Zeitschrift für Physik, Bd. 144, S. 586—611 (1956)

Aus dem Forschungslaboratorium der Siemens-Schuckertwerke A.G., Erlangen

Einheitliche Dynamik und Thermodynamik des thermischen Plasmas

Von

H. MAECKER und TH. PETERS

(Eingegangen am 4. Januar 1956)

A. SCHLÜTER u. a. haben mit hydrodynamischen Prinzipien eine Plasmadynamik aufgebaut, in der die Thermodynamik des Plasmas noch nicht enthalten ist. Es wird deswegen mit den Prinzipien der Thermodynamik irreversibler Prozesse eine einheitliche Theorie für die Dynamik und Thermodynamik eines thermischen Plasmas abgeleitet. Sie liefert im wesentlichen drei Stromgleichungen, von denen die elektrische und die ambipolare Stromgleichung bis auf die zusätzlichen Thermokräfte mit den SCHLÜTERschen übereinstimmen. Die dritte ist die vollständige Energiestromgleichung, die den Energiestrom auf die Schwerpunktsströmung, auf den elektrischen und ambipolaren Strom und schließlich auf die Wärmeleitung durch bloßen Kontakt ohne Ströme zurückführt.

I. Einleitung

Die Vorgänge, die in einem quasineutralen und lokal im thermischen Gleichgewicht befindlichen Plasma ablaufen, wurden bisher mehr oder weniger als Einzelprozesse behandelt. Eine gewisse Zusammenfassung hat SCHLÜTER in seiner „Dynamik des Plasmas" erzielt, in der er die reversiblen Bewegungsvorgänge und die irreversiblen Diffusionsströme, auch unter der Wirkung äußerer Kräfte zusammengefaßt hat. In dieser Theorie sind aber bewußt die Thermodiffusion und die Energieströme fortgelassen worden. Da nun in der Thermodynamik irreversibler Prozesse eine geschlossene Theorie vorliegt, mit der man alle reversiblen und irreversiblen Vorgänge in einem Fluidum einheitlich behandeln kann, ist es naheliegend, diese Methodik auf ein thermisches Plasma anzuwenden. Es wird sich dann zeigen, daß über die Ergebnisse von SCHLÜTERs Dynamik hinaus auch die nicht behandelten thermodynamischen Vorgänge aus den Berechnungen herauskommen. Die Entwicklung der Thermodynamik irreversibler Prozesse geht auf eine Reihe von Autoren zurück, von denen hier nur einige genannt werden sollen: PRIGOGINE [7], DE GROOT [2], HAASE [3], MEIXNER [5], ONSAGER [6]. Wir werden uns hier an das Buch von DE GROOT halten und in den Ergebnissen eine Form anstreben, die der SCHLÜTERschen [8] Darstellung entspricht.

II. Definitions- und Bilanzgleichungen

Wir denken an eine Mischung verschiedenartiger Teilchen, die sich unter dem Einfluß von Kräften bewegen und Energie transportieren können. Für ein solches Gemisch schreiben wir einige Erhaltungsgleichungen hin, die die Beschreibung instationärer Vorgänge und die Definition stationärer Zustände ermöglichen.

Die Schwerpunktsgeschwindigkeit definieren wir durch die Forderung, daß sich der Gesamtimpuls der Schwerpunktsbewegung aus der Summe der Einzelimpulse zusammensetzt:

$$\varrho \mathfrak{V} = \sum_k \varrho_k \mathfrak{v}_k . \tag{1}$$

Hierin ist ϱ_k die Dichte der k-ten Komponente, $\mathfrak{v}_k$ ihre Geschwindigkeit, $\mathfrak{V}$ die Schwerpunktsgeschwindigkeit und $\varrho = \sum_k \varrho_k$ die Dichte der Mischung. Weiter führen wir die Massenkonzentration

$$c_k = \frac{\varrho_k}{\varrho} \tag{2}$$

ein, so daß

$$\sum_k c_k = 1$$

ist. Eine wichtige Rolle wird der Massenstrom der k-ten Komponente $\mathfrak{J}_k$ relativ zur Schwerpunktsgeschwindigkeit

$$\mathfrak{J}_k = \varrho_k (\mathfrak{v}_k - \mathfrak{V}) \tag{3}$$

spielen, deren Summe definitionsgemäß verschwinden muß:

$$\sum_k \mathfrak{J}_k = 0 . \tag{4}$$

Für ein solches System gelten eine Reihe von Erhaltungsgleichungen:

1. Erhaltung der Masse. Die Dichte einer Komponente kann sich dadurch ändern, daß der absolute Massenstrom dieser Komponente eine Divergenz hat, oder daß Teilchen dieser Art durch chemische Reaktionen gebildet werden

$$\frac{\partial \varrho_k}{\partial t} = -\operatorname{div} \varrho_k \mathfrak{v}_k + \Gamma_k . \tag{5}$$

(Γ_k ist die je Zeit- und Volumeneinheit durch die Reaktion umgesetzte Masse.) Die Summe über alle Komponenten muß zur Kontinuitätsgleichung

$$\frac{\partial \varrho}{\partial t} = -\operatorname{div} \varrho \mathfrak{V} \tag{6}$$

führen, worin die chemische Umwandlung nicht mehr erscheint, weil durch sie keine Masse neu geschaffen wird

$$\sum_k \Gamma_k = 0. \tag{7}$$

Mit Hilfe der substantiellen Differentiation

$$\frac{d}{dt} = \frac{\partial}{\partial t} + \mathfrak{B}\,\mathrm{grad}, \tag{8}$$

in der sich das Zeichen d/dt auf ein bewegtes Substanzelement, das Zeichen $\partial/\partial t$ dagegen auf den festgehaltenen Ort bezieht, lassen sich die Massenerhaltungssätze unter Verwendung der Identität $\mathrm{div}\, u\mathfrak{v} = u\,\mathrm{div}\,\mathfrak{v} + \mathfrak{v}\,\mathrm{grad}\, u$ auch schreiben

$$\frac{d\varrho_k}{dt} = -\varrho_k \,\mathrm{div}\,\mathfrak{B} - \mathrm{div}\,\mathfrak{J}_k + \Gamma_k \tag{9}$$

