

Die Herstellung der massenspektrographischen Aufnahmen erfolgte während eines Gastaufenthaltes im Theodor-Kocher-Institut in Bern, wohin die Mitnahme des Apparates dem einen von uns (J. M.) von der Max-Planck-Gesellschaft gestattet worden war. Die Ausmessung und Auswertung der Aufnahmen geschah nach der Rückkehr und nach Aufstellung der beschriebenen Meßinstrumente in unserem Institut. Während des Berner Aufenthaltes wurden die Arbeiten in großzügiger Weise durch die Schweizerische

Kommission für Atomenergie finanziert. Dafür gebührt ihr unser aufrichtiger Dank, den wir auch der Leitung des Theodor-Kocher-Institutes und seinem Präsidenten, Professor von Muralt, für die gewährte Gastfreundschaft zum Ausdruck bringen möchten. Ebenso möchten wir Herrn Professor Clusius von der Universität Zürich für die freundliche Überlassung von schwerem Wasserstoff und Herrn Professor König vom Eidgen. Amt für Maß und Gewicht in Bern für manche wertvolle Unterstützung herzlich danken.

Die Anwendung der phänomenologischen Theorie der irreversiblen Prozesse auf kontinuierliche Systeme im inhomogenen Magnetfeld

VON KARL-JOSEPH HANSZEN*

(Z. Naturforschg. 9a, 323–331 [1954]; eingegangen am 24. November 1953)

Mit Hilfe der phänomenologischen Theorie der irreversiblen Prozesse werden die Sedimentationserscheinungen im inhomogenen Magnetfeld bei konsequenter Behandlung der magnetischen Größen als innere Zustandsvariable untersucht. Insbesondere werden die elektrischen Potentialdifferenzen, die sich durch die Sedimentation der Ionen in Elektrolyten ausbilden, berechnet. Im Gegensatz zu der üblichen Betrachtungsweise werden die entstehenden Potentialgradienten nicht als äußere elektrische Felder eingeführt, sondern gemäß ihrer spontanen inneren Erzeugung behandelt.

Der Grundgedanke der phänomenologischen Theorie der irreversiblen Prozesse besteht darin, jedem Bereich eines Systems, in dem sich irreversible Prozesse abspielen, einen Entropiewert zuzuordnen und damit vorauszusetzen, daß der augenblickliche Zustand des betreffenden Bereichs durch eine endliche Zahl von Zustandsvariablen beschrieben werden kann¹. Die Einführung der Entropie in den Rechengang der phänomenologischen Theorie erfolgt bekanntlich über die Gibbssche Fundamentalgleichung. Im folgenden soll gezeigt werden, wie diese Beziehung anzuwenden ist, wenn neben Druck (bzw. Volumen) und Temperatur magnetische Größen als innere Zustandsvariable vorhanden sind. Insbesondere soll dabei die Einwirkung des inhomogenen Magnetfeldes auf kontinuierliche Systeme erläutert werden. Das angegebene Verfahren kann ohne Schwierigkeiten auf die Behandlung von Systemen mit beliebigen anderen inneren Zustandsvariablen übertragen werden².

Problemstellung

Wir betrachten ein Gefäß, das eine flüssige oder gasförmige Mischung aus N Bestandteilen enthält,

und deren Zusammensetzung in allen Volumelementen gleich sein soll. Bringt man dieses System in ein inhomogenes Magnetfeld, dann beginnt auf Grund der Kraft, die das Feld auf die magnetischen Momente der Bestandteile ausübt, eine Diffusion der Komponenten in das Sedimentationsgleichgewicht. Dieser Vorgang soll mit Hilfe der phänomenologischen Theorie behandelt werden.

Wegen des unterschiedlichen magnetischen Moments der einzelnen Ionenarten und wegen ihrer ungleichen Beweglichkeit ist die Sedimentationsgeschwindigkeit der einzelnen Komponenten verschieden, so daß sich bei Systemen, in denen ein Teil der Bestandteile Ionenarten mit verschiedener elektrischer Ladung sind, im Innern elektrische Potentialdifferenzen ausbilden. Es ist die Aufgabe der vorliegenden Untersuchungen, diese unter dem Einfluß des inhomogenen Magnetfeldes entstehenden Potentialdifferenzen zu berechnen.

Die Magnetisierungsarbeit

Zur Behandlung des umrissenen Problems schließen wir uns bei der Einführung der Magnetisierungs-

* Braunschweig, Am Horstblee 37.

¹ Vgl. R. Haase, *Erg. exakt. Naturwiss.* 26, 73 [1952]. Wir schließen uns in der Darstellung und der Wahl der Bezeichnungen an diese Veröffentlichung an.

² Über die Behandlung elektrochemischer Systeme vgl. auch I. Prigogine, P. Mazur u. R. Defay, *J. Chim. Phys.* 50, 146 [1953].



arbeit den Ausführungen von Becker und Döring an³.

Wird ein Magnetfeld durch permanente Magnete erzeugt, so ist die Arbeit, die beim Einbringen von Materie in dieses Magnetfeld bei quasistatisch-reversibler Führung geleistet wird und als rein mechanische Arbeit auftritt

$$dA_{\text{magn rev}}^* = -\vec{M} d\vec{H}, \quad (1)$$

wenn \vec{M} die Magnetisierung und \vec{H} das tatsächlich am Ort der Materie vorhandene Magnetfeld ist. Man kann diesen Vorgang auch ohne äußere Arbeitsleistung ablaufen lassen. Dies geschieht z. B., wenn der Betrag (1) durch irreversible und nicht-quasistatische Prozesse in innere und kinetische Energie umgesetzt wird. In diesem Fall gilt

$$dA_{\text{magn}}^* = 0. \quad (2)$$

Führt man die Magnetisierung der Materie mit einer Stromspule durch, in der die Materie ruhen soll, dann ist keine mechanische Arbeit im Spiel. Die gesamte Magnetisierungsarbeit wird von den Stromspulen geleistet und beträgt

$$dA_{\text{magn rev}} = \vec{H} d\vec{M}. \quad (3)$$

An diesem Ausdruck ändert sich nichts, wenn die Materie nicht in der Stromspule ruht, sondern in quasistatisch-reversibler Führung in diese hineingezogen wird. Dann tritt nämlich die mechanische Arbeit $-\vec{M} d\vec{H}$ auf, die aber nicht vom System selbst, sondern zusätzlich von den Stromspulen geliefert wird, so daß der Ausdruck für die gesamte äußere Arbeit lautet

$$dA_{\text{magn rev}} = (\vec{H} d\vec{M} + \vec{M} d\vec{H})_{\text{Spule}} - (\vec{M} d\vec{H})_{\text{mech}} = \vec{H} d\vec{M}. \quad (4)$$

