Zeitschrift: Helvetica Physica Acta

Band: 38 (1965)

Heft: II

Artikel: Induktionszeitmethoden zur Bestimmung von Diffusionskoeffizienten und Wärmeleitfähigkeiten

Autor: Grün, F. / Walz, D.

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-113588

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. 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. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

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. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

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. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 13.07.2025

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

Induktionszeitmethoden zur Bestimmung von Diffusionskoeffizienten und Wärmeleitfähigkeiten

von **F. Grün** und **D. Walz**

(25. XI. 64)

1. Einleitung

Soviel wir wissen, hat DAYNES[1]) als erster eine Induktionszeitmethode zur Bestimmung von Diffusionskoeffizienten angegeben. Seine Methode wurde anschliessend – zum Teil etwas modifiziert – von anderen Autoren angewandt und auch auf Wärmeleitungsprobleme übertragen; später wurden theoretisch und experimentell neuartige Induktionszeitmethoden entwickelt[2–5])[7]). Einige davon sind äusserlich sehr verschieden von der von DAYNES angegebenen Methode, sie gehören aber insofern mit dieser in eine Gruppe, als die Bestimmung des Diffusionskoeffizienten oder der Wärmeleitfähigkeit stets auf die Bestimmung einer Zeit, eben der Induktionszeit, zurückgeführt wird.

In der vorliegenden Arbeit wollen wir einen Teil dieser Methoden einheitlich und rationell darstellen, bei anderen eine solche Darstellung im Sinne eines Programmes skizzieren. Wir stützen uns dabei auf 2 in diesem Zusammenhang noch nicht benützte Theoreme über das asymptotische Verhalten von parabolischen Differentialgleichungen. Die Darstellung wird dadurch einfacher als diejenigen mit zum Teil ähnlichem Ziel von JAEGER[3b]), von FRISCH[4a]) und auch von uns selbst[5b]).

Im folgenden sprechen wir nur von Diffusionsvorgängen. Natürlich lässt sich fast alles auf Wärmeleitungsvorgänge übertragen. Im übrigen beschränken wir uns im Hauptteil der Arbeit, nämlich in den Abschnitten 2–5, auf die Betrachtung homogener, aus Diffusionsmedium und diffundierender Substanz bestehender Einphasensysteme; weiter sollen die Diffusionsvorgänge eindimensional sein. Für diese Systeme geben wir in Abschnitt 2 die später benötigten Definitionen, in 3 – unter nochmaliger Spezialisierung der Vorgänge – die Berechnung der beiden «zugeordneten Funktionen» und in 4 und 5 einige praktisch wichtige Beispiele für Diffusionsvorgänge und Induktionszeitdefinitionen. In Abschnitt 6 skizzieren wir die Anwendung unserer Darstellung auf kompliziertere und allgemeinere Diffusionsvorgänge, in 7 folgt eine abschliessende Diskussion.

2. Definition und Veranschaulichung der Induktionszeit bei eindimensionalen Diffusionsvorgängen

Wir betrachten die Diffusion einer Substanz S in einem homogenen Medium M, wobei die Versuchsanordnung so gewählt sei, dass Konzentrationsunterschiede und Substanzströme nur in einer Richtung auftreten. Parallel zu dieser Richtung legen

wir die x-Achse eines cartesischen Koordinatensystems. Wir setzen voraus, dass für die Konzentration c von S als Funktion des Ortes x und der Zeit t

$$\lim_{t \to \infty} c(x, t) = g(x) \tag{1}$$

gilt. Die Konzentrationsverteilung und damit der Diffusionsvorgang selbst sollen sich also für grosse Zeiten einem stationären Zustand nähern. Wir setzen weiter voraus, dass

$$\int_0^\infty [g(x) - c(x, \tau)]\, d\tau = h(x)\ , \tag{2}$$

das heisst, dass die Annäherung an den stationären Zustand so rasch erfolgt, dass das uneigentliche Integral (2) existiert. (In den in Abschnitt 4 behandelten Beispielen und in weiteren Fällen ist (2) eine Folge von (1), stellt somit keine zusätzliche Annahme dar.) Für einen Diffusionsvorgang dieser Art können wir nun charakteristische Zeiten definieren, beispielsweise durch

$$\Theta(x) = h(x) \,/\, g(x)\ ; \tag{3}$$

allgemeinere Beziehungen dieser Art werden wir in Abschnitt 5 angeben. Die Grösse $\Theta(x)$ kann als Mass für die Schnelligkeit betrachtet werden, mit der sich an der Stelle x die Konzentration ihrem stationären Wert nähert. Analoges gilt für die später zu behandelnden Definitionen. Diese Interpretation ergibt sich zum Beispiel aus der Veranschaulichung in Abbildung 1.