oder mit

$$\frac{d\varrho_k}{dt} = c_k \frac{d\varrho}{dt} + \varrho \frac{dc_k}{dt} \tag{10}$$

auch

$$\varrho \frac{dc_k}{dt} = -\,\mathrm{div}\,\mathfrak{J}_k + \Gamma_k; \tag{11}$$

schließlich ist

$$\frac{d\varrho}{dt} = -\varrho\,\mathrm{div}\,\mathfrak{B}. \tag{12}$$

2. *Kraftgleichung.* Der Schwerpunkt der Mischung kann nur durch äußere Kräfte $\mathfrak{F}_k$ (pro Gramm gerechnet!) wie Gravitation $\mathfrak{g}$, elektrische Kräfte $e_k/m_k \cdot \mathfrak{E}$, magnetische Kräfte $e_k/m_k c \cdot [\mathfrak{v}_k \mathfrak{H}]$ und andere mehr und durch einen Druckgradienten $-\mathrm{grad}\, p$ (eigentlich Drucktensor, wenn wir die Reibung räumlich benachbarter Schichten berücksichtigen) beschleunigt werden

$$\varrho \frac{d\mathfrak{B}}{dt} = -\,\mathrm{grad}\, p + \sum_k \mathfrak{F}_k \varrho_k. \tag{13}$$

Das ist die Grundgleichung der Hydrodynamik.

3. *Erhaltung der Energie.* Multiplizieren wir die vorige Gleichung mit $\mathfrak{B}$, dann erhalten wir die Gleichung für die Änderung der kinetischen Energie

$$\frac{1}{2} \varrho \frac{d\mathfrak{B}^2}{dt} = -\,\mathfrak{B}\,\mathrm{grad}\, p + \mathfrak{B} \sum_k \mathfrak{F}_k \varrho_k. \tag{14}$$

Hierzu tritt noch die Änderung der Wärmeenergie

$$\varrho \frac{dq}{dt} = \varrho \frac{du}{dt} + \varrho\, p \frac{dv}{dt} = \varrho \frac{du}{dt} + p\,\mathrm{div}\,\mathfrak{B} = -\,\mathrm{div}\,\mathfrak{W} + \sum_k \mathfrak{F}_k \mathfrak{J}_k, \tag{15}$$

wobei das Glied $p\,\mathrm{div}\,\mathfrak{B}$ aus der Erhaltungsgleichung (12) gewonnen wurde. Links steht die Änderung der inneren Energie und der Kompressionsarbeit ($v =$ Volumen pro Gramm), rechts die Divergenz des Wärmestromes $\mathfrak{W}$, der seinerseits sowohl die Wärmeleitung allein ohne Strömung als auch die von den einzelnen Massenströmen transportierte Energie enthält. Der letzte Term rechts ist die von den einzelnen Massenströmen in Reibungswärme verwandelte potentielle Energie. Die zeitliche Änderung der Gesamtenergie pro Volumeneinheit als Summe beider Gleichungen erhält dann den typischen Charakter einer Bilanzgleichung

$$\varrho \frac{d}{dt}\left(\frac{1}{2}\,\mathfrak{V}^2 + u\right) = -\operatorname{div}(p\,\mathfrak{V} + \mathfrak{W}) + \sum_k \mathfrak{F}_k\,\varrho_k\,\mathfrak{v}_k, \tag{16}$$

wonach sich die Gesamtenergie der Volumeneinheit durch die Divergenz eines Energiestromes und durch eine Energiequelle aus potentieller Energie ändert.

4. Entropiebilanz. Wir führen jetzt noch die Entropie ein, mit deren Hilfe wir gewisse Aussagen über die Massen- und Wärmeströme gewinnen werden. Zu diesem Zweck gehen wir von Gl. (15) aus und ersetzen die linke Seite aus dem zweiten Hauptsatz in Form der Gibbsschen Gleichung bezogen auf die Masseneinheit:

$$\frac{dq}{dt} = \frac{du}{dt} + p\,\frac{dv}{dt} = T\,\frac{ds}{dt} + \sum_k \mu_k\,\frac{dc_k}{dt}. \tag{17}$$

Hierin ist s die Entropie und μ_k das chemische Potential der k-ten Komponente pro Gramm. Dann wird mit Gl. (15)

$$\varrho\,T\,\frac{ds}{dt} = -\operatorname{div}\mathfrak{W} + \sum_k \mathfrak{F}_k\,\mathfrak{J}_k - \varrho\sum_k \mu_k\,\frac{dc_k}{dt}, \tag{18}$$

wobei der letzte Term mit Gl. (11) noch in

$$\varrho\sum_k \mu_k\,\frac{dc_k}{dt} = -\sum_k \mu_k\operatorname{div}\mathfrak{J}_k + \sum_k \mu_k\,\Gamma_k \tag{19}$$

aufgespalten werden kann. Nach einfachen Umformungen gelangen wir so zu der Entropiebilanz

$$\left.\begin{aligned} \varrho\,\frac{ds}{dt} = {} & -\operatorname{div}\frac{\mathfrak{W} - \sum_k \mu_k\,\mathfrak{J}_k}{T} + {} \\ & + \frac{-\mathfrak{W}(\operatorname{grad} T)/T + \sum_k \mathfrak{J}_k\left(\mathfrak{F}_k - T\operatorname{grad}\frac{\mu_k}{T}\right) + \sum_k \mu_k\,\Gamma_k}{T}, \end{aligned}\right\} \tag{20}$$

worin das erste Glied die Divergenz eines Entropiestromes $\mathfrak{J}_s$, das zweite eine Entropiequelle σ_s darstellt. Das Glied $\sum_k \mu_k\,\Gamma_k$ enthält die chemische Affinität und ist nur dann von Null verschieden, wenn sich das chemische Gleichgewicht nicht sofort auf die herrschende Temperatur einstellt. Mit diesem Glied kann man daher chemische Relaxationserscheinungen behandeln. Da wir hier an jeder Stelle vollständiges thermisches und daher auch chemisches Gleichgewicht voraussetzen wollen, fällt dieses Glied fort. Die anderen beiden Summanden im Zähler der Entropieerzeugung sind Produkte von den Strömen $\mathfrak{W}$ und $\mathfrak{J}_k$ und im übertragenen Sinne von den „Kräften" $\operatorname{grad} T/T$ und $(\mathfrak{F}_k - T \operatorname{grad} \mu/T)$. Der Ausdruck „Kraft" ist durch die Tatsache gerechtfertigt, daß diese Größen die Ursache für die Ströme sind.