Bei irreversibler Führung ist der Anteil $-\vec{M} d\vec{H}$ wiederum nicht als äußere Arbeit zu gewinnen, so daß in diesem Fall gilt

$$dA_{\text{magn}} = (\vec{H} d\vec{M} + \vec{M} d\vec{H})_{\text{Spule}} = d(\vec{M}\vec{H}). \quad (5)$$

Offensichtlich besteht zwischen den Arbeitsbeträgen (1) und (4) bzw. (2) und (5) die Beziehung

$$d(-\vec{M}\vec{H}) = dA_{\text{magn rev}}^* - dA_{\text{magn rev}} = dA_{\text{magn}}^* - dA_{\text{magn}}. \quad (6)$$

³ R. Becker u. W. Döring, Ferromagnetismus, Springer-Verlag, Berlin 1939, 53 ff. Über die Anwendbarkeit dieser Beziehungen bei Verwendung von Elek-

Die Größe $-\vec{M}\vec{H}$ stellt gerade die Wechselwirkungsenergie mit der benutzten Apparatur dar und soll im folgenden zur potentiellen Energie gerechnet werden. Sie wird also bei der Verwendung von permanenten Magneten mitgezählt, bei Verwendung von Stromspulen dagegen nicht, so daß bei Feldern von permanenten Magneten die Beziehung

$$dE_{\text{pot}} = -d(\vec{M}\vec{H}), \quad (7)$$

bei Magnetfeldern von Stromspulen dagegen

$$dE_{\text{pot}}^* = 0 \quad (8)$$

zu fordern ist.

Sedimentation von Mischphasen mit elektrisch neutralen Bestandteilen im inhomogenen Magnetfeld

Wir beschränken uns in der Rechnung zunächst auf den Spezialfall, daß sämtliche N Bestandteile der Mischung elektrisch neutral sein sollen. Unsere Betrachtungen beziehen wir auf einen räumlich zusammenhängenden Bereich des Gesamtsystems, der so abgegrenzt ist, daß er immer genau die Masse ein Gramm enthält und sich mit der Schwerpunktseschwindigkeit

$$\vec{v} = \sum_{j=1}^N y_j \vec{u}_j \quad (9)$$

der eingeschlossenen Masse bewegt. Hier bedeuten y_j die Massenbrüche, \vec{u}_j die Sedimentationsgeschwindigkeiten der einzelnen Bestandteile. In diesem Teilsystem ändert sich die Zusammensetzung fortlaufend, da Masse hinein- und herausdiffundiert. Im thermodynamischen Sinne liegt also ein *offenes* System vor. Wir verfolgen dieses Teilsystem während seiner Bewegung und stellen zunächst seine Energiebilanz auf.

Die Gesamtenergie $\tilde{E} = \sum_{j=1}^N y_j E_j$ setzt sich aus der inneren Energie $\tilde{U} = \sum_{j=1}^N y_j \tilde{U}_j$, der potentiellen Energie $\tilde{E}_{\text{pot}} = \sum_{j=1}^N y_j E_{\text{pot } j}$ und der kinetischen Energie $\tilde{E}_{\text{kin}} = \sum_{j=1}^N y_j E_{\text{kin } j}$ zusammen.

Die zeitliche Änderung der Gesamtenergie schreibt sich also in der Form

tromagneten und Vorhandensein von Ferromagnetika vgl. K.-J. Hanßen, Diss. Münster (Westf.) 1952, 20 f.

$$\frac{d\tilde{E}}{dt} = \frac{d\tilde{U}}{dt} + \frac{d\tilde{E}_{\text{pot}}}{dt} + \frac{d\tilde{E}_{\text{kin}}}{dt}. \quad (10)$$

Sie wird einmal durch die von außen pro Zeiteinheit geleistete Arbeit $d\tilde{A}/dt$ verursacht, zum anderen durch eine Reihe von weiteren Erscheinungen, die in dem Ausdruck $d\tilde{Q}^*/dt$ zusammengefaßt werden sollen⁴.

Es soll also geschrieben werden

$$\frac{d\tilde{U}}{dt} + \frac{d\tilde{E}_{\text{pot}}}{dt} + \frac{d\tilde{E}_{\text{kin}}}{dt} = \frac{d\tilde{A}}{dt} + \frac{d\tilde{Q}^*}{dt}. \quad (11)$$

In dieser Gleichung müssen nun die zeitlichen Änderungen der potentiellen Energie, der kinetischen Energie und der äußeren Arbeit durch nähere Angaben ersetzt werden.

Die weitere Rechnung soll für die Sedimentation in einem permanenten Magnetfeld durchgeführt werden. Die Änderung der potentiellen Energie ergibt sich in diesem Fall nach (7) zu⁵

$$\frac{d\tilde{E}_{\text{pot}}}{dt} = - \frac{d \sum_{j=1}^N (\vec{M}_j y_j \vec{H})}{dt}. \quad (12)$$

Die kinetische Energie hat offenbar die Form

$$\tilde{E}_{\text{kin}} = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^N y_j \vec{u}_j^2. \quad (13)$$

Berücksichtigt man die Definition der Schwerpunktsgeschwindigkeit (9) und vernachlässigt die Glieder, die quadratisch in $(\vec{u}_j - \vec{v})$ sind⁶, so kann näherungsweise geschrieben werden

$$\tilde{E}_{\text{kin}} = \frac{1}{2} v^2. \quad (14)$$

Die zeitliche Änderung dieses Ausdrucks

$$\frac{d\tilde{E}_{\text{kin}}}{dt} = \frac{1}{2} \frac{dv^2}{dt} \quad (15)$$

soll in den weiteren Rechnungen verwendet werden.