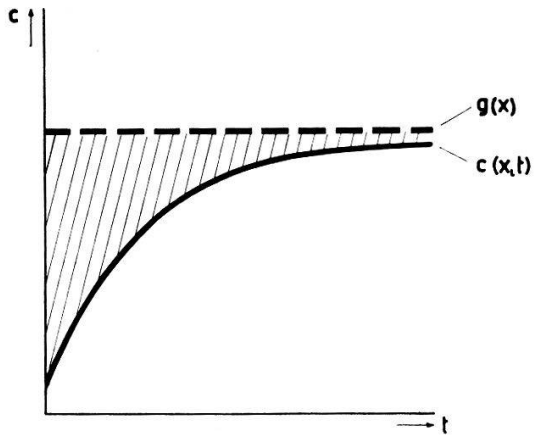

Abb. 1: Die Kurven $c(x, t)$ und $g(x)$.

Die Fläche zwischen der Kurve $c(x, t)$, der Geraden $g(x)$ und der Ordinatenachse ist gemäss (2) endlich und gleich $h(x)$. Dividieren wir diese Fläche durch $g(x)$ ($g(x) \neq 0$)*), so erhalten wir $\Theta(x)$ mit der Dimension einer Zeit. Diese Zeit oder der Zeit*bedarf* $\Theta(x)$ muss von den Grössen abhängen, welche die Schnelligkeit bestimmen, mit der sich das System dem stationären Zustand nähert. Sobald wir also einerseits $\Theta(x)$ messen können, und sobald wir andererseits die Beziehung zwischen $\Theta(x)$ und D kennen, können wir D berechnen. Vorausgesetzt ist dabei, dass die weiteren Parameter, die in die genannte Beziehung eingehen, bekannt sind; dies ist meist der Fall. Die Be-

*) Wenn $g(x) \equiv 0$, muss die Definition (3) abgeändert werden.

zeichnung Induktionszeit oder deutlicher die ursprüngliche englische Bezeichnung «time-lag» kommt daher, dass (2) mit (3) umgeschrieben werden kann zu

$$\int_0^t c(x, \tau)\, d\tau = g(x)\, [t - \Theta(x)] + o(1) \quad (t \to \infty)\,. \tag{4}$$

Der Wert des Integrals «hinkt» hinter dem asymptotischen Wert $g(x)\, t$ nach.

3. Die Funktionen g und h für eindimensionale Diffusionsvorgänge mit linearen Randbedingungen

Wir beschränken uns in diesem Abschnitt auf die Betrachtung eindimensionaler Vorgänge mit linearen Randbedingungen, wobei in diesen Bedingungen die Koeffizienten überdies konstant sein sollen. Das allgemeinste Diffusionsproblem $\mathfrak{C}$ dieser Art wird durch die Gleichungen (5)–(8) dargestellt.

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \qquad 0 < x < a,\ t > 0 \tag{5}$$

$$\alpha\, c + \beta \frac{\partial c}{\partial x} + \gamma \frac{\partial c}{\partial t} + \delta = 0 \qquad x = 0,\ t > 0 \tag{6}$$

$$\alpha' c + \beta' \frac{\partial c}{\partial x} + \gamma' \frac{\partial c}{\partial t} + \delta' = 0 \qquad x = a,\ t > 0 \tag{7}$$

$$c = f(x) \qquad 0 < x < a,\ t = 0 \tag{8}$$

Die Koeffizienten sollen solche Werte haben, dass (1) gilt; a ist die Ausdehnung des Diffusionsmediums in der x-Richtung. Wir betrachten im weiteren 2 Probleme, die dem Problem $\mathfrak{C}$ *zugeordnet* sind, sie werden formal aus $\mathfrak{C}$ in leicht ersichtlicher Weise erhalten.

