tau = \Lambda \int_0^d C(x, t) \varphi(x) dx \quad (2.4)$$

und, indem man (2.1) in (2.4) einsetzt,

$$N(t) = t \cdot \Lambda \int_0^d G(x) \varphi(x) dx - \Lambda \int_0^d G(x) H(x) \varphi(x) dx + o(1) \quad (t \rightarrow \infty). \quad (2.5)$$

Nach (2.5) ist die in Figur 1 eingeführte Induktionszeit

$$L = \frac{\int_0^d G(x) H(x) \varphi(x) dx}{\int_0^d G(x) \varphi(x) dx}. \quad (2.6)$$

Um die Formeln der nächsten Paragraphen zu vereinfachen, setzen wir

$$L = \frac{d^2}{D} F, \quad (2.7)$$

wobei

$$F = \frac{\int_0^d G(x) K(x) \varphi(x) dx}{\int_0^d G(x) \varphi(x) dx}, \quad (2.8)$$

$$K(x) = \frac{D}{d^2} H(x). \quad (2.9)$$

3. Berechnung der Induktionszeit für Schalenversuche

Wir berechnen nun die durch (2.8) definierte Grösse F für den in § 1 geschilderten Schalenversuch unter den Voraussetzungen V1 und V2. Wegen V2 ist der Diffusionsvorgang eindimensional, und es gelten, wenn wir x vom Schalenboden weg nach oben positiv rechnen, für die Konzentration $c(x, t)$ folgende Relationen:

$$D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} = \frac{\partial c}{\partial t}, \quad (3.1)$$

$$\frac{\partial c}{\partial x} = 0 \quad (x = 0, t > 0), \quad (3.2)$$

$$\frac{\partial c}{\partial x} = 0 \quad (x = d, t > 0), \quad (3.3)$$

$$c = f(x) \quad (0 \leq x \leq d, t = 0), \quad (3.4)$$

wobei $f(x)$, gemäss V1 die Anfangskonzentration von S , zunächst keinen Einschränkungen unterliegt.

Um zu dem gesuchten Ausdruck für F zu kommen, leiten wir zuerst aus (3.1) bis (3.3) eine Beziehung zwischen $c(x, t)$ und der zeitlichen Ableitung $c_t(x, t)$ her. Wir entwickeln dazu $c(x, t)$ an der Stelle $x = d$ und brechen nach dem zweiten Gliede ab:

$$c(x, t) = c(d, t) - (d - x) c_x(d, t) + \int_x^d (\xi - x) c_{xx}(\xi, t) d\xi. \quad (3.5)$$

Berücksichtigt man hier (3.3) und (3.1), so erhält man

$$c(x, t) = c(d, t) + \frac{1}{D} \int_x^d (\xi - x) c_t(\xi, t) d\xi \quad (3.6)$$

und hieraus nach Integration und Division durch d

$$\frac{1}{d} \int_0^d c(\xi, t) d\xi = c(d, t) + \frac{1}{2dD} \int_0^d \xi^2 c_t(\xi, t) d\xi. \quad (3.7)$$

Eliminiert man nun $c(d, t)$ aus (3.6) und (3.7), so ergibt sich

$$c(x, t) = \bar{c} - \frac{1}{2dD} \int_0^d \xi^2 c_t(\xi, t) d\xi + \frac{1}{D} \int_x^d (\xi - x) c_t(\xi, t) d\xi, \quad (3.8)$$

wobei die mittlere Konzentration

$$\bar{c} = \frac{1}{d} \int_0^d c(\xi, t) d\xi \quad (3.9)$$

zeitunabhängig ist, weil die Menge von S wegen (3.2) und (3.3) konstant ist. Aus (3.8) folgt durch Integration und unter Berücksichtigung von (3.4)

$$\begin{aligned} C(x, t) &= \int_0^t c(x, \tau) d\tau = \bar{c}t - \frac{1}{2dD} \int_0^d \xi^2 c(\xi, t) d\xi + \\ &+ \frac{1}{2dD} \int_0^d \xi^2 f(\xi) d\xi + \frac{1}{D} \int_x^d (\xi - x) c(\xi, t) d\xi - \frac{1}{D} \int_x^d (\xi - x) f(\xi) d\xi. \end{aligned} \quad (3.10)$$

Nun gilt bekanntlich für die Lösung des Problems (3.1) bis (3.4)

$$c(x, t) = \bar{c} + o(1) \quad (t \rightarrow \infty) \quad (3.11)$$

(vgl. z. B. ²⁾ (4.56)). Setzt man dies in (3.10) ein, so erhält man

$$\begin{aligned} C(x, t) &= \bar{c}t - \frac{\bar{c}d^2}{6D} + \frac{1}{2dD} \int_0^d \xi^2 f(\xi) d\xi + \\ &+ \frac{\bar{c}}{2D} (d - x)^2 - \frac{1}{D} \int_x^d (\xi - x) f(\xi) d\xi + o(1) \quad (t \rightarrow \infty). \end{aligned} \quad (3.12)$$