Die Sedimentation im inhomogenen Magnetfeld ist ein irreversibler Vorgang. Der Verlust an potentieller Energie kann nicht als äußere Arbeit gewonnen werden. Als solche kommt nur Volumarbeit in Betracht. Diese schreibt sich nach den Gesetzen der Hydrodynamik für unser Teilsystem

$$\frac{d\tilde{A}_v}{dt} = - \frac{1}{\varrho} (p \operatorname{div} \vec{v} + \vec{v} \operatorname{grad} p). \quad (16)$$

Durch Zusammenfassen von (11), (12), (15) und (16)

erhalten wir mit $\frac{d\tilde{Q}^*}{dt} = d\tilde{A} - \frac{1}{\varrho} \operatorname{div} \vec{W}^*$ die Energiebilanz

$$\begin{aligned} \frac{d\tilde{U}}{dt} &= \frac{d \sum_{j=1}^N (\vec{M}_j y_j \vec{H})}{dt} - \frac{1}{2} \frac{dv^2}{dt} \\ &- \frac{1}{\varrho} (p \operatorname{div} \vec{v} + \vec{v} \operatorname{grad} p) - \frac{1}{\varrho} \operatorname{div} \vec{W}^*. \end{aligned} \quad (17)$$

Für die weiteren Betrachtungen muß der Impulsatz herangezogen werden. Er gilt bekanntlich nur für abgeschlossene Systeme. Wendet man ihn auf die feste Masse an, die sich zu Beginn unserer Betrachtungen im fraglichen Teilbereich befand, dann hat er die Gestalt

$$\varrho \frac{d\vec{v}}{dt} = \sum_{j=1}^N \varrho_j (\vec{M}_j \operatorname{grad}) \vec{H} - \operatorname{grad} p. \quad (18)$$

Da im betrachteten Bereich $\operatorname{rot} \vec{H} = 0$ gilt, gewinnt man hieraus

$$\frac{1}{2} \frac{dv^2}{dt} = \sum_{j=1}^N \left(\vec{M}_j y_j \frac{d\vec{H}}{dt} \right) - \frac{\vec{v}}{\varrho} \operatorname{grad} p. \quad (19)$$

Mit Hilfe dieses Ausdrucks kann in (17) die kinetische Energie eliminiert werden⁷. Man gewinnt so

$$\frac{d\tilde{U}}{dt} = \vec{H} \frac{d \sum_{j=1}^N \vec{M}_j y_j}{dt} - \frac{1}{\varrho} (p \operatorname{div} \vec{v} + \operatorname{div} \vec{W}^*). \quad (20)$$

Die Änderung der Entropie wird durch eine gedachte, quasistatisch-reversible infinitesimale Zustandsänderung des betrachteten offenen Bereichs mit Hilfe der Gibbsschen Fundamentalgleichung eingeführt. Auf die Zeiteinheit bezogen, lautet diese

$$\frac{d\tilde{E}_{\text{rev}}}{dt} = T \frac{d\tilde{S}}{dt} + \frac{d\tilde{A}_{\text{rev}}}{dt} + \sum_{j=1}^N \mu_j \frac{dy_j}{dt}. \quad (21)$$

Hier bedeutet T die absolute Temperatur, S die Entropie, $d\tilde{A}_{\text{rev}}$ die bei der infinitesimalen quasistatischen Verrückung geleistete Arbeit und μ_j das chemische Potential. Wegen der geforderten quasistatischen Führung des gedachten Vorgangs tritt

⁴ Für offene Systeme gilt der erste Hauptsatz nicht in der Form $d\tilde{E} = d\tilde{A} + d\tilde{Q}$, wo $d\tilde{Q}$ die zugeführte Wärme ist, vgl. R. Haase, l. c.¹ 89; vgl. auch R. Haase, Z. Naturforschg. 8a, 729 [1953]. In $d\tilde{Q}^*$ sind neben dem Wärmestrom auch andere Glieder enthalten.

⁵ In diesem Ausdruck tritt auch das Glied $\sum \vec{M}_j H dy_j/dt$

auf. Bei der Sedimentation im Gravitationsfeld verschwindet das entsprechende Glied $\sum \psi dy_j/dt$ wegen $\sum dy_j/dt = 0$.

⁶ Vgl. S. R. de Groot, Thermod. of irr. Proc. Amsterdam (1951) 223.

⁷ Die Vernachlässigung (14) erlaubt also die Anwendung des Impulsatzes.

keine Änderung der kinetischen Energie auf. Man gewinnt also unter Beachtung von (10)

$$\frac{d\tilde{U}}{dt} = -\frac{d\tilde{E}_{\text{pot}}}{dt} + T \frac{d\tilde{S}}{dt} + \frac{d\tilde{A}_{\text{rev}}}{dt} + \sum_{j=1}^N \mu_j \frac{dy_j}{dt}. \quad (22)$$

Bei dieser reversiblen Änderung tritt neben der Volumenarbeit nach (1) auch magnetische Arbeit auf. Es ist also zu schreiben⁵

$$\begin{aligned} \frac{d\tilde{A}_{\text{rev}}}{dt} &= \frac{d\tilde{A}_{\text{v rev}}}{dt} + \frac{d\tilde{A}_{\text{magn rev}}}{dt} \\ &= -p \frac{d\tilde{V}}{dt} - \sum_{j=1}^N \vec{M}_j y_j \frac{d\vec{H}}{dt} \\ &= -p \frac{d(1/\varrho)}{dt} - \sum_{j=1}^N \vec{M}_j y_j \frac{d\vec{H}}{dt}, \end{aligned} \quad (23)$$

so daß (22) unter Beachtung von (12) und der Kontinuitätsgleichung für die Dichte die Gestalt

$$\begin{aligned} \frac{d\tilde{U}}{dt} &= \vec{H} \frac{d \sum_{j=1}^N y_j \vec{M}_j}{dt} + T \frac{d\tilde{S}}{dt} \\ &\quad - \frac{p}{\varrho} \text{div } \vec{v} + \sum_{j=1}^N \mu_j \frac{dy_j}{dt} \end{aligned} \quad (24)$$

annimmt.

Die magnetischen Größen gehen als innere Zustandsvariable in die Entropiebeziehungen ein.

Aus der Verknüpfung von (20) und (24) erhält man

$$T \frac{d\tilde{S}}{dt} = -\frac{1}{\varrho} \text{div } \vec{W}^* - \sum_{j=1}^N \mu_j \frac{dy_j}{dt}, \quad (25)$$

und nach einfachen Umformungen unter Beachtung der allgemeinen Kontinuitätsgleichung

$$\begin{aligned} \varrho \frac{d\tilde{S}}{dt} &= -\frac{1}{T} \left(\text{div } \vec{W}^* - \sum_{j=1}^N \mu_j \text{div } \vec{J}_j \right) \\ &= -\text{div} \left(\frac{\vec{W}^* - \sum_{j=1}^N \mu_j \vec{J}_j}{T} \right) + \vartheta \end{aligned} \quad (26)$$

$$\text{wenn} \quad \vec{J}_j = \varrho_j (\vec{u}_j - \vec{v}) \quad (27)$$

die Diffusionsströme bedeuten und die Entropieerzeugung ϑ durch den Ausdruck

$$\vartheta =_{\text{def}} -\frac{\vec{W}^*}{T^2} \text{grad } T - \sum_{j=1}^N \vec{J}_j \text{grad } \frac{\mu_j}{T} \quad (28)$$

gegeben ist.