Das erste dieser zugeordneten Probleme – wir bezeichnen es mit $\mathfrak{G}$ – wird durch die Gleichungen (9)–(11) gegeben.

$$\frac{d^2 g}{dx^2} = 0 \qquad 0 < x < a \tag{9}$$

$$\alpha\, g + \beta \frac{dg}{dx} + \delta = 0 \qquad x = 0 \tag{10}$$

$$\alpha' g + \beta' \frac{dg}{dx} + \delta' = 0 \qquad x = a\,. \tag{11}$$

Es gilt nun das Theorem – wir nennen es *Theorem I* –: *Zwischen den durch die Probleme* $\mathfrak{C}$ *und* $\mathfrak{G}$ *definierten Funktionen* $c(x, t)$ *und* $g(x)$ *besteht die Beziehung* (*1*). Dies vorwegnehmend haben wir für die Lösung von $\mathfrak{G}$ die Bezeichnung $g(x)$ gewählt. Dieses Theorem ist wohlbekannt und gilt, wie FRIEDMAN[6]) kürzlich gezeigt hat, für ganze Klassen von parabolischen Differentialgleichungen. Eine davon enthält als Spezialfall – unter gewissen einschränkenden Bedingungen für die Koeffizienten – auch das Problem $\mathfrak{C}$.

Das zweite zugeordnete Problem – wir bezeichnen es mit $\mathfrak{H}$ – wird durch die Gleichungen (12)–(14) gegeben.

$$D \frac{d^2 h}{dx^2} = f - g \qquad 0 < x < a \tag{12}$$

$$\alpha\, h + \beta \frac{dh}{dx} + \gamma\, [f - g] = 0 \qquad x = 0 \tag{13}$$

$$\alpha' h + \beta' \frac{dh}{dx} + \gamma'\, [f - g] = 0 \qquad x = a\,. \tag{14}$$

Wir haben die durch $\mathfrak{H}$ definierte Funktion mit $h(x)$ bezeichnet, um auszudrücken, dass zwischen ihr und der durch $\mathfrak{C}$ definierten Funktion $c(x, t)$ die Beziehung (2) be-

stehen soll. Wie man durch Nachrechnen von Beispielen feststellt, ist dies oft der Fall. Wir *postulieren* daraufhin *das Theorem II: Zwischen den durch die Probleme* $\mathfrak{C}$ *und* $\mathfrak{H}$ *definierten Funktionen* $c(x, t)$ *und* $h(x)$ *besteht die Beziehung* (2). Es scheint, dass dieses Theorem, das ähnlich wie I eine Aussage über das asymptotische Verhalten der Lösung einer parabolischen Differentialgleichung macht, bis jetzt noch nicht formuliert wurde. Wir vermuten, dass es einen ähnlichen Gültigkeitsbereich hat wie I*).

Hieraus ergibt sich: Sobald für einen Diffusionsvorgang bzw. für das ihn darstellende *parabolische Problem* $\mathfrak{C}$ die Theoreme I und II gelten (wie wir erwähnt haben, *gibt* es solche Vorgänge), so lassen sich durch Lösen der beiden zugeordneten *elliptischen Probleme* $\mathfrak{G}$ *und* $\mathfrak{H}$ nicht banale Aussagen über $\mathfrak{C}$ gewinnen. Insbesondere lässt sich so auf Grund von Beziehung (3) die Induktionszeit Θ ermitteln bzw. die für die Induktionszeitmethode entscheidende Beziehung zwischen Θ, D und den übrigen Parametern des Versuchs gewinnen. Die Lösung der zugeordneten elliptischen Probleme erfordert einen verhältnismässig geringen Aufwand. (Seit jeher hat man in solcher Weise unter Benützung von Theorem I allein Aussagen über den stationären Zustand des betreffenden Versuches erhalten. Diese Aussagen sind aber insofern banal, als man so nichts über die Schnelligkeit erfährt, mit welcher der stationäre Zustand erreicht wird.)