Somit ist für Schalenversuche die Voraussetzung (2.1) mit

$$G(x) = \bar{c} \quad (3.13)$$

und

$$H(x) = \frac{d^2}{6D} - \frac{1}{2dD\bar{c}} \int_0^d \xi^2 f(\xi) d\xi - \frac{1}{2D} (d-x)^2 + \frac{1}{D\bar{c}} \int_x^d (\xi-x) f(\xi) d\xi \quad (3.14)$$

erfüllt, und es folgt durch Einsetzen in (2.8) und (2.9)

$$F = \frac{1}{6} - F_1 - F_2 + F_3 \quad (3.15)$$

mit

$$F_1 = \frac{1}{2} \frac{\int_0^d \left(\frac{\xi}{d}\right)^2 f(\xi) d\xi}{\int_0^d f(\xi) d\xi}, \quad (3.16)$$

$$F_2 = \frac{1}{2} \frac{\int_0^d \left(1 - \frac{x}{d}\right)^2 \varphi(x) dx}{\int_0^d \varphi(x) dx}, \quad (3.17)$$

$$F_3 = \frac{\int_0^d \int_x^d \frac{\xi-x}{d} f(\xi) \varphi(x) d\xi dx}{\int_0^d f(\xi) d\xi \int_0^d \varphi(x) dx}. \quad (3.18)$$

Mit F erhalten wir schliesslich nach (2.7) die gesuchte Beziehung zwischen L und D . Sie gilt für beliebige Schalenversuche, die die Voraussetzungen V1 und V2 erfüllen.

Diese Beziehung zwischen L und D nimmt eine recht einfache Gestalt an, wenn wir für $f(x)$ Funktionen wählen, die einer Rechteck- oder einer Dreieckverteilung von S entsprechen, und wenn $\varphi(x)$ eine Exponential- oder Potenzfunktion ist. Besonders einfach wird die Beziehung unter den Voraussetzungen

$$V3: f(x) = d\bar{c} \delta(x) \quad (3.19)$$

und

$$V4: \varphi(x) = e^{-\mu(d-x)}. \quad (3.20)$$

Damit wird nämlich aus (3.16) bis (3.18)

$$F_1 = F_3 = 0, \quad F_2 = \frac{e^{\mu d} - 1 - \mu d - \mu^2 d^2/2}{\mu^2 d^2 (e^{\mu d} - 1)}, \quad (3.21)$$

und dies liefert zusammen mit (3.15) und (2.7) die Formel (1.1)*).

*) Damit ist die Formel für L nun vollständig hergeleitet.

4. Anwendung der Ergebnisse auf die Versuche

Bei der Anwendung der Ergebnisse von § 3 auf unsere Schalenversuche ergibt sich die Schwierigkeit, dass f und φ nicht im einzelnen bekannt sind. Wir werden nun zeigen, dass wir unter Ausnützung der beschränkten Kenntnisse, über die wir verfügen, für F brauchbare Abschätzungen erhalten können.

4.1. *Die Funktion f und der Wert von F_1 .* Die Schalenversuche sind so angelegt, dass für $t = 0$ viel von der Substanz S in der Nähe von $x = 0$ und wenig bei $x = d$ ist. Experimente zeigen (siehe ¹⁾ 4.7), dass für $t = 0$ ein Teil der Schale überhaupt von S frei ist, d. h.

$$f(x) = 0 \quad (v \leq x \leq d) . \quad (4.1)$$

Die Breite v der Anfangsverteilung von S ist bei unseren Versuchen $\leq 0,015$ cm; d können wir für diese Betrachtung zu 0,06 cm annehmen. Auch ohne zu wissen, wie S im Intervall $(0, v)$ verteilt ist, gelangen wir zu einer Abschätzung von F_1 , wenn wir die plausible Annahme machen, dass $f(x)$ monoton fällt:

$$f(x_1) \geq f(x_2) \quad (x_1 < x_2) . \quad (4.2)$$

Dann sind nämlich x^2 und $f(x)$ «gegenläufige» Funktionen, und wir können den Zähler von (3.16) mit Hilfe einer Ungleichung von TSCHEBYSCHEFF (siehe Anhang) nach oben abschätzen. Unter Berücksichtigung von (4.1) erhält man

$$F_1 = \frac{1}{2} \frac{\int_0^v \left(\frac{\xi}{d}\right)^2 f(\xi) d\xi}{\int_0^v f(\xi) d\xi} \leq \frac{1}{2v} \int_0^v \left(\frac{\xi}{d}\right)^2 d\xi = \frac{1}{6} \left(\frac{v}{d}\right)^2 . \quad (4.3)$$