In diesem Ausdruck kommen die äußeren Kräfte, entgegen der üblichen Darstellungsweise, nicht vor. Es kann später gezeigt werden, daß diese bereits in den μ_j enthalten sind.

Man kann sich unter Verwendung von (4), (5) u. (8) leicht davon überzeugen, daß auch bei der Magnetfelderzeugung durch Stromspulen die Gln. (17) bis (28) trotz der anderen Herkunft der magnetischen Glieder erhalten bleiben. Unsere Ergebnisse sind also unabhängig von der Art der Erzeugung des Magnetfeldes.

Sedimentation von Mischphasen mit elektrisch geladenen Teilchen

Nachdem die Verhältnisse in Systemen mit neutralen Bestandteilen untersucht sind, soll jetzt eine Flüssigkeit- oder Gassäule, in der ein Teil der Komponenten Ionenarten mit verschiedener elektrischer Ladung sind, unter dem Einfluß des inhomogenen Magnetfeldes betrachtet werden. Wie bereits erwähnt, bauen sich wegen der unterschiedlichen Sedimentationsgeschwindigkeiten der einzelnen Ionenarten im Innern des Systems elektrische Potentialdifferenzen $d\varphi$ auf, die einen zusätzlichen Anteil in $d\tilde{U}$, und wegen der durch die Elektrisierung möglichen Wärme-Effekte auch in $d\tilde{Q}^*$, verursachen. — Die auftretende elektrische Potentialdifferenz stellt keine willkürliche Zustandsvariable dar. Ihre Größe ist bei vorgegebener Temperatur, Magnetfeldstärke und vorgegebenem Druck durch die speziellen Eigenschaften des betrachteten Systems im ablaufenden irreversiblen Prozeß bestimmt.

Neben den Kräften des inhomogenen Magnetfeldes treten wegen der Bewegung der elektrischen Ladungen zusätzlich Lorentz-Kräfte

$$\vec{R}_{Lj} = e_j [\vec{u}_j \times \vec{B}] \quad (29)$$

auf. Hier bedeutet e_j die elektrische Ladung pro Masseneinheit und \vec{B} die magnetische Induktion. Diese Kräfte sind sekundärer Natur. Sie treten erst dann in Erscheinung, wenn die Ionenarten durch die Beschleunigung im inhomogenen Magnetfeld die Geschwindigkeiten \vec{u}_j erhalten haben. Wegen der geringen Größe dieser Diffusionsgeschwindigkeiten sollen die Lorentz-Kräfte in den folgenden Rechnungen vernachlässigt werden.

Der Ansatz für die Energiebilanz, und wegen der Vernachlässigung der Lorentz-Kräfte auch der Ansatz für den Impulssatz, gelten für Systeme mit geladenen Bestandteilen genau so wie für solche mit neutralen Bestandteilen. Es muß allerdings darauf geachtet werden, daß in $d\tilde{U}/dt$ und $d\tilde{Q}^*/dt$ die durch

den Aufbau des elektrostatischen Feldes hervorgerufenen Anteile mit enthalten sind.

Die Einführung der zeitlichen Entropieänderung muß wieder über eine quasistatisch-reversible virtuelle Zustandsänderung erfolgen. In einer solchen Variation muß die auftretende elektrische Feldenergie aus einem zusätzlichen reversiblen Arbeitsanteil gewonnen werden. Dieser schreibt sich

$$\frac{d\tilde{A}_{el}}{dt} = \sum_{j=1}^N e_j y_j \frac{d\varphi}{dt}, \quad (30)$$

wo über alle geladenen Bestandteile zu summieren ist. In die Gibbssche Fundamentalgleichung geht die elektrische Potentialdifferenz als unabhängige Variable ein. Wir erhalten also⁸

$$\begin{aligned} \frac{d\tilde{U}}{dt} = & \frac{d \sum_{j=1}^N \vec{M}_j y_j \vec{H}}{dt} + T \frac{d\tilde{S}}{dt} - \frac{p}{\varrho} \operatorname{div} \vec{v} \\ & - \sum_{j=1}^N \vec{M}_j y_j \frac{d\vec{H}}{dt} + \sum_{j=1}^N e_j y_j \frac{d\varphi}{dt} + \sum_{j=1}^N \mu_j' \frac{dy_j}{dt}, \end{aligned} \quad (31)$$

wo μ_j' die zugehörigen chemischen Potentiale bedeuten.

Beachten wir, daß vor Beginn der Sedimentation im betrachteten Teilsystem Elektroneutralität

$$\sum_{j=1}^N e_j y_j = 0 \quad (32)$$

herrschte, und daß diese wegen der außerordentlichen Größe der elektrostatischen Kräfte auch während des Sedimentationsvorgangs im Innern des Systems praktisch erhalten bleibt, dann gelangen wir wieder zu den Beziehungen

$$\varrho \frac{d\tilde{S}}{dt} = - \operatorname{div} \left(\frac{\vec{W}^* - \sum_{j=1}^N \mu_j' \vec{J}_j}{T} \right) + \vartheta \quad (33)$$

und

$$\vartheta = \operatorname{div} \frac{\vec{W}^*}{T^2} \operatorname{grad} T - \sum_{j=1}^N \vec{J}_j \operatorname{grad} \frac{\mu_j'}{T}, \quad (34)$$

die formal mit den entsprechenden Gleichungen für das elektrisch neutrale System übereinstimmen. Es muß später gezeigt werden, daß die elektrischen Größen, die in (34) nicht explizit auftreten, bereits neben den magnetischen Größen in den μ_j' enthalten sind.

⁸ $d\tilde{U}/dt$ und $d\tilde{S}/dt$ enthalten auch hier die elektrostatischen Anteile, μ_j' sind die zu diesem Prozeß zugeordneten chemischen Potentiale.