Insbesondere erhält man so die Relation (3) in einfacherer und befriedigenderer Weise als mit den hierfür bis jetzt verwendeten Verfahren. Es sind dies:

a) Die Anwendung der Definitionsgleichungen (1) und (2) auf die explizite Lösung von $\mathfrak{C}$ [1][2a][5a]. Man hat dabei unendliche Reihen zu summieren. Wenn die Koeffizienten von $\mathfrak{C}$ nicht sehr spezielle Werte haben, ist der Rechenaufwand prohibitiv.

b) Die direkte Gewinnung der Funktionen $g(x)$ und $h(x)$ aus dem System (5)–(8), ohne dass dieses explizit gelöst wird[4a–d][5b][5c]. Das Vorgehen ist von Fall zu Fall verschieden und weniger durchsichtig als das hier geschilderte.

c) Die Gewinnung der Funktionen $g(x)$ und $h(x)$ aus der La Place-Transformierten $L\{c\}$, ohne dass $c(x, t)$ explizit angegeben wird (JAEGER[3a][3b][3d]). Dieses Vorgehen ist wesentlich einfacher als dasjenige nach a), vor allem vermeidet es die Summation der Reihen. Es ist aber weniger direkt als das in dieser Arbeit geschilderte, auch erfordert die Ermittlung von $L\{c\}$ mehr Aufwand als die Lösung von $\mathfrak{G}$ und $\mathfrak{H}$.

4. Beispiele

Einige experimentell leicht realisierbare und bereits in der Literatur behandelte Diffusionsanordnungen werden durch Diffusionsprobleme vom Typus $\mathfrak{C}$ beschrieben. Zur Verdeutlichung des in Abschnitt 3 Gesagten geben wir im folgenden die für diese Beispiele durch Lösung der Probleme $\mathfrak{G}$ und $\mathfrak{H}$ erhaltenen Funktionen $g(x)$ und $h(x)$. Die Korrektheit der Resultate wurde durch andersartige Berechnung der gleichen Funktionen nachgewiesen. Dies bildet einen Ersatz für den Nachweis, dass in diesen Fällen die Voraussetzungen für das Gelten der Theoreme I und II erfüllt sind. (Es ist zu beachten, dass es, wie man leicht sieht, Probleme $\mathfrak{C}$ gibt, für die (1) nicht gilt.)

4.1. Das Diffusionsmedium M grenzt an zwei Räume, die S in voneinander verschiedenen, zeitlich konstanten Konzentrationen enthalten. An den Begrenzungen von M herrscht bezüglich S das Verteilungsgleichgewicht. Zu Beginn des Versuchs ist M von S frei. Diese Anordnung ist mit $\delta' = 0$ bei DAYNES[1]), BARRER[2a]), HAEFELFINGER und GRÜN[5c]) verwirklicht.

*) Diese Vermutung stützt sich auf eine briefliche Mitteilung von Prof. A. FRIEDMAN. Er skizziert darin einen Beweis, der analog zu dem von Theorem I ist.

Mit

$$\alpha = 1, \quad \beta = 0, \quad \gamma = 0, \quad \delta < 0$$
$$\alpha' = 1, \quad \beta' = 0, \quad \gamma' = 0, \quad \delta' < 0$$
$$f(x) = 0$$

wird

$$g(x) = \delta(x/a - 1) - \delta' \, x/a$$
$$h(x) = a^2/6D \, \{ - \delta \, [(x/a - 1)^3 - (x/a - 1)] + \delta' \, [(x/a)^3 - x/a] \} \, .$$

4.2. Wie 4.1, jedoch verändert sich im einen Raum die Konzentration von S infolge des Substanzdurchtritts durch M. Zu Beginn des Versuchs ist die Konzentration von S in diesem Raum 0. Diese Anordnung ist bei MARZETTA und GRÜN[5d]) verwirklicht. Mit

$$\alpha = 1, \quad \beta = 0, \quad \gamma = 0, \quad \delta < 0$$
$$\alpha' = 1, \quad \beta' > 0, \quad \gamma' > 0, \quad \delta' = 0$$

wird

$$g(x) = \delta \left[\frac{x}{a+\beta'} - 1 \right]$$
$$h(x) = - \frac{a^2}{6\,D} \, \delta \frac{x}{a} \left[\frac{x^2}{a(a+\beta')} - 3 \frac{x}{a} + 2 \frac{a^2}{(a+\beta')^2} - 6 \frac{a}{a+\beta'} + 6 \right] - \delta \gamma' \frac{\beta' x}{(a+\beta')^2} \, .$$