III. Phänomenologische Ansätze

Es fehlt nun noch eine Beziehung zwischen den Strömen und Kräften. Als erste, aber in weiten Bereichen gültige Näherung für die Beziehungen zwischen Strömen und Kräften nimmt man lineare Zusammenhänge zwischen den Strömen und allen Kräften an. Damit schreiben sich die sog. phänomenologischen Ansätze beispielsweise für ein System mit zwei Komponenten:

$$\left.\begin{aligned} \mathfrak{J}_1 &= L_{11}\mathfrak{X}_1 + L_{12}\mathfrak{X}_2 + L_{1u}\mathfrak{X}_u \\ \mathfrak{J}_2 &= L_{21}\mathfrak{X}_1 + L_{22}\mathfrak{X}_2 + L_{2u}\mathfrak{X}_u \\ \mathfrak{W} &= L_{u1}\mathfrak{X}_1 + L_{u2}\mathfrak{X}_2 + L_{uu}\mathfrak{X}_u, \end{aligned}\right\} \tag{21}$$

worin $\mathfrak{X}$ eine Abkürzung für die „Kräfte"

$$\left.\begin{aligned} \mathfrak{X}_1 &= \mathfrak{F}_1 - T \operatorname{grad} \frac{\mu_1}{T} \\ \mathfrak{X}_2 &= \mathfrak{F}_2 - T \operatorname{grad} \frac{\mu_2}{T} \\ \mathfrak{X}_u &= -\frac{1}{T} \operatorname{grad} T \end{aligned}\right\} \tag{22}$$

und die L_{kl} Koeffizienten sind. Daß man sich mit diesen linearen Ansätzen begnügt, hat auf Grund gaskinetischer Rechnungen von ENSKOG [*1*] die Bedingung zur Folge, daß sich innerhalb einer freien Weglänge die Zustandsgrößen nicht wesentlich ändern dürfen. Die gleichen Voraussetzungen mußten aber schon erfüllt sein, als die thermodynamischen Zustandsgrößen eingeführt wurden, weil diese sonst ihren Sinn verlieren.

Über die Koeffizienten können wir nun einige Aussagen machen. Bilden wir in Gl. (21) die Summe der Massenströme $\sum_k \mathfrak{J}_k$, dann muß diese wegen Gl. (4) links und rechts verschwinden. Da aber die $\mathfrak{X}$-Kräfte völlig frei wählbar sind, kann das Verschwinden nur erreicht werden, indem man die Summe der übereinanderstehenden, also zur gleichen $\mathfrak{X}$-Kraft gehörenden L-Koeffizienten Null setzt:

$$\sum_k L_{kl} = 0; \qquad \sum_k L_{ku} = 0. \tag{23}$$

Außerdem gelten die wichtigen, aus der kinetischen Statistik abgeleiteten Reziprozitätssätze von ONSAGER, nach denen die Koeffizientenmatrix symmetrisch ist, also

$$L_{kl} = L_{lk} \quad \text{und} \quad L_{ku} = L_{uk}, \tag{24}$$

vorausgesetzt, daß zusammengehörige Kräfte $\mathfrak{X}_k$ und Ströme $\mathfrak{J}_k$ so gewählt sind, daß ihr durch T geteiltes Produkt eine Entropiequelle darstellt. Das zu erreichen war aber gerade der Sinn der Einführung des zweiten Hauptsatzes mit der Entropie.

Durch Anwendung der ONSAGERschen Reziprozitätssätze erhalten wir für die horizontale Richtung

$$\sum_l L_{kl} = 0 \quad \text{und} \quad \sum_l L_{ul} = 0. \tag{25}$$

Verwenden wir diese Beziehungen, dann schreiben sich die phänomenologischen Ansätze allgemein

$$\left.\begin{aligned} \mathfrak{J}_k &= \sum_{l=1}^{n-1} L_{kl}(\mathfrak{X}_l - \mathfrak{X}_n) + L_{ku}\mathfrak{X}_u & \Big|\; L_{kl} &= L_{lk}, \\ \mathfrak{W} &= \sum_{l=1}^{n-1} L_{ul}(\mathfrak{X}_l - \mathfrak{X}_n) + L_{uu}\mathfrak{X}_u & \Big|\; L_{ku} &= L_{ul}. \end{aligned}\right\} \tag{26}$$

Zur Berechnung der $\mathfrak{X}_l$-Kräfte nach Gl. (22) gehen wir von dem GIBBSschen Potential μ_k der k-ten Komponenten pro Gramm

$$\mu_k = h_k - T s_k = u_k + p v_k - T s_k \tag{27}$$

aus, worin h_k die Enthalpie und v_k das Volumen, das ein Gramm der k-ten Komponente einnehmen würde, wenn es unter dem Gesamtdruck stünde, bedeutet. Also ist

$$v_k = \frac{p_k}{p\varrho_k} \quad \text{und} \quad p v_k = \frac{p_k}{\varrho_k} = \frac{kT}{m_k}. \tag{28}$$

Für die thermodynamischen Zustandsgrößen pro Gramm liefert die statistische Mechanik

$$u_k = \frac{kT^2}{m_k}\frac{\partial}{\partial T}\log Z_k = \frac{kT}{m_k}\left(\frac{3}{2} + \frac{E_i}{kT} + T\frac{\partial}{\partial T}\log Z_k^{(i)}\right), \tag{29}$$

$$\left.\begin{aligned} s_k &= \frac{k}{m_k}\log Z_k + \frac{u_k}{T} \\ &= \frac{k}{m_k}\left\{\frac{5}{2} + \log\left[\frac{(2\pi m_k kT)^{\frac{3}{2}}}{h^3}\frac{kT}{p_k} Z_k^{(i)}\right] + T\frac{\partial}{\partial T}\log Z_k^{(i)}\right\} \end{aligned}\right\} \tag{30}$$

$$h_k = u_k + \frac{kT}{m_k} = \frac{kT}{m_k}\left(\frac{5}{2} + \frac{E_i}{kT} + T\frac{\partial}{\partial T}\log Z_k^{(i)}\right), \tag{31}$$

$$\mu_k = h_k - T s_k = \frac{kT}{m_k}\left\{\frac{E_i}{kT} - \log\left[\frac{(2\pi m_k kT)^{\frac{3}{2}}}{h^3}\frac{kT}{p_k} Z_k^{(i)}\right]\right\}, \tag{32}$$

mit

$$Z_k = \frac{e}{n_k}\frac{(2\pi m_k kT)^{\frac{3}{2}}}{h^3} Z_k^{(i)} e^{-E_i/kT}. \tag{33}$$