Allgemeine thermodynamische Beziehungen

Um die letzten Gleichungen auf konkrete Fälle anwenden zu können, muß eine zweckmäßige Wahl der willkürlichen Variablen getroffen werden, die es möglich macht, auf allgemeine thermodynamische Funktionen zurückzugreifen. Ein geeignetes System von solchen Funktionen soll jetzt beschrieben werden.

Die äußere Arbeit sei durch ein vollständiges System von Arbeitskoordinaten

$$dA = K^x dx + K^y dy + \dots + K^z dz \quad (35)$$

ausgedrückt. Wir nennen x, y, \dots, z die Arbeitskoordinaten; K^x, K^y, \dots, K^z die Arbeitskoeffizienten.

Für den Fall, daß alle Arbeitskoordinaten unabhängige Variable sind, gibt es eine Funktion

$$G(T, x, y, \dots, z) = \operatorname{def} E - TS, \quad (36)$$

deren verschwindendes Differential

$$\begin{aligned} dG(T, x, y, \dots, z)_{T, x, y, \dots, z = \text{const}} = & dE - TdS - SdT \\ = & -SdT + K^x dx + K^y dy + \dots + K^z dz \end{aligned} \quad (37)$$

den Gleichgewichtszustand kennzeichnet. Für den Fall, daß nicht die Arbeitskoordinaten, sondern die Arbeitskoeffizienten K^x, K^y, \dots, K^z die unabhängigen Variablen darstellen, gibt die Funktion

$$\begin{aligned} G(T, K^x, K^y, \dots, K^z) \\ = \operatorname{def} E - TS - K^x x - K^y y - \dots - K^z z \end{aligned} \quad (38)$$

über das Gleichgewicht Auskunft.

Für den Fall, daß teils die Arbeitskoordinaten (z. B. y, \dots, z), teils die Arbeitskoeffizienten (z. B. K^x) unabhängige Variable sind, macht die Funktion

$$G(T, K^x, y, \dots, z) = \operatorname{def} E - TS - K^x x \quad (39)$$

in entsprechender Weise über das Gleichgewicht Aussagen.

Die so definierten Funktionen sind die Verallgemeinerungen der Gibbsschen thermodynamischen Potentiale für den Fall mehrerer innerer Zustandsvariabler.

Dem allgemeinen Sprachgebrauch folgend seien Größen, die der Masse proportional sind, „extensive Größen“, und die übrigen „intensive Größen“ genannt. (Sowohl Arbeitskoordinaten wie auch Arbeitskoeffizienten können extensive bzw. intensive Größen sein.) Wählt man als unabhängige Variable

ausschließlich die intensiven Größen, dann ergeben sich für $j \neq i$; $j = 1, \dots, N$ die folgenden Beziehungen:

$$\begin{aligned}\mu_i &= \text{df} \left(\frac{\partial E}{\partial m_i} \right)_{S, x, y, \dots, z, m_j} \\ &= \left(\frac{\partial G(T, x, y, \dots, z)}{\partial m_i} \right)_{T, x, y, \dots, z, m_j} \\ &= \text{df} g_i(T, x, y, \dots, z, y_j),\end{aligned}\quad (40)$$

wenn x, y, \dots, z Intensitätsparameter sind;

$$\begin{aligned}\mu_i &= \text{df} \left(\frac{\partial E}{\partial m_i} \right)_{S, x, y, \dots, z, m_j} \\ &= \left(\frac{\partial G(T, K^x, K^y, \dots, K^z)}{\partial m_i} \right)_{T, K^x, K^y, \dots, K^z, m_j} \\ &= \text{df} g_i(T, K^x, K^y, \dots, K^z, y_j),\end{aligned}\quad (41)$$

wenn K^x, K^y, \dots, K^z Intensitätsparameter sind;

$$\begin{aligned}\mu_i &= \text{df} \left(\frac{\partial E}{\partial m_i} \right)_{S, x, y, \dots, z, m_j} \\ &= \left(\frac{\partial G(T, K^x, y, \dots, z)}{\partial m_i} \right)_{T, K^x, y, \dots, z, m_j} \\ &= \text{df} g_i(T, K^x, y, \dots, z, y_j),\end{aligned}\quad (42)$$

wenn K^x, y, \dots, z Intensitätsparameter sind.

Hierbei sind die g_i nach dem Eulerschen Satz für homogene Funktionen ersten Grades die thermodynamischen Potentiale pro Masseneinheit in der Mischung.

Die chemischen Potentiale sind also identisch mit den partiellen thermodynamischen Potentialen pro Masseneinheit des betreffenden Bestandteils in der Mischung, wenn alle unabhängigen Variablen intensive Größen sind.

Für unsere Beispiele bedeutet das folgendes:

1. Sedimentation ungeladener Teilchen

a) im Feld permanenter Magnete.

In der Gibbsschen Fundamentalgleichung lautet der Ausdruck für die gesamte äußere Arbeit

$$dA_{\text{rev}}^* = -p dV - \vec{M} d\vec{H}. \quad (43)$$

Als unabhängige Variable wählen wir die Intensitätsparameter p und \vec{H} . Dann lautet das zugehörige thermodynamische Potential

$$G(T, p, \vec{H}) = E - TS + pV. \quad (44)$$

Hieraus leitet sich das chemische Potential

$$\mu_i = g_i = E_i - TS_i + pV_i \quad (45)$$

und seine Änderung

$$\begin{aligned}d\mu_i &= \text{grad} \mu_i d\vec{s} = \text{grad} g_i d\vec{s} \\ &= -S_i dT + V_i dp - \vec{M}_i d\vec{H} + \sum_{j=1}^{N-1} \frac{\partial g_i}{\partial y_j} dy_j\end{aligned}\quad (46)$$

ab, die in die Entropie-Bilanzgleichung eingeht. Es ist zu beachten, daß die magnetischen Größen, die in (28) nicht explizit auftraten, in den μ_i enthalten sind.

b) Im Feld von Stromspulen:

In diesem Falle schreibt sich die äußere Arbeit

$$dA_{\text{rev}} = -p dV + \vec{H} d\vec{M}, \quad (47)$$

woraus sich unter Verwendung der unabhängigen Variablen p und \vec{H} das thermodynamische Potential

$$G(T, p, \vec{H}) = E - TS + pV + \vec{H} \vec{M}, \quad (48)$$

das chemische Potential

$$\mu_i = g_i = E_i - TS_i + pV_i + \vec{H} \vec{M}_i \quad (49)$$

und dessen Änderung

$$\begin{aligned}d\mu_i &= \text{grad} \mu_i d\vec{s} = \text{grad} g_i d\vec{s} \\ &= -S_i dT + V_i dp - \vec{M}_i d\vec{H} + \sum_{j=1}^{N-1} \frac{\partial g_i}{\partial y_j} dy_j,\end{aligned}\quad (50)$$

die vollständig mit (46) übereinstimmt, ergibt. Die beiden Fälle brauchen also auch hier nicht gesondert betrachtet zu werden.

