



Abb. 5. Mögliche Geschwindigkeitsverteilungen in einer Laval-Düse bei stationärem Betrieb.

Gl. (14) enthält als charakteristischen Parameter die Größe m , so wie die Homologie-Größen die Größe n enthielten. Gl. (14) bedingt die in Abb. 5 dargestellte Verteilung $y(x)$.

Wir erhalten für die verschiedenen m -Werte die verschiedensten Zusammenhänge $y(x)$. Für $m < m_0$ bleiben wir ganz im Unter- bzw. Überschallgebiet. Für $m = m_0$ findet der Übertritt statt, und bei $m > m_0$ staut sich die Strömung vor dem engsten Querschnitt so sehr, daß Umkehrkanten zustande kommen. Kommen wir dabei aus dem Unterschallgebiet — und so wollen wir ja unsere Düsenströmung verstehen —, so sind es Umkehrkanten mit Expansion, also gehören sie zum Fall 2b, auf den wir die Regularisierung durch die instationären Zeitglieder (9) anwenden müssen. Bei den Homologie-Lösungen ging die Lösung $n = n_0$ durch den Sattelpunkt $P_{2,3}$, hier führt die Strömung $m = m_0$ durch den Sattelpunkt der Abb. 5, der deshalb auch hier $P_{2,3}$ heißen soll. Bei den Homologie-Lösungen mußten wir die Lösungen $n < n_0$ wegen ihrer Umkehrkanten des Typs 2b als reine Homologie-Lösungen völlig verwerfen, hier müssen wir das Gleiche mit den Lösungen $m > m_0$ tun. Bei den Homologie-Lösungen waren die Lösungen $n > n_0$ auszuschließen, weil sie auf eine verkehrte Randbedingung führten, hier tun es die Lösungen $m < m_0$. Sie verbleiben z. B. im Unterschallgebiet und bedingen am Düsenende einen hohen Außendruck. Den wollen wir aber nicht vorgeben, und so verwerfen wir ebenfalls die Lösungen $m < m_0$, und damit bleibt als rein stationäre Lösung, die den Übergang von Unter- zu Überschallgeschwindigkeit vermittelt, die Lösung $m = m_0$ übrig. Bei den Homologie-Lösungen stellt der Punkt $P_{2,3}$ die letztbestimmte $u+a$ -Charakteristik dar, hier begrenzt die durch den Punkt $P_{2,3}$ als $x=\text{const}$ [man beachte (10)] gehende $u-a$ -Charakteristik das Einflußgebiet, das durch die Anfangsbedingungen im Kessel beherrscht wird.

Diese Parallelisierung könnten wir nun auch noch bei der Behandlung der Gl. (9) fortsetzen. Um nicht zu langatmig zu werden, stellen wir an dieser Stelle fest, daß wir bei den folgenden Schlüssen die den Voraussetzungen A, B, C [II, (32), (33), (36)] entsprechenden Voraussetzungen hier ebenfalls zu fordern haben.

Somit fassen wir uns bei der Behandlung der Gl. (9) kurz. Die Zeitableitungen $\partial/\partial t$ ersetzen wir durch die Ableitungen $(\partial/\partial m) \cdot (dm/dt)$, wenn wir m als $m(t)$ auffassen, so wie wir bei den Homologie-Lösungen n als $n(t)$ aufgefaßt haben. Mit den Gl. (11) und (12) folgt aus (9)

$$\kappa \cdot u_t / u^2 - d \ln f / dx = 0 \quad (15)$$

und somit

$$\frac{dm}{dt} = \frac{u^2}{\kappa} \frac{d \ln f}{dx} \cdot \frac{1}{(\partial u / \partial m)_{x=\text{const}}}; \quad (16)$$

u^2/κ ist größer als Null. Ist $m > m_0$, so haben wir es mit dem Fall der Umkehrkanten zu tun. Dort ist an der Nullstelle des Nenners, also an der Stelle $u=a$, $d \ln f / dx$ kleiner als Null. $\partial u / \partial m$ ist im Einflußbereich der Kesselanfangsbedingungen größer als Null. Nur dort dürfen wir es aus der Abb. 5 entnehmen, denn nur dort sind Lösungen mit nachbarschaftlichem m auch wirklich benachbart. Ist $m < m_0$, so bleibt die Lösung unter der Lösung $m = m_0$, muß also den nach der zu II, (32) analogen Voraussetzung A geforderten Nulldurchgang des Nenners von (5)–(7) bei Werten von $d \ln f / dx$, die größer als Null sind, erleben. Es gilt also

$$\frac{u^2}{\kappa} > 0; \quad \frac{\partial u}{\partial m} > 0; \quad \frac{d \ln f}{dx} < 0 \text{ für } m > m_0, \quad > 0 \text{ für } m < m_0. \quad (17)$$

Mit diesen Ungleichungen gehen wir in (16) ein und erhalten

$$dm/dt \leq 0, \text{ falls } m \geq m_0. \quad (18)$$

Also mindestens in diesem durch die zu den Voraussetzungen A, B, C [II, (32), (33), (36)] entsprechenden Voraussetzungen eingeengten Sinne ist die Lösung $m = m_0$ in dem von uns oben erklärten Sinn stabil.