Hierin ist k die BOLTZMANNsche Konstante, $Z_k^{(i)}$ die innere Zustandssumme, die sich aus den Rotations-, Oszillations- und Elektronenanregungen ergibt, und E_i die Trennungsarbeit, soweit sie dem fraglichen Teilchen zuzuordnen ist. Der Faktor e/n_k bei der Zustandssumme muß wegen der nicht Unterscheidbarkeit der Teilchen angebracht werden.

Mit diesen Größen kann nun die „Kraft“ $\mathfrak{X}_k$ berechnet werden:

$$\mathfrak{X}_k = \mathfrak{F}_k - T \operatorname{grad} \frac{\mu_k}{T} = \mathfrak{F}_k - \frac{1}{\varrho_k} \operatorname{grad} p_k + \frac{h_k}{T} \operatorname{grad} T. \tag{34}$$

Mit den Bilanzgleichungen und den phänomenologischen Ansätzen (26) in Verbindung mit Gl. (34) sind die Aussagen der Thermodynamik irreversibler Prozesse erschöpft. Sie liefern neben den Erhaltungssätzen die Massenströme der einzelnen Komponenten und den Wärmestrom und führen diese auf gewisse „Kräfte“ und eine bestimmte Anzahl von Koeffizienten zurück, die anderweitig, entweder durch die strenge kinetische Theorie oder durch das Experiment bestimmt werden müssen.

IV. Zweikomponentensystem

Wir wenden jetzt das gefundene Gleichungssystem auf ein Gemisch mit zwei Komponenten, die auch chemisch reagieren dürfen (z. B. $N_2 \rightleftharpoons 2N$), an. Zu diesem Zweck leiten wir noch eine andere Form der $\mathfrak{X}$-Kraft aus Gl. (34) ab. Erweitert man p_k mit p und teilt den grad p_k in zwei Summanden auf, dann läßt sich unter Verwendung des Molenbruchs γ_k für die Kraft $\mathfrak{X}_1$ schreiben:

$$\mathfrak{X}_1 = \mathfrak{F}_1 - T \operatorname{grad} \frac{\mu_1}{T} = \mathfrak{F}_1 - v_1 \operatorname{grad} p - \frac{kT}{\overline{m}} \operatorname{grad} c_1 + \frac{h_1}{T} \operatorname{grad} T, \tag{35}$$

wobei

$$\gamma_1 = \frac{c_1 m_2}{\overline{m}}, \qquad d\gamma_1 = \frac{m_1 m_2}{\overline{m}^2} dc_1 \quad \text{und} \quad \overline{m} = m_1 c_2 + m_2 c_1 \tag{36}$$

und Gl. (28) verwendet wurde.

Setzen wir dies in die Gl. (26) ein, dann erhalten wir

$$\left.\begin{aligned} \mathfrak{J}_1 = -\mathfrak{J}_2 = L_{11}\Big[\mathfrak{F}_1 - \mathfrak{F}_2 - (v_1 - v_2) \operatorname{grad} p - \frac{kT}{\overline{m}\, c_1 c_2} \operatorname{grad} c_1\Big] + \\ + L_{11}(h_1 - h_2) \frac{\operatorname{grad} T}{T} - L_{1u} \frac{\operatorname{grad} T}{T} \end{aligned}\right\} \tag{37}$$

oder mit Gl. (34)

$$\left.\begin{aligned} \mathfrak{J}_1 = -\mathfrak{J}_2 = L_{11}\Big[\mathfrak{F}_1 - \mathfrak{F}_2 - \frac{1}{\varrho_1} \operatorname{grad} p_1 + \frac{1}{\varrho_2} \operatorname{grad} p_2\Big] + \\ + L_{11}(h_1 - h_2) \frac{\operatorname{grad} T}{T} - L_{1u} \frac{\operatorname{grad} T}{T} \end{aligned}\right\} \tag{38}$$

und

$$\left.\begin{aligned} \mathfrak{W} = L_{1u}\Big[\mathfrak{F}_1 - \mathfrak{F}_2 - \frac{1}{\varrho_1} \operatorname{grad} p_1 + \frac{1}{\varrho_2} \operatorname{grad} p_2\Big] + \\ + L_{1u}(h_1 - h_2) \frac{\operatorname{grad} T}{T} - L_{uu} \frac{\operatorname{grad} T}{T}. \end{aligned}\right\} \tag{39}$$

Wenn nun kein Temperaturgradient, wohl aber irgendeine andere Kraft vorliegt, dann fließen nach Gl. (38) Massenströme, aber auch ein Energiestrom $\mathfrak{W}$, da offenbar von jedem Massenstrom verschieden viel Energie transportiert wird. Den Überschuß ordnen wir $\mathfrak{J}_1$ zu, und nennen die von einem Gramm des Massenstromes $\mathfrak{J}_1$ transportierte Überschußenergie die Überführungswärme Q^*, die positiv oder negativ sein kann. $\mathfrak{J}_2$ transportiert dann natürlich keine Energie mehr. Den Wert von Q^* erhalten wir aus dem Quotienten

$$Q^* = \frac{\mathfrak{W}}{\mathfrak{J}_1} = \frac{L_{1u}}{L_{11}}. \tag{40}$$

Diese Überführungswärme ist nicht nur ganz allgemein, auch wenn ein Temperaturgradient einen Thermodiffusionsstrom erzeugt, die vom Massenstrom geförderte Energie, sie macht als Faktor auch den $-\operatorname{grad}\log T$ im letzten Glied von $\mathfrak{J}_1$ zu einer mechanischen Kraft, wie es bereits in dem Glied davor die Enthalpiedifferenz bewirkt hat. Da jeder Massenstrom mindestens seine eigenen Enthalpien mitnimmt, ist $Q^* - (h_1 - h_2)$ ein nur gaskinetisch zu verstehender Energiefaktor, der allein aus dem Temperaturgradienten eine mechanische Kraft macht, wie man an den beiden letzten Termen in (38) erkennt. Für die Massenströme erhalten wir nun zwei gleichwertige Gleichungen