4.2. *Die Funktion φ und der Wert von F_2 .* Während f von den Zufälligkeiten des einzelnen Versuches abhängt, ist φ für eine gegebene Anordnung eine feste Funktion. Wir haben in ¹⁾ 4.1 ausgeführt, dass φ das Zusammenwirken mehrerer Effekte wiedergibt, und gezeigt, dass für einen gewissen Bereich von x in vielen Fällen $\varphi(x)$ durch eine Exponentialfunktion (vgl. (3.20)) wiedergegeben werden kann. (3.20) stellt aber stets nur eine Näherung dar, und es ist schwer, die Güte dieser Näherung anzugeben. Diese Schwierigkeit können wir vermeiden, wenn wir uns damit begnügen, F_2 , ähnlich wie oben F_1 , abzuschätzen. Wir setzen dazu voraus, dass S mit einem α - oder einem β -Strahler markiert ist, deren Strahlen eine beschränkte Reichweite r haben, und dass weiter $r < d$. Letzteres

ist z. B. bei den Versuchen mit $d = 0,06$ cm und der von uns verwendeten Markierung mit C^{14} ($r = 0,02$ cm) der Fall. Dann gilt*)

$$\varphi(x) = 0 \quad (0 \leq x \leq d-r). \quad (4.4)$$

Im übrigen genügt es, vorauszusetzen, dass $\varphi(x)$ monoton wächst:

$$\varphi(x_1) \leq \varphi(x_2) \quad (x_1 < x_2). \quad (4.5)$$

Diese Annahme ist berechtigt, da die in der Funktion φ zusammengefassten Effekte einzeln durch monoton wachsende Funktionen wiedergegeben werden.

Analog wie oben schätzen wir nun den Zähler von (3.17) mit Hilfe der Ungleichung von TSCHEBYSCHEFF ab und erhalten

$$F_2 = \frac{1}{2} \frac{\int_{d-r}^d \left(1 - \frac{x}{d}\right)^2 \varphi(x) dx}{\int_{d-r}^d \varphi(x) dx} \leq \frac{1}{2r} \int_{d-r}^d \left(1 - \frac{x}{d}\right)^2 dx = \frac{1}{6} \left(\frac{r}{d}\right)^2. \quad (4.6)$$

4.3. *Der Wert von F_3 .* Wir schätzen F_3 nacheinander gegen F_1 und F_2 ab. Durch Ableiten stellt man fest, dass $\int_x^d \frac{\xi-x}{d} f(\xi) d\xi$ im Intervall $(0, d)$ monoton fällt und damit gegenläufig zu $\varphi(x)$ ist. Die TSCHEBYSCHEFFSche Ungleichung lässt sich also auf den Zähler von (3.18) anwenden, und man hat

$$F_3 = \frac{\int_0^d \varphi(x) \int_x^d \frac{\xi-x}{d} f(\xi) d\xi dx}{\int_0^d f(\xi) d\xi \int_0^d \varphi(x) dx} \leq \frac{1}{d} \frac{\int_0^d \int_x^d \frac{\xi-x}{d} f(\xi) d\xi dx}{\int_0^d f(\xi) d\xi} = F_1. \quad (4.7)$$

Um F_3 gegen F_2 abzuschätzen, vertauschen wir in (3.18) die Reihenfolge der Integrationen und stellen fest, dass $\int_0^\xi \frac{\xi-x}{d} \varphi(x) dx$ im Intervall $(0, d)$ monoton wächst und damit gegenläufig zu $f(\xi)$ ist. Man schließt wie oben und erhält

$$F_3 = \frac{\int_0^d f(\xi) \int_0^\xi \frac{\xi-x}{d} \varphi(x) dx d\xi}{\int_0^d f(\xi) d\xi \int_0^d \varphi(x) dx} \leq \frac{1}{d} \frac{\int_0^d \int_0^\xi \frac{\xi-x}{d} \varphi(x) dx d\xi}{\int_0^d \varphi(x) dx} = F_2. \quad (4.8)$$

*) Dabei ist vorausgesetzt, dass die sogenannte Bremsstrahlung nicht registriert wird, oder, was damit gleichwertig ist, dass alle Zählerablesungen durch eine entsprechende Korrektur von der Bremsstrahlung befreit werden.