2. Sedimentation geladener Teilchen

In die Gibbssche Fundamentalgleichung geht bei Verwendung von permanenten Magneten in diesem Fall die Gesamtarbeit

$$dA_{\text{rev}}^* = -p dV - \vec{M} d\vec{H} + e d\varphi \quad (51)$$

ein. Ganz analog leitet sich hieraus das thermodynamische Potential

$$G'(T, p, \vec{H}, \varphi) = E - TS + pV \quad (52)$$

und das zugehörige chemische Potential

$$\mu_i' = g_i' = E_i - TS_i + pV_i \quad (53)$$

ab. Die Variation des letzten Ausdrucks lautet also

$$\begin{aligned}d\mu_i' &= \text{grad} \mu_i' d\vec{s} = \text{grad} g_i' d\vec{s} \\ &= -S_i dT + V_i dp - \vec{M}_i d\vec{H} + e_i d\varphi + \sum_{j=1}^{N-1} \frac{\partial g_i'}{\partial y_j} dy_j.\end{aligned}\quad (54)$$

Wie erwartet, ist in $\text{grad} \mu_i'$ neben den magnetischen Anteilen auch der in (34) nicht explizit in Erscheinung tretende elektrische Anteil enthalten.

Wegen der Sonderstellung, welche die elektrische Energie bei der Entropieeinführung einnimmt, teilt man diesen Anteil oft in den μ_i' ab und schreibt

$$\mu_i' = \mu_i + e_i \varphi. \quad (55)$$

Man nennt μ_i' das „elektrochemische Potential“.

Die Dissipationsfunktion und die
phänomenologischen Ansätze

Die folgenden Rechnungen beziehen sich auf Mischphasen mit elektrisch geladenen Teilchen. Die willkürlichen Variablen seien T , p und \vec{H} . Mit den Festlegungen des letzten Abschnitts bilden wir aus (34) die Dissipationsfunktion

$$\Phi =_{\text{df}} T\vartheta = -\frac{\vec{W}^* \text{grad } T}{T} - \sum_{j=1}^N T \vec{J}_j \text{grad} \left(\frac{g_j'}{T} \right). \quad (56)$$

Diese Größe ist bekanntlich stets als die Linearform darstellbar

$$\Phi = \sum_i J_i L_i, \quad (57)$$

wenn J_i die Ströme und L_i die Kräfte bedeuten.

Es soll nun ein rechnerisch geeignetes System von Strömen und Kräften bestimmt werden, das mit (57) in Einklang steht. Wir definieren hierzu den Wärmestrom

$$\vec{W} =_{\text{df}} \vec{W}^* - \sum_{j=1}^N h_j' \vec{J}_j, \quad (58)$$

$$\text{wo} \quad h_j' = g_j' + TS_j \quad (59)$$

die zu g_j' gehörige Enthalpie bedeutet. Zwischen beiden Größen besteht die Beziehung

$$T \text{grad} \left(\frac{g_j'}{T} \right) = (\text{grad } g_j')_T - \frac{h_j'}{T} \text{grad } T, \quad (60)$$

so daß (56) unter Berücksichtigung von (58) folgende Gestalt erhält:

$$\begin{aligned} \Phi &= -\vec{W} \frac{\text{grad } T}{T} - \sum_{j=1}^N \vec{J}_j (\text{grad } g_j')_T \\ &= \vec{W} \vec{L}_w + \sum_{j=1}^N \vec{J}_j \vec{L}_j, \end{aligned} \quad (61)$$

wo

$$\vec{L}_j =_{\text{df}} -(\text{grad } g_j')_T; \quad \vec{L}_w =_{\text{df}} -\frac{\text{grad } T}{T}. \quad (62)$$

Damit hat (61) die geforderte Form (57) erhalten.

Beschränkt man sich auf den Spezialfall, daß innerhalb des betrachteten Systems mechanisches Gleichgewicht erreicht ist, daß also der Impulssatz (18) in der Form

$$\sum_{j=1}^N \varrho_j (\vec{M}_j \text{grad}) \vec{H} - \text{grad } p = 0 \quad (63)$$

gilt, dann folgt aus (54) und (62) unter Beachtung der Elektroneutralitätsbedingung (32) und der Gibbs-Duhemenschen Gleichung

$$\sum_{j=1}^N y_j \frac{\partial g_j'}{\partial y_k} = 0 \quad (64)$$

die Beziehung

$$\sum_{j=1}^N \varrho_j \vec{L}_j = 0. \quad (65)$$

Unter Berücksichtigung dieses Ergebnisses kann mit (61) folgende Umformung vorgenommen werden:

$$\begin{aligned} \Phi &= \sum_{j=1}^N \vec{J}_j \vec{L}_j + \vec{W} \vec{L}_w = \sum_{j=1}^N \varrho_j (\vec{u}_j - \vec{v}) \vec{L}_j + \vec{W} \vec{L}_w \\ &= \sum_{j=1}^N \varrho_j \vec{u}_j \vec{L}_j + \vec{W} \vec{L}_w =_{\text{df}} \sum_{j=1}^N \vec{J}_j^* \vec{L}_j + \vec{W} \vec{L}_w. \end{aligned} \quad (66)$$

Unter den bestehenden Voraussetzungen ist also die Dissipationsfunktion gegen Änderungen der Bezugsgeschwindigkeit invariant. Bezieht man die Diffusionsströme nicht auf die Masseneinheit, sondern auf das Mol, d. h.

$$\vec{J}_j^* =_{\text{df}} \frac{\varrho_j}{M_j} \vec{u}_j = c_j \vec{u}_j; \quad \vec{L}_j =_{\text{df}} M_j \vec{L}_j = -(\text{grad } \mu_j)_T, \quad (67)$$

wo M_j das Molekulargewicht bedeutet, dann gewinnt die Dissipationsfunktion die Gestalt

$$\Phi = \sum_{j=1}^N \vec{J}_j^* \vec{L}_j + \vec{W} \vec{L}_w, \quad (68)$$

mit der die weiteren Rechnungen durchgeführt werden sollen.