$$\left.\begin{aligned}\mathfrak{J}_1 = -\mathfrak{J}_2 = L_{11}\Big[\mathfrak{F}_1 - \mathfrak{F}_2 - (v_1 - v_2)\operatorname{grad} p - \frac{kT}{\overline{m}\, c_1 c_2}\operatorname{grad} c_1 - \\ - (Q^* - h_1 + h_2)\frac{\operatorname{grad} T}{T}\Big],\end{aligned}\right\} \tag{41}$$

$$\left.\begin{aligned}\mathfrak{J}_1 = -\mathfrak{J}_2 = L_{11}\Big[\mathfrak{F}_1 - \mathfrak{F}_2 - \frac{1}{\varrho_1}\operatorname{grad} p_1 + \frac{1}{\varrho_2}\operatorname{grad} p_2 - \\ - (Q^* - h_1 + h_2)\frac{\operatorname{grad} T}{T}\Big],\end{aligned}\right\} \tag{42}$$

die wir wahlweise benutzen werden.

Für den Wärmestrom findet man

$$\left.\begin{aligned}\mathfrak{W} = L_{1u}\Big[\mathfrak{F}_1 - \mathfrak{F}_2 - (v_1 - v_2)\operatorname{grad} p - \frac{kT}{\overline{m}\, c_1 c_2}\operatorname{grad} c_1\Big] - \\ - \left[L_{uu} - Q^* L_{11}(h_1 - h_2)\right]\frac{\operatorname{grad} T}{T}.\end{aligned}\right\} \tag{43}$$

Ersetzt man hier den ersten Ausdruck rechts aus Gl. (41), dann bekommt man

$$\mathfrak{W} = Q^* \mathfrak{J}_1 - (L_{uu} - L_{11} Q^{*2})\frac{\operatorname{grad} T}{T}, \tag{44}$$

d.h. es wird Energie vom Massenstrom und durch bloßen Wärmekontakt befördert. Legt man an die homogene Mischung zweier Gase nur einen

Temperaturgradienten an, dann fließt nach Gl. (43) zunächst ein Wärmestrom (Diffusionsthermik nach CLUSIUS und WALDMANN [11], [12])

$$\mathfrak{W}_T = -\left[L_{uu} - Q^* L_{11}(h_1 - h_2)\right] \frac{\operatorname{grad} T}{T} = -\varkappa \operatorname{grad} T, \tag{45}$$

der nach Gl. (42) und (44) mit dem Anteil

$$\mathfrak{W}_{TD} = -Q^* L_{11}(Q^* - h_1 + h_2) \frac{\operatorname{grad} T}{T} \tag{46}$$

von den Thermodiffusionsstrom

$$\mathfrak{J}_{TD} = -L_{11}(Q^* - h_1 + h_2) \frac{\operatorname{grad} T}{T} \tag{47}$$

getragen wird. Der Rest, also der Wärmestrom durch Kontakt ohne Massenströmung, ist natürlich mit dem letzten Glied von (44) identisch

$$\mathfrak{W}_{\mathfrak{J}=0} = -(L_{uu} - L_{11} Q^{2*}) \frac{\operatorname{grad} T}{T} = -\varkappa_{\mathfrak{J}=0} \operatorname{grad} T. \tag{48}$$

Dieser Wärmestrom stellt sich nach einiger Zeit dann ein, wenn der Thermodiffusionsstrom sich selbst durch den Aufbau eines Konzentrationsgradienten zum Verschwinden gebracht hat. Die Berechnungen liefern meistens $\varkappa$, während die Messungen im allgemeinen $\varkappa_{\mathfrak{J}=0}$ ergeben. Der Unterschied ist aber meistens klein außer bei leichten Teilchen, insbesondere Elektronen.

Für dieses Zweiersystem bleiben noch die drei Koeffizienten L_{11}, Q^* und $\varkappa_{\mathfrak{J}=0}$ unbestimmt. Um deren Bedeutung noch genauer zu verstehen, vergleichen wir unsere Gleichungen mit dem aus der kinetischen Gastheorie für ein Gemisch zweier Gase ohne äußere Kräfte folgenden (ENSKOG [1], WALDMANN [13], [14]).

$$\mathfrak{J}_1 = -\varrho D \operatorname{grad} c_1 - \alpha \varrho D c_1 c_2 \frac{\operatorname{grad} T}{T}, \tag{49}$$

$$\mathfrak{W} = -\varrho D\left(\frac{\alpha k T}{\overline{m}} + h_1 - h_2\right) \operatorname{grad} c_1 - \varkappa \operatorname{grad} T, \tag{50}$$

oder

$$\mathfrak{W} = \left(\frac{\alpha k T}{\overline{m}} + h_1 - h_2\right) \mathfrak{J}_1 - \varkappa_{\mathfrak{J}=0} \operatorname{grad} T. \tag{51}$$

Hierin ist D der Diffusionskoeffizient der beiden Komponenten ineinander, α der dimensionslose Thermodiffusionsfaktor (oft auch mit $D' T/D$ bezeichnet) und $\varkappa$ die Wärmeleitfähigkeit einschließlich der durch Thermodiffusion bedingten. Der Koeffizientenvergleich mit (41) und (43) ergibt

$$L_{11} \frac{k T}{\overline{m}\, c_1 c_2} = \varrho D \qquad \text{bzw.} \qquad L_{11} = \varrho D \overline{m}\, c_1 c_2 / k T, \tag{52}$$

$$Q^* - (h_1 - h_2) = \frac{\alpha k T}{\overline{m}}. \tag{53}$$

Damit erhalten wir endgültig folgende Gleichungen für die Massen- und Energieströme

$$\left.\begin{aligned}\mathfrak{J}_1 = -\mathfrak{J}_2 = \varrho\frac{D\overline{m}}{kT}c_1c_2\Big[\mathfrak{F}_1 - \mathfrak{F}_2 - (v_1 - v_2)\operatorname{grad} p - \\ - \frac{kT}{\overline{m}\,c_1c_2}\operatorname{grad} c_1 - \frac{\alpha kT}{\overline{m}}\frac{\operatorname{grad} T}{T}\Big],\end{aligned}\right\} \tag{54}$$