4.3. Das Diffusionsmedium M ist auf der einen Seite abgeschlossen, auf der anderen grenzt es an einen Raum, der S in zeitlich konstanter Konzentration enthält. Zu Beginn des Versuches ist M von S frei. Diese Anordnung ist bei VAN TETS und GÜNTHARD[5f]) (siehe auch [5e])) verwirklicht. Mit

$$\alpha = 0, \quad \beta = 1, \quad \gamma = 0, \quad \delta = 0$$
$$\alpha' = 1, \quad \beta' > 0, \quad \gamma' = 0, \quad \delta' < 0$$
$$f(x) = 0$$

wird

$$g(x) = - \delta'$$
$$h(x) = a^2/2\,D \, \{ \delta' [(x/a)^2 - 1] - 2 \, \delta' \, \beta' \, /a \} \, .$$

4.4 Das Diffusionsmedium ist beidseitig abgeschlossen. Es enthält zu Beginn des Versuchs S in ungleichmässiger Verteilung. Diese Anordnung ist bei GRÜN und MARZETTA[5b]) verwirklicht. Mit

$$\alpha = 0, \quad \beta = 1, \quad \gamma = 0, \quad \delta = 0$$
$$\alpha' = 0, \quad \beta' = 1, \quad \gamma' = 0, \quad \delta' = 0^{*)}$$
$$f(x) = \text{beliebig}$$

wird

$$g(x) = \bar{c} = \frac{1}{a} \int_0^a f(x) \, dx$$
$$h(x) = a^2/6\,D \, \{ \bar{c} - 3 \, \bar{c} \, (x/a)^2 + 6/a^2 \int_0^x \int_0^\eta f(\xi) \, d\xi \, d\eta - 6/a^3 \int_0^a \int_0^x \int_0^\eta f(\xi) \, d\xi \, d\eta \, dx \}.$$

*) In den Beispielen 4.4 und 4.5 verschwinden so viele Koeffizienten, dass die Lösungen von $\mathfrak{G}$ und $\mathfrak{H}$ nicht eindeutig bestimmt sind. Man hat dann die zusätzlichen Bedingungen $\int_0^a g(x) \, dx = \bar{c} \, a$ und $\int_0^a h(x) \, dx = 0$ zu berücksichtigen.

4.5. Wie 4.4, zu Beginn des Versuchs ist S in einer unendlich dünnen Schicht bei $x = 0$ konzentriert. Diese Anordnung ist bei GRÜN und JEANNERET[5a]) verwirklicht. Mit

$$f(x) = \bar{c}\,\delta(x) \quad (\delta\text{-Funktion})$$

wird

$$g(x) = \bar{c}$$

$$h(x) = a^2/6\,D\,\{\bar{c}\,[1 - 3\,(x/a - 1)^2]\} \quad x > 0\,.$$

5. Weitere Definitionen von Induktionszeiten

Um die Induktionszeit auf Grund der Definition (3) zu bestimmen, müssen wir $Y(t) = \int_0^t c(x, \tau)\,d\tau$ für verschiedene Zeiten t kennen. In praxi bestimmt man jedoch anstelle von $Y(t)$ Grössen $X(t)$, die zeitliche Integrale über örtliche Ableitungen oder Integrale von $c(x, t)$ sind und deren experimentelle Ermittlung oft sehr einfach ist. Bevor wir hiefür einige Beispiele geben, haben wir die Postulate (1) und (2) und die Definition (3) zu verallgemeinern. In den folgenden Formeln bedeutet $c^*(x, t)$ die Ableitung, das Integral oder eine ähnliche Transformation von $c(x, t)$ bezüglich des Ortes x. Analoges gilt für $g(x)$ und $h(x)$. Zusammen mit (1) und (2) soll nun gelten

$$\lim_{t\to\infty} c^*(x, t) = g^*(x) \tag{15}$$

und

$$\int_0^\infty [g^*(x) - c^*(x, \tau)]\,d\tau = h^*(x)\,. \tag{16}$$

Dann wird

$$\Theta(x) = h^*(x)/g^*\,(x) \tag{17}$$

und

$$\int_0^t c^*(x, \tau)\,d\tau = g^*(x)\,[t - \Theta(x)] + o(1) \quad (t \to \infty)\,. \tag{18}$$