Das Diffusionspotential unter dem Einfluß
des inhomogenen Magnetfeldes

Die elektrostatischen Kräfte zwischen den geladenen Bestandteilen bewirken eine Angleichung der Schwerpunktschwindigkeiten $\vec{v}^+ = \sum y^+ \vec{u}^+$ und $\vec{v}^- = \sum y^- \vec{u}^-$ der positiv und negativ geladenen Bestandteile, so daß sich die Schwerpunkte der positiven und negativen Ionen im betrachteten Teilsystem schon nach kurzer Zeit mit der gleichen Geschwindigkeit weiterbewegen, die über lange Zeit konstant bleibt. In diesem Zeitraum nimmt auch die sich ausbildende elektrische Potentialdifferenz einen konstanten Wert an, der jetzt für Elektrolytgemische mit endlichen Ionenkonzentrationen berechnet werden soll. Hierbei ist zu berücksichtigen, daß die elektrolytischen Bestandteile nur z.Tl. dissoziiert sind. Setzt man aber voraus, daß die Konzentrations- und Druckgefälle in der Lösung so gering sind, daß bei der Sedimentation keine merklichen Verschiebungen des Dissoziationsgleichgewichts stattfinden, dann können die dissoziierten und undissoziierten Anteile als gesonderte Bestandteile betrachtet werden. Bei Vorhandensein end-

licher Ionenkonzentrationen müssen auch Hydratationserscheinungen in Betracht gezogen werden. Wir wollen deshalb unter dem Begriff Ionen stets die hydratisierten Teilchen verstehen. Dazu sind wir berechtigt, weil nach den obigen Voraussetzungen bei der Sedimentation keine nennenswerten Verschiebungen des Hydratationsgleichgewichts zu erwarten sind. Weiterhin sei vorausgesetzt, daß der Sedimentationsvorgang im betrachteten Zeitpunkt ohne Auftreten von makroskopischen elektrischen Strömen ablaufen soll. Dann dürfen wir für jedes Querschnittselement innerhalb der Flüssigkeit verlangen⁹

$$\sum_{j=1}^l z_j f \vec{J}_j^* = 0 \quad \text{mit } z_j f = e_j. \quad (69)$$

Hier ist über alle geladenen Bestandteile zu summieren, z_j bedeutet die Wertigkeit, f die Faradaysche Zahl. Setzt man in die letzte Gleichung die phänomenologischen Ansätze

$$\begin{aligned} \vec{J}_i^* &= \sum_{k=1}^N \alpha_{ik} \vec{L}_k + \beta_i \vec{L}_w, \\ \vec{W} &= \sum_{i=1}^N \beta_i \vec{L}_i + \gamma \vec{L}_w \end{aligned} \quad (70)$$

ein, dann gewinnt man unter Beachtung von (62)

$$\begin{aligned} \sum_{j=1}^l z_j f \left\{ \sum_{k=1}^N \alpha_{jk} \vec{L}_k + \beta_j \vec{L}_w \right\} \\ = \sum_{j=1}^l z_j f \left\{ \sum_{k=1}^N -\alpha_{jk} (\text{grad } \bar{g}_k')_T + \beta_j \vec{L}_w \right\} = 0, \end{aligned} \quad (71)$$

und nach Umformung unter Beachtung von (54)

$$\begin{aligned} \text{grad } \varphi = \sum_{k=1}^l \frac{t_k}{z_k f} \left(-\bar{V}_k \text{grad } p + \vec{M}_k \text{grad } \vec{H} - \sum_{i=1}^{N-1} \frac{\partial \bar{g}_k'}{\partial x_i} \text{grad } x_i - \frac{Q_k}{T} \text{grad } T \right) \\ + \frac{\sum_{j=1}^l z_j \sum_{k=l+1}^N \alpha_{jk} \left(-\bar{V}_k \text{grad } p + \vec{M}_k \text{grad } \vec{H} - \sum_{i=1}^{N-1} \frac{\partial \bar{g}_k'}{\partial x_i} \text{grad } x_i - \frac{Q_k}{T} \text{grad } T \right)}{f \sum_{j,k=1}^l \alpha_{jk} z_j z_k}, \end{aligned} \quad (77)$$

die einen Ausdruck für das unter dem Einfluß des Magnetfeldes entstandene elektrische Potentialgefälle darstellt.

Über das zweite Glied auf der rechten Seite dieser Gleichung ist mit Hilfe der phänomenologischen Theorie keine weitere Aussage zu gewinnen. Machen

⁹ Sind die Enden der Elektrolytsäule durch einen metallischen Leiter kurzgeschlossen, dann fließt durch die Säule ein resultierender elektrischer Strom. In diesem Falle würde an Stelle von (70) die Bedingung

$$\begin{aligned} \sum_{j=1}^l z_j f \sum_{k=1}^l \alpha_{jk} z_k f \text{grad } \varphi = \\ = \sum_{j=1}^l z_j f \left\{ \sum_{k=1}^N \alpha_{jk} \left(-\bar{V}_k \text{grad } p + \vec{M}_k \text{grad } \vec{H} \right. \right. \\ \left. \left. - \sum_{i=1}^{N-1} \frac{\partial \bar{g}_k'}{\partial x_i} \text{grad } x_i \right) + \beta_j \vec{L}_w \right\}, \end{aligned} \quad (72)$$

wenn x_i die Molenbrüche darstellen.