$$\left.\begin{aligned}\mathfrak{W} = \varrho D\frac{\overline{m}}{kT}c_1c_2\left(\frac{\alpha kT}{\overline{m}} + h_1 - h_2\right)\times \\ \times\left[\mathfrak{F}_1 - \mathfrak{F}_2 - (v_1 - v_2)\operatorname{grad} p - \frac{kT}{m\,c_1c_2}\operatorname{grad} c_1\right] - \varkappa\operatorname{grad} T\end{aligned}\right\} \tag{55}$$

oder

$$\mathfrak{W} = \left(\frac{\alpha kT}{\overline{m}} + h_1 - h_2\right)\mathfrak{J}_1 - \varkappa_{\mathfrak{J}=0}\operatorname{grad} T. \tag{56}$$

Haben die Arten „1“ und „2“ die gleichen Enthalpien, wie etwa Gase gleichen Atomgewichts, dann ist $h_1 - h_2 = 0$ und es wird von den Diffusionsströmen nur die Überführungswärme $Q^* = \alpha\, kT/\overline{m}$ transportiert. Gegenüber der Ruhewärmeleitung ist dieser Vorgang der Diffusionswärmeleitung im allgemeinen bei schweren Teilchen zu vernachlässigen.

Bemerkenswert ist, daß mit der Bestimmung der Diffusionskonstante auch der Koeffizient L_{11} für alle anderen „Kräfte“ festgelegt ist. Der Thermodiffusionsfaktor α beherrscht sowohl die Thermodiffusion als auch die Diffusionsthermik.

V. Diffusionsströme nach SCHLÜTER (zwei Komponenten)

Um das Verständnis für die angegebene Rechnungsmethodik zu erleichtern, wollen wir an Hand der Kraftgleichungen für die Einzelkomponenten, dem Verfahren von SCHLÜTER folgend, zeigen, daß beide Wege im Rahmen ihrer Gültigkeit zu gleichen Ergebnissen führen. Indem wir uns zunächst auf ein System mit zwei Komponenten beschränken, setzen wir als Kraftgleichungen für beide Komponenten an

$$\varrho_1\frac{d\mathfrak{v}_1}{dt} + n_1n_2\,\varepsilon_{12}(\mathfrak{v}_1 - \mathfrak{v}_2) = \mathfrak{F}_1\varrho_1 - \operatorname{grad} p_1 - \varrho_1 x_1\frac{\operatorname{grad} T}{T}, \tag{57}$$

$$\varrho_2\frac{d\mathfrak{v}_2}{dt} + n_2n_1\,\varepsilon_{21}(\mathfrak{v}_2 - \mathfrak{v}_1) = \mathfrak{F}_2\varrho_2 - \operatorname{grad} p_2 - \varrho_2 x_2\frac{\operatorname{grad} T}{T}. \tag{58}$$

Als antreibende Kraft wirken auf der rechten Seite die äußeren Kräfte, der Partialdruckgradient und die Thermokraft, die wir zunächst mit dem noch zu bestimmenden Koeffizienten x_k, der Dichte und vor allem dem grad log T proportional gesetzt haben. Diesen stehen als hemmende Kräfte die Trägheitskraft und die Reibungskraft gegenüber, wovon die letztere der Geschwindigkeitsdifferenz und der Zahl der Stöße zwischen verschiedenartigen Teilchen in der Zeit- und Volumeneinheit proportional gesetzt ist. Die Stöße gleichartiger Teilchen vermindern nicht den Impuls dieser Teilchensorte. Bis auf die Thermokraft ist die Berechtigung dieses Ansatzes von JOHNSON [4] durch Ableitung aus der BOLTZMANNschen Stoßgleichung nachgewiesen. Bilden wir nun die Summe beider Gleichungen, vernachlässigen aber die Beschleunigung der Diffusionsströme relativ zum Schwerpunkt, so daß wir

$$\varrho_1 \frac{d\mathfrak{v}_1}{dt} + \varrho_2 \frac{d\mathfrak{v}_2}{dt} = \varrho \frac{d\mathfrak{V}}{dt} \tag{59}$$

schreiben dürfen, dann resultiert die Kraftgleichung (13) für den Schwerpunkt; denn die Reibungskräfte wirken nur zwischen den beiden Komponenten und können nicht den Schwerpunkt bewegen. Es muß daher

$$\varepsilon_{12} = \varepsilon_{21} \tag{60}$$

sein. Mit der gleichen Begründung für die Thermokräfte folgt

$$\varrho_1 x_1 = -\varrho_2 x_2 . \tag{61}$$

Um zu den Massenströmen relativ zum Schwerpunkt $\mathfrak{J}_1 = \varrho_1(\mathfrak{v}_1 - \mathfrak{V})$ zu kommen, setzen wir die Definitionsgleichung (1) für $\mathfrak{V}$ hier ein und beweisen damit, daß

$$\mathfrak{J}_1 = \varrho_1(\mathfrak{v}_1 - \mathfrak{V}) = \frac{\varrho_1 \varrho_2}{\varrho}(\mathfrak{v}_1 - \mathfrak{v}_2) \tag{62}$$

ist. Den gleichen Ausdruck erhalten wir aus dem Reibungsglied der Einzelkraftgleichungen, wenn wir jede durch ihr ϱ_k dividieren, voneinander abziehen und nach $(\mathfrak{v}_1 - \mathfrak{v}_2)$ auflösen. Bringen wir noch das Beschleunigungsglied auf die rechte Seite und fügen den Faktor $\varrho_1 \varrho_2/\varrho$ an, dann folgt

$$\left.\begin{aligned} \mathfrak{J}_1 = \left(\frac{\varrho_1 \varrho_2}{\varrho}\right)^2 \frac{1}{n_1 n_2 \varepsilon_{12}} \Big(\mathfrak{J}_1 - \mathfrak{J}_2 - \frac{d\mathfrak{v}_1}{dt} + \frac{d\mathfrak{v}_2}{dt} - \\ - \frac{1}{\varrho_1}\operatorname{grad} p_1 + \frac{1}{\varrho_2}\operatorname{grad} p_2 - x_1 \frac{\operatorname{grad} T}{T} + x_2 \frac{\operatorname{grad} T}{T}\Big). \end{aligned}\right\} \tag{63}$$

Der Vergleich dieser Gleichung mit Gl. (42) zeigt, daß beide übereinstimmen, wenn

$$L_{11} = \left(\frac{\varrho_1 \varrho_2}{\varrho}\right)^2 \frac{1}{n_1 n_2 \varepsilon_{12}} \tag{64}$$

und

$$Q^* - h_1 + h_2 = x_1 - x_2$$

gesetzt wird.