Aus (18) ergibt sich das Verfahren zur Ermittlung von Θ: Man bestimmt die Grösse $X(t) = \int_0^t c^*(x, \tau)\,d\tau$ (oder ihr proportionale Grössen) für 2 genügend grosse Zeiten t_1 und t_2 und errechnet Θ nach

$$\Theta = t_1 - (t_2 - t_1)\,X_1/(X_2 - X_1)\,. \tag{19}$$

Folgende Induktionszeiten sind bis jetzt in der Literatur beschrieben worden:

5.1. Man ermittelt die gesamte im Diffusionsmedium enthaltene Substanzmenge $M(t)$ oder eine ihr proportionale Grösse als Funktion der Zeit und bildet das zeitliche Integral über $M(t)$. In diesem Fall wird

$$X(t) = \int_0^t \int_0^a c(x, \tau)\,dx\,d\tau\,. \tag{20}$$

In der Arbeit [5f]) wird dies auf Anordnung 4.3 angewandt.

5.2. Man beobachtet das Diffusionsmedium M, in dem eine radioaktiv markierte Substanz S diffundiert, mit einem Zählrohr und registriert die totale seit Beginn des Diffusionsvorganges gezählte Impulszahl oder eine ihr proportionale Grösse. In diesem Falle wird mit einer Gewichtsfunktion $\varphi(x)$

$$X(t) = \int_0^t \int_0^a \varphi(x)\, c(x, \tau)\, dx\, d\tau\,. \tag{21}$$

Diese Definition von $X(t)$ wird in der Arbeit [5a]) auf die Anordnung 4.5, in [5b]) auf 4.4, in [5c]) auf 4.1 und in [5d]) auf 4.2 angewandt.

5.3. Man ermittelt die Gesamtmenge der Substanz S, die seit Versuchsbeginn in das Diffusionsmedium eingetreten ist oder dieses verlassen hat, oder zu diesen proportionale Grössen. Es wird, wenn a die Lage der Grenzfläche, durch welche die Substanz tritt, angibt,

$$X(t) = \int_0 \left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)_{x=a} d\tau\,. \tag{22}$$

Diese Definition von $X(t)$ wird in der ersten Arbeit über die Induktionszeitmethode[1]) und in den daran anschliessenden Arbeiten[2]) und zum Teil auch in [3]) auf die Anordnung 4.1 angewandt.

6. Diffusionsanordnungen allgemeinerer Art

Wir haben in Erfüllung des ersten Teils unseres Programmes einige der in der Literatur beschriebenen Induktionszeitmethoden unter Benützung der Theoreme I und II dargestellt. Bei allen diesen Methoden werden Versuchsanordnungen benützt, denen Diffusionsprobleme vom Typus $\mathfrak{C}$ entsprechen. Es wurde bereits bemerkt, dass einerseits das Theorem I sicher und das Theorem II wahrscheinlich nicht nur für Probleme vom Typus $\mathfrak{C}$, sondern für ganze Klassen von parabolischen Differentialgleichungen gelten, von denen $\mathfrak{C}$ nur eine ganz spezielle darstellt. Andererseits sind auch bereits Induktionszeitmethoden für Diffusionsanordnungen beschrieben, welche allgemeineren Problemen als $\mathfrak{C}$ entsprechen. Wir erwähnen:

6.1. Diffusion in eindimensionalen, geschichteten Diffusionsmedien[3b]).

6.2. Diffusion in Anordnungen von anderer Geometrie [2a–d])[3a]).

6.3. Fälle, in denen die Koeffizienten der Gleichungen nicht konstant sind[4a])[4b]).

6.4. Diffusion mit überlagerter Konvektion[3c])[7]).

Es wäre interessant, auch diese Anordnungen und Experimente in der hier entwickelten Art darzustellen. Vor allem erscheint es aussichtsreich, unsere Technik auf noch andere und verwickeltere Probleme anzuwenden, bei denen man sonst überhaupt nicht zum Ziel kommt.