Tatsächlich ist diese Stabilität experimentell gut bestätigt. Die Behandlung des Anlaßvorganges der Laval-Düse bringt keine neuen Erkenntnisse. Sie wurde auch nur angestellt, um die Richtigkeit und im Grunde Einfachheit der hier angewandten Schlußweise zu zeigen.

Der Verfasser dankt Herrn Prof. v. Weizsäcker herzlich für die Anregung zu dieser Arbeit und für wertvolle Hinweise und Diskussionen, die häufig auch auf den Arbeitskreis um Prof. v. Weizsäcker erweitert wurden.

NOTIZEN

Selbstdiffusion in Oxydsystemen

Von R. Lindner

Abt. Kristallkinetik, Institut für Silikatchemie
der Chalmers Technischen Hochschule, Göteborg

(Z. Naturforsch. 10 a, 1027–1028 [1955]; eingeg. am 5. September 1955)

Am hiesigen Institut (Dir.: Prof. J. A. Hedvall) werden mit Unterstützung des Schwedischen Technischen For-

schungsrates Untersuchungen des Mechanismus von Festkörperreaktionen unter Verwendung radioaktiver Indikatorisotope durchgeführt. Die Resultate sind seit 1949, hauptsächlich in schwedischen Zeitschriften, veröffentlicht worden.

Einen Hauptteil der Untersuchungen bildete die Messung der Kationenselbstdiffusion in Oxydsystemen. Eine Zusammenfassung der Meßergebnisse ist vor einiger Zeit in englischer Sprache gegeben worden¹. Die hinzugekommenen

¹ R. Lindner, J. Chem. Phys. 23, 410 [1955].



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

neuen Ergebnisse sind im Rahmen der vollständigen Zusammenstellung in Tab. 1 wiedergegeben. Fast sämtliche Messungen wurden in Luft an Sintertabletten durchgeführt. Obwohl hierbei ein erheblicher Anteil an Grenzflächendiffusion beobachtet wird, möchten wir zumindest die ermittelten Aktivierungsenergien als für Gitterdiffusion charakteristisch ansprechen, da die direkte Ermittlung von Konzentrationsgradienten in allen daraufhin untersuchten Diffusionssystemen keinen Anhalt für dominierende Grenzflächendiffusion (gemäß der Analyse von Fisher²) gab.

Diffusionssystem	$D = D_0 \exp(-Q/RT)$ D_0 (cm ² sec ⁻¹)	Q (kcal mol ⁻¹)
Oxyde		
Ca in CaO	0,4	81
Zn in ZnO (Luft)	1,3	74
Zn in ZnO (Metall- oxydationsschicht)	D ca. 10^{-16} bei 400° C	
Sn in SnO ₂	10 ⁷	126
Pb in α -PbO (Luft)	10 ⁵	66
Pb in α -PbO (auf Pb)	praktisch identisch mit α -PbO (Luft)	
Cr in Cr ₂ O ₃	4·10 ³	100
Fe in Fe ₂ O ₃	4·10 ⁵	112
Silikate (und Titanate)		
Pb in PbSiO ₃	85	59,5
Pb in Pb ₂ SiO ₄	8,2	47
Ca in α -CaSiO ₃	7·10 ⁴	112
(Ca in β -CaSiO ₃)	0,2	(78)
(Ca in Ca ₂ Si ₂ O ₇)	10 ⁻²	(73)
Ca in α -Ca ₂ SiO ₄	2·10 ⁻²	55
Ca in α' -Ca ₂ SiO ₄	3,6·10 ⁻²	65
(Ba in BaSiO ₃)	5·10 ²	(80)
Ba in BaTiO ₃	0,8	89
Spinelle (und Calciumferrit)		
Ca in CaFe ₂ O ₄	30	86
Fe in CaFe ₂ O ₄	0,4	72
Zn in ZnFe ₂ O ₄	8,8·10 ²	86
Fe in ZnFe ₂ O ₄	8,5·10 ²	82
(Zn in ZnAl ₂ O ₄)	2,5·10 ²	(78)
(Zn in ZnCr ₂ O ₄)	60	(85)
(Cr in ZnCr ₂ O ₄)	9	(81)
Ni in NiCr ₂ O ₄	0,85	75
Cr in NiCr ₂ O ₄	0,75	73
(Sn in SnZn ₂ O ₄)	2·10 ⁵	(109)
(Zn in SnZn ₂ O ₄)	37	(76)

Tab. 1. Selbstdiffusion in Oxydsystemen (vorläufige Werte in Klammern).