Wegen Gl. (52) und (53) gilt dann ferner

$$\varepsilon_{12} = \frac{kT}{D(n_1 + n_2)} \qquad \text{und} \qquad x_1 - x_2 = \frac{\alpha k T}{\overline{m}}, \tag{65}$$

woraus man formal mit Gl. (61) die Beziehungen

$$x_1 = c_2 \frac{\alpha k T}{\overline{m}} \qquad \text{und} \qquad x_2 = -c_1 \frac{\alpha k T}{\overline{m}} \tag{66}$$

ableiten kann. Die Beschleunigungsglieder treten in Gl. (63) gesondert auf, man hätte sie sich aber auch in die äußeren Kräfte $\mathfrak{F}_k$ hineingezogen denken können.

Damit ist gezeigt, daß die Ansätze von SCHLÜTER mit der Ergänzung durch die Thermokraft zu den gleichen Massenströmen führen wie die Thermodynamik irreversibler Prozesse.

Die drei Koeffizienten ε_{12} (oder D), α und $\varkappa_{\mathfrak{J}=0}$ müssen entweder experimentell bestimmt oder mit den bekannten gaskinetischen Methoden bestimmt werden. Für ε_{12} kann man in guter Näherung die Formel

$$\varepsilon_{12} = \frac{8}{3}\sqrt{\frac{2}{\pi} kT \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}}\, Q_{12} \tag{67}$$

verwenden, die als reine Stoßgröße unabhängig von der Teilchenzahl ist. Der Stoßquerschnitt ist definiert als

$$Q_{12} = (r_1 + r_2)^2 \pi \tag{68}$$

und muß noch mit der SUTHERLAND-Korrektur versehen werden.

Den Thermodiffusionsfaktor α_{12} kann man durch die Formel

$$\alpha_{12} \approx \frac{(m_1 - m_2)(n_1 + n_2)}{2(\varrho_1 + \varrho_2)} \tag{69}$$

beschreiben, die in grober Näherung für starre Kugeln gilt.

Bezüglich des Wärmeleitkoeffizienten $\varkappa_{\mathfrak{J}=0}$ muß auf die Literatur verwiesen werden.

VI. Wärmeleitung eines reagierenden Zweikomponentensystems

Wenn die Partner reagieren können, braucht $\operatorname{div} \mathfrak{J}_1$ auch im stationären Zustand nicht zu verschwinden, sondern kann durch die chemische Erzeugung oder Vernichtung aufgenommen werden

$$\operatorname{div} \mathfrak{J}_1 = \Gamma_1; \quad \operatorname{div} \mathfrak{J}_2 = \Gamma_2. \tag{70}$$

Unter diesen Umständen spielt sich folgendes ab (Beispiel $N_2 \rightleftharpoons 2N$): Wird in einem Molekülgas ein Temperaturgradient aufrecht erhalten, dann steigt mit zunehmender Temperatur auch der Dissoziationsgrad und die relative Massenkonzentration c_1 der leichteren und energiereicheren Komponente. Nach Gl. (54) bildet sich dann gleichzeitig ein (schwacher) Thermodiffusionsstrom und ein (starker) Diffusionsstrom aus, die beide völlig stationär erhalten bleiben, indem Atompaare nach kälteren Gebieten diffundieren und rekombinieren und ebensoviele Moleküle nach heißeren Stellen wandern und dissoziieren. Daher bleibt der Schwerpunkt erhalten, während der Begriff „Teilchenruhesystem" seinen Sinn verliert. Der Gewinn an Atomen $-\operatorname{div} \mathfrak{J}_a$ rekombiniert als

$-\Gamma_a$, die gleiche Masse erscheint bei den Molekülen als $+\Gamma_m$ und verläßt als div $\mathfrak{J}_m$ das betrachtete Volumen in umgekehrter Richtung. Es ist also

$$\Gamma_a + \Gamma_m = 0 \quad \text{und} \quad -\operatorname{div} \mathfrak{J}_a = \operatorname{div} \mathfrak{J}_m, \quad \text{also.} \quad \mathfrak{J}_a = -\mathfrak{J}_m. \tag{71}$$

Mit den Atomen wandert je Gramm die Enthalpie

$$h_a = \frac{5}{2}\frac{kT}{m_a} + u_a + \frac{1}{2}\frac{E_D}{m_a} \tag{72}$$

und mit den Molekülen

$$h_m = \frac{5}{2}\frac{kT}{m_m} + u_m, \tag{73}$$

wobei u_a die Elektronenanregung, u_m die Anregung von Rotation, Oszillation und Elektronensprung enthält und E_D die reine Dissoziationsenergie für ein Molekül bedeutet. Von $\mathfrak{J}_a$ wird daher je Gramm, abgesehen von $\alpha\, kT/\overline{m}$, der Energieüberschuß

$$h_a - h_m = \frac{1}{2m_a}\left(\frac{5}{2}\, kT + E_D\right) + u_a - u_m \tag{74}$$

übertragen, also gerade die zur Umsetzung der Masseneinheit erforderliche Gesamtenergie. Dem Strom $\mathfrak{J}_m$ darf dann natürlich keine Energie mehr zugeordnet werden. Da c_a bei konstantem Druck und chemischem Gleichgewicht nur von der Temperatur abhängt, also

$$\operatorname{grad} c_a = \left(\frac{\partial c_a}{\partial T}\right)_p \operatorname{grad} T \tag{75}$$

ist, erhalten wir für dieses Problem die Gleichungen

$$\mathfrak{J}_a = -\mathfrak{J}_m = -\left(\varrho D \frac{\partial c_a}{\partial T} + \alpha\, \varrho\, D c_a c_m/T\right) \operatorname{grad} T, \tag{76}$$

$$\mathfrak{W} = \left[\frac{1}{2m_a}\left(\frac{5}{2}\, kT + E_D\right) + u_a - u_m + \frac{\alpha k T}{\overline{m}}\right] \mathfrak{J}_a - \varkappa_{\mathfrak{J}=0} \operatorname{grad} T. \tag{77}$$