Da die Lorentz-Kräfte in unseren Ansätzen vernachlässigt wurden, sind die phänomenologischen Koeffizienten α_{jk} vom Magnetfeld unabhängig. Es gelten also die Onsagerschen Reziprozitätsbeziehungen in der Form

$$\alpha_{jk} = \alpha_{kj}. \quad (73)$$

Führt man nun die partielle elektrische Leitfähigkeit

$$\sigma_i = \text{df} \left(\frac{z_i f \vec{J}_i^*}{-\text{grad } \varphi} \right)_{\text{grad } T = \text{grad } p = \text{grad } \vec{H} = \text{grad } x_k = 0} \quad (74)$$

und die Überführungszahl

$$t_i = \text{df} \frac{\sigma_i}{\sum_{i=1}^l \sigma_i} = \frac{z_i \sum_{k=1}^l \alpha_{ik} z_k}{\sum_{i,k=1}^l \alpha_{ik} z_i z_k} \quad (75)$$

ein, dann gewinnt man unter Berücksichtigung der Definition der Überführungswärmen

$$\beta_j = \sum_{k=1}^N \alpha_{jk} Q_k \quad (76)$$

sofort die Gleichung

wir aber die Annahme, daß die Wechselwirkungen zwischen geladenen und ungeladenen Teilchen gegenüber denjenigen zwischen den geladenen Teilchen unter sich zu vernachlässigen sind, so daß zu setzen ist

$$\alpha_{jk} = 0 \quad \text{für alle } j = 1, \dots, l; \quad k = l+1, \dots, N; \quad (78)$$

$\text{div } \sum z_j f \vec{J}_j^* = 0$ treten. Beide Gleichungen fordern, daß der Ladungszustand, der sich eingestellt hat, erhalten bleibt, nicht aber Elektroneutralität!

und beziehen wir uns auf einen Zeitpunkt, in dem die durch die Sedimentation entstehenden Konzentrationsgradienten praktisch noch nicht ins Gewicht fallen, dann kann für (77) näherungsweise geschrieben werden

$$\text{grad } \varphi = \sum_{k=1}^l \frac{t_k}{z_k f} \left(-\bar{V}_k \text{grad } p + \vec{M}_k \text{grad } \vec{H} - \frac{Q_k}{T} \text{grad } T \right). \quad (79)$$

Als Elektrolytbestandteile kommen nur Nichtferromagnetika in Frage. Man kann also schreiben

$$\vec{M}_k = \mu_0 \chi_k \vec{H} \quad (80)$$

wo μ_0 die Induktionskonstante und χ_k die molare Suszeptibilität bedeutet. Außerdem soll in der Lösung hydrostatisches Gleichgewicht vorausgesetzt werden:

$$\text{grad } p = \mu_0 \frac{\kappa_{\text{Lös}}}{2} \text{grad } (H^2); \quad (81)$$

hier bedeutet $\kappa_{\text{Lös}}$ die Suszeptibilität der Lösung. Bezieht man sich speziell auf einen Zustand ohne Temperaturgefälle, dann gewinnt man unter den obigen Voraussetzungen für die Spannungsdifferenz, die sich längs der ganzen Säule aufbaut, den Ausdruck

$$\Delta \varphi = \int \text{grad } \varphi \, d\vec{s} \quad (82)$$

$$= \sum_{k=1}^l \int \left[\frac{t_k}{z_k f} \frac{\mu_0}{2} (\chi_k - \kappa_{\text{Lös}} \bar{V}_k) \text{grad } (H^2) \right] d\vec{s},$$

der mit den von Grinnell und Koenig¹⁰ auf Grund der „quasiversiblen Leitung“ gewonnenen Ergebnissen übereinstimmt. Ganz entsprechend ist die Potentialdifferenz, die bei der Sedimentation im Gravitationsfeld entsteht, zu berechnen.

Läßt man keine äußeren Felder, dafür aber Konzentrationsgradienten in der Lösung zu, dann erhält man den bereits von Haase¹¹ angegebenen Ausdruck

$$\text{grad } \varphi = - \sum_{k=1}^l \frac{t_k}{z_k f} \sum_{i=1}^l \frac{\partial \bar{g}_k'}{\partial x_i} \text{grad } x_i, \quad (83)$$

der das übliche Diffusionspotential darstellt.

Gl. (82) bildet den theoretischen Ausgangspunkt für die Untersuchungen über den Einfluß des inhomogenen Magnetfeldes auf galvanische Ketten, die auf Anregung von Herrn Dozent Dr. van Calker am Physikalischen Institut der Universität Münster durchgeführt wurden¹² und in Kürze veröffentlicht werden sollen.

Herrn Professor Kratzer-Münster, Herrn Professor Meixner und Herrn Dozent Dr. Haase-Aachen habe ich für wertvolle theoretische Hinweise zu danken.

¹⁰ F. O. Koenig, J. phys. Chem. **44**, 101 [1940]. S. W. Grinnell u. F. O. Koenig, J. phys. Chem. **44**, 463 [1940]; **46**, 980 [1942].

¹¹ R. Haase, l. c.¹, Gl. (5, 174).

¹² K.-J. Hanßen, Diss. Münster (Westf.), 1952.

Zur feldtheoretischen Beschreibung des festen Körpers

VON HERMANN KÜMMEL

Aus dem Institut für theoretische Physik der Freien Universität Berlin

(Z. Naturforsch. **9a**, 331–335 [1954]; eingegangen am 21. Dezember 1953)

Es wird die Feynman-Dysonsche Graphenmethode¹ auf die Quantenfeldtheorie des festen Körpers übertragen. Sie wird dann einfach, wenn man einerseits die Elektronen ohne Schallquanten-Wechselwirkung als frei ansieht, andererseits doch die Blochsche Näherung² berücksichtigt. Die zugehörige Bethe-Salpeter-Gleichung³ für die Wechselwirkung zweier Elektronen wird untersucht. Es ergibt sich, daß aus der „Anziehung“ im Impulsraum (s. z. B. Froehlich⁴) nicht auf die Möglichkeit der Existenz von Bindungszuständen geschlossen werden kann, weil die homogene Bethe-Salpeter-Gleichung keine Lösung besitzt.

Die Beschreibung des festen Körpers mit den Methoden der Quantentheorie der Wellenfelder hat sich in letzter Zeit immer mehr durchgesetzt (z. B. Froehlich)⁵. Es liegt daher nahe, zur Vereinfachung der Beschreibung aller Wechselwirkungs-

effekte der Elektronen und Schallquanten die von Feynman und Dyson¹ für die Quantenelektrodynamik und die Mesonentheorien entwickelte Methode der Darstellung durch Graphen zu übertragen. Man muß hier nur dem Umstand Rechnung

¹ R. P. Feynman, Phys. Rev. **76**, 749 [1949]; F. J. Dyson, Phys. Rev. **75**, 1736 [1949].

² Handbuch der Physik, Bd. XXIV, 2 S. 512 ff. Diese Näherung entspricht einer speziellen Annahme über die Eigenfunktion und die Eigenwerte im Gitter, eigentlich also über das Gitterpotential.

³ E. E. Salpeter u. H. A. Bethe, Phys. Rev. **84**, 1232 [1951].

⁴ H. Froehlich, Phys. Rev. **79**, 845 [1950].

⁵ H. Froehlich, Proc. Roy. Soc. A **215**, 291 [1952].