7. Diskussion

7.1. Induktionszeitmethoden betreffen grundsätzlich den stationären Zustand. Die Vorteile, die dies bietet, wurden in [5b]) geschildert. Natürlich besteht der Nachteil, dass alle Versuche, die aus irgendeinem Grunde *nicht* zu einem stationären Zustand führen, ausgeschlossen sind.

7.2. Gemessen wird stets ein zeitliches Integral. Besonders einfach in der Durchführung sind die Methoden, bei denen die Integration durch die experimentelle Anordnung erfolgt (zum Beispiel bei der Bestimmung der totalen Impulszahl oder der gesamthaft übergetretenen Menge).

7.3. Da Θ als Verhältnis zweier Grössen definiert ist, die beide proportional zu Konzentrationen sind, müssen Konzentrationen nur bis auf einen Proportionalitätsfaktor bekannt sein. Aus dem gleichen Grunde braucht man in vielen Fällen Verteilungskoeffizienten nicht zu kennen.

7.4. Aus jedem Diffusionsversuch wird *eine* Zahl Θ erhalten, dies bietet Vor- und Nachteile.

Wir danken Herrn Prof. A. FRIEDMAN, Evanston, für schriftlich erteilte Auskünfte, Herrn B. MARZETTA, Basel, und Herrn Prof. M. PESHKIN, Argonne, für fördernde Diskussionen. Dem Schweizerischen Nationalfonds danken wir für einen finanziellen Beitrag, die Arbeit gehört zu einem von ihm subventionierten Forschungsprojekt.

Summary

The theory of the so called time-lag-method for measuring diffusion coefficients and thermal conductivities is reconsidered. By making use of two theorems concerning the asymptotic behavior of parabolic differential equations the formulae necessary for the application of some of these methods can be obtained in a particularly straightforward and simple way. Probably several other methods and experiments of this type can be treated in the same way.

Universitäts-Augenklinik Basel
(Vorsteher Prof. F. RINTELEN)
Wissenschaftliches Laboratorium

Literaturzitate

[1]) H. DAYNES, Proc. Roy. Soc. A *97*, 286 (1920).
[2]) a) R. M. BARRER, Trans. Far. Soc. *35*, 628 (1939).
b) R. M. BARRER, Trans. Far. Soc. *36*, 1235 (1940).
c) R. M. BARRER, Philosophical Magazine [7] *28*, 148 (1939).
d) R. M. BARRER, Philosophical Magazine [7] *35*, 882 (1944).
[3]) a) J. C. JAEGER, Trans. Far. Soc. *42*, 615 (1946).
b) J. C. JAEGER, Quart. Appl. Math. *8*, 187 (1950).
c) S. LEVY, Trans. Amer. Soc. Mech. Engrs. *78*, 1627 (1956).
d) H. S. CARSLAW and J. C. JAEGER, Conduction of Heat in Solids, Oxford 1959, S. 402–404.
[4]) a) H. L. FRISCH, J. Phys. Chemistry *61*, 93 (1957).
b) H. L. FRISCH, J. Phys. Chemistry *62*, 401 (1958).
c) H. O. POLLACK and H. L. FRISCH, J. Phys. Chemistry *63*, 1022 (1959).
d) H. L. FRISCH, J. Phys. Chemistry *63*, 1249 (1959).
[5]) a) R. JEANNERET und F. GRÜN, Helv. Chim. Acta *41*, 2156 (1958).
b) F. GRÜN und B. MARZETTA, Helv. Phys. Acta *32*, 339 (1959).
c) P. HAEFELFINGER und F. GRÜN, Helv. Chim. Acta *43*, 529 (1960).
d) B. MARZETTA und F. GRÜN, Helv. Chim. Acta *43*, 1068 (1960).
e) F. GRÜN und B. MARZETTA, Helv. Chim. Acta *44*, 2159 (1961).
f) A. VAN TETS und Hs. H. GÜNTHARD, Helv. Chim. Acta *44*, 1356 (1961).
[6]) A. FRIEDMAN, Acta Mathematica *106*, 1 (1961).
[7]) a) R. C. GOODKNIGHT and I. FATT, J. Phys. Chemistry *65*, 1709 (1961).
b) I. FATT, J. Phys. Chemistry *66*, 760 (1962).