Wegen $f(x) \geq 0$ und $\varphi(x) \geq 0$ einerseits und aus (4.7) und (4.8) andererseits folgt schliesslich

$$0 \leq F_3 \leq \min(F_1, F_2) . \quad (4.9)$$

4.4. Mit den Abschätzungen (4.3), (4.6) und (4.9) folgt jetzt aus (3.15)

$$\frac{1}{6} \left[1 - \left(\frac{v}{d} \right)^2 - \left(\frac{r}{d} \right)^2 \right] \leq F \leq \frac{1}{6} . \quad (4.10)$$

Hierbei ist bemerkenswert, dass v/d und r/d nur quadratisch in die Abschätzung für F eingehen.

Mit den obigen Angaben über v , r und d wird aus (4.10)

$$\frac{1}{6} \cdot 0,82 \leq F \leq \frac{1}{6} , \quad (4.11)$$

während sich aus (3.21), wenn wir $\mu = 261 \text{ cm}^{-1}$, d. h. ungefähr gleich dem Absorptionskoeffizienten von C^{14} - β -Strahlen in einer organischen Flüssigkeit, setzen (vgl. ¹⁾ 4.1),

$$F = \frac{1}{6} \cdot 0,98 \quad (4.12)$$

ergibt. Wenn wir also unsere Versuche nach (1.1), d. h. unter den Voraussetzungen V3 und V4 auswerten, dann ist der Fehler des so errechneten Wertes von D höchstens 20%. Allgemein können wir sagen: Sobald Reichweite r der Strahlen und Breite v der Anfangsverteilung von S klein sind gegenüber der Schichtdicke d , dürfen wir Schalenversuche mit $F = 1/6$ auswerten, ohne einen grossen Fehler zu begehen.

5. Diskussion

Die Schalenmethode zur Bestimmung von Diffusionskoeffizienten benutzt «Auslaufversuche», d. h. Versuche, bei denen die zeitlich konstante Verteilung der diffundierenden Substanz erreicht wird und wesentlich zum betrachteten Vorgang gehört. Darauf beruhen die beiden folgenden Eigentümlichkeiten und Vorteile der Methode.

5.1. Die Grösse der Induktionszeit L hängt in wenig empfindlicher Weise von den Anfangsbedingungen der Versuche ab. Im Gegensatz dazu sind die oft zur Messung von Diffusionskoeffizienten verwendeten «Anlaufversuche» natürlich empfindlich auf die Anfangsbedingungen. Da es bei Diffusionsversuchen stets schwer ist, bestimmte Anfangsbedingungen zu verwirklichen, bietet die neue Methode in dieser Hinsicht einen Vorteil. Auf der andern Seite müssen dafür «Auslaufversuche» stets länger dauern als die entsprechenden «Anlaufversuche». Dies braucht aber nicht zu ungünstig langen Versuchsdauern zu führen: In vielen Fällen ist es möglich, d und damit L und die Versuchsdauer klein zu machen.

5.2. Es genügt, das asymptotische Verhalten der Lösung des Diffusionsproblems zu kennen. Daraus lässt sich die zur Auswertung der Versuche benötigte Beziehung zwischen L und D leicht und direkt gewinnen. Eine kürzlich erschienene Arbeit von FRISCH³⁾ bildet ein anderes Beispiel dafür, wie man, ohne die vollständige Lösung eines Diffusionsproblems zu kennen, allein durch Ausnutzung des asymptotischen Verhaltens zum Ziele gelangen kann.

ANHANG

Eine Ungleichung von TSCHEBYSCHEFF

Die im Text benützte Ungleichung ergibt sich aus dem folgenden Satz (siehe ⁴⁾ Theorem 236):

Sind $f(x)$ und $g(x)$ im Intervall $a \leq x \leq b$ «gegenläufige» Funktionen, d. h. ist

$$(f(x) - f(y))(g(x) - g(y)) \leq 0 \quad (a \leq x \leq b, a \leq y \leq b), \quad (\text{A.1})$$

so gilt

$$(b - a) \int_a^b f(x) g(x) dx \leq \int_a^b f(x) dx \int_a^b g(x) dx. \quad (\text{A.2})$$

Beweis. (A. 2) folgt aus (A. 1), wenn man die Ungleichung (A. 1) sowohl nach x als auch nach y integriert und das erhaltene Resultat umordnet. – (A. 1) ist insbesondere dann erfüllt, wenn von den Funktionen f und g die eine monoton wachsend, die andere monoton fallend ist.

Diese Mitteilung gehört zu einem vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung subventionierten Forschungsprojekt; wir danken auch hier für die uns gewährten Mittel.

Literaturverzeichnis

- 1) R. JEANNERET und F. GRÜN, *Helv. Chim. Acta* 41 (1958) 2156.
- 2) J. CRANK, *Mathematics of Diffusion*, Oxford 1956.
- 3) H. L. FRISCH, *J. physic. Chemistry* 61 (1957) 93.
- 4) G. H. HARDY, J. E. LITTLEWOOD, G. PÓLYA, *Inequalities*, Cambridge 1934.