Außer in bisher veröffentlichten Mitteilungen sind die Einzelheiten der Messungen wie auch die reaktionskinetischen Auswertungen in einer demnächst in den Transactions Chalmers Technical University, Göteborg, erscheinenden zusammenfassenden Arbeit enthalten.

Eine kurze Übersicht unter Betrachtung der Tab. 1 ergibt zunächst folgende Rückschlüsse:

² J. C. Fisher, J. Appl. Phys. **22**, 74 [1951].

³ C. Wagner, J. physik. Chem. (B) **34**, 309 [1936].

1. Gemäß der Annahme von Wagner erscheinen Zinkionen als Träger des Zinkoxydationsprozesses wahrscheinlich auf Grund der Werte für die Selbstdiffusionskonstante von Zink in Zinkoxydationsschichten. Diese Werte sind gegenüber dem freien Oxyd erheblich erhöht und stimmen größenordnungsmäßig mit der Anlaufkonstante überein.

2. Hingegen ist im Falle des Bleioxydes ein derartiger Einfluß nicht festzustellen, bei vergleichbarer Aktivierungsenergie sind die Oxydationskonstanten um mehrere Zehnerpotenzen gegenüber den Diffusionskonstanten für Blei erhöht.

3. Die Wagnersche Annahme³ zeitbestimmender Kationen-diffusion von den Ausgangsstoffen durch die Reaktionsschicht bei der Bildung von Ionenverbindungen höherer Ordnung scheint bei der Bildung von Silikaten im festen Zustand nicht zuzutreffen, da keine ausreichende Beweglichkeit von Si-31 (2,6 Stdn. Halbwertszeit) in Blei- und Calciumsilikaten nachgewiesen werden konnte.

4. Eine teilweise Erklärung der bevorzugten primären Bildung höherbasischer Silikate, auch bei Reaktionen äquimolarer Mengen der Ausgangsoxyde, scheint in der geringeren Aktivierungsenergie für die Selbstdiffusion von Calcium bzw. Blei in den Orthosilikaten verglichen mit den starrereren Strukturen der kieselsäurereichen Silikate zu liegen.

5. Die Aktivierungsenergien für die Selbstdiffusion verschiedener Ionen in den bisher untersuchten Spinellen unterscheiden sich im allgemeinen nicht erheblich voneinander. Sie liegen (außer für die im als „invers“ bezeichneten 4—2-Spinell SnZn₂O₄ mit in Oktaederhöhlräumen befindlichen Zinnionen) im Bereich 72—86 kcal/mol und sind insbesondere — soweit feststellbar — praktisch gleich für die beiden Kationsorten des gleichen Spinells.

6. Dies legt die Annahme der Gültigkeit der Wagnerschen Reaktionshypothese für die Bildung der untersuchten Eisen- und Chromspinelle nahe — wie auch durch anderweitige, in den Originalarbeiten enthaltene Befunde gestützt —; während dies für die Aluminiumspinelle (in denen eine Beweglichkeit von Aluminium mangels geeigneten Indikatorisotops allerdings direkt stets schwer festzustellen ist) nicht der Fall zu sein scheint, wie schon von Jagitsch⁴ für die Bildung des ZnAl₂O₄ angegeben.

7. Die Annahme unbeweglicher Aluminiumionen auf Oktaederplätzen legt die Vermutung nahe, daß eventuell ein gewisser Grad von „Inversion“, d. h. Übergang auf Tetraederplätze, Vorbedingung für die Beweglichkeit sämtlicher Kationenarten sein könnte, was zweckmäßigerweise durch magnetische Messungen und Strukturbestimmungen bei hohen Temperaturen zu untersuchen wäre.

8. Die Erhöhung der Beweglichkeit in 2—3-Spinellen durch einen Überschuß des dreiwertigen Oxydes ist (zunächst nur für die dreiwertigen Ionen) in ZnFe₂O₄ und ZnCr₂O₄ nachgewiesen worden.

⁴ B. Bengtson u. R. Jagitsch, Ark. Kem., Stockholm, **24** A, Nr. 19 [1947].