Führt man in die Wärmestromgleichung (77) den Diffusionsstrom $\mathfrak{J}_a$ aus (76) ein, dann ist der vor grad T stehende Faktor der totale Wärmeleitwert $\tilde{\varkappa}$ für ein reagierendes zweiatomiges Molekülgas

$$\left.\begin{aligned} \mathfrak{W} = -\Big\{&\left(\frac{5}{2}\frac{kT}{m_m} + \frac{E_D}{m_m} + u_a - u_m + \frac{\alpha k T}{\overline{m}}\right) \times \\ &\times \varrho D \left(\frac{\partial c_a}{\partial T} + \alpha\, c_a c_m/T\right) + \varkappa_{\mathfrak{J}=0}\Big\} \operatorname{grad} T = -\tilde{\varkappa} \operatorname{grad} T. \end{aligned}\right\} \tag{78}$$

Das markanteste Glied im Wärmeleitkoeffizienten ist das Produkt $E_D/m_m \times \varrho D\, \partial c_a/\partial T$, das die Diffusion von Reaktionsenergie in einem reagierenden Gas beschreibt. Sein Wert kann die übrigen Glieder größenordnungsmäßig überschreiten. Ein solcher Vorgang spielt z.B. bei Lichtbögen in Molekülgasen eine wichtige Rolle.

VII. Ströme in einem reinen Plasma

Die für ein Zweiersystem gewonnenen Massenstrom- und Energiestromgleichungen können wir auch auf ein reines Plasma, das nur aus Elektronen mit der Masse m_e und der Ladung $-e$ und gleich viel Ionen mit der Masse m_i und der Ladung $+e$ besteht, anwenden. Rekombinationen sind also vorerst nicht zugelassen.

Die elektrische Stromdichte ist wegen $\mathfrak{F}_i = -\mathfrak{F}_e$

$$\left.\begin{aligned} \mathfrak{j} = \mathfrak{j}_i + \mathfrak{j}_e &= e\, n_i\, \mathfrak{v}_i - e\, n_e\, \mathfrak{v}_e = \frac{e}{m_i}\mathfrak{F}_i - \frac{e}{m_e}\mathfrak{F}_e + e(n_i - n_e)\,\mathfrak{V} \\ &= -e\left(\frac{1}{m_i} + \frac{1}{m_e}\right)\mathfrak{F}_e \quad \text{mit} \quad n_i = n_e. \end{aligned}\right\} \tag{79}$$

Dazu gehört die Erhaltungsgleichung, die aus Gl. (9) zu berechnen ist,

$$\frac{\partial \varrho_{el}}{\partial t} = -\operatorname{div}\mathfrak{j}. \tag{80}$$

Aus Gl. (42) folgt

$$\mathfrak{j} = -e\left(\frac{1}{m_i} + \frac{1}{m_e}\right)L_{11}\left[\mathfrak{F}_e - \mathfrak{F}_i - \frac{1}{\varrho_e}\operatorname{grad} p_i - (Q^* - h_e + h_i)\frac{\operatorname{grad} T}{T}\right]. \tag{81}$$

Als äußere Kräfte wählen wir ein elektrisches und magnetisches Feld:

$$\left.\begin{aligned} \mathfrak{F}_e &= -\frac{e}{m_e}\left(\mathfrak{E} + \left[\frac{\mathfrak{v}_e}{c}\,\mathfrak{H}\right]\right) \\ \mathfrak{F}_i &= \frac{e}{m_i}\left(\mathfrak{E} + \left[\frac{\mathfrak{v}_i}{c}\,\mathfrak{H}\right]\right). \end{aligned}\right\} \tag{82}$$

An Stelle der Geschwindigkeiten kann wegen Gl. (79) und (1)

$$\mathfrak{v}_e = \mathfrak{V} - \frac{m_i}{e\,\varrho_L}\,\mathfrak{j}; \qquad \mathfrak{v}_i = \mathfrak{V} + \frac{m_e}{e\,\varrho_L}\,\mathfrak{j} \tag{83}$$

mit

$$\varrho_L = \varrho_e + \varrho_i \tag{84}$$

gesetzt werden, so daß

$$\left.\begin{aligned} \mathfrak{F}_e &= -\frac{e}{m_e}\left(\mathfrak{E} + \left[\frac{\mathfrak{V}}{c}\,\mathfrak{H}\right]\right) - \frac{m_i}{e\,\varrho_L\,c}\,[\mathfrak{j}\,\mathfrak{H}] \\ \mathfrak{F}_i &= \frac{e}{m_i}\left(\mathfrak{E} + \left[\frac{\mathfrak{V}}{c}\,\mathfrak{H}\right]\right) + \frac{m_e}{e\,\varrho_L\,c}\,[\mathfrak{j}\,\mathfrak{H}] \end{aligned}\right\} \tag{85}$$

gilt.

Wegen $n_e = n_i = n_L$ ist $\operatorname{grad} p_e = \operatorname{grad} p_i = \frac{1}{2}\operatorname{grad} p$.

Führt man diese Beziehungen und Gl. (53) in Gl. (81) ein, so folgt

$$\mathfrak{j} = \sigma\left\{\mathfrak{E} + \frac{1}{c}\,[\mathfrak{V}\,\mathfrak{H}] - \frac{1}{e\,n_L}\,\frac{m_i - m_e}{m_i + m_e}\left(\frac{1}{c}[\mathfrak{j}\,\mathfrak{H}] - \frac{1}{2}\operatorname{grad} p\right) + \frac{\alpha\,k}{2\,e}\operatorname{grad} T\right\} \tag{86}$$

mit der Abkürzung

$$\sigma = e^2\left(\frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_i}\right)^2 L_{11}. \tag{87}$$

Vernachlässigt man nun noch m_e gegen m_i, dann resultiert

$$\mathfrak{j} = \sigma\left\{\mathfrak{E} + \frac{1}{c}[\mathfrak{V}\mathfrak{H}] - \frac{1}{e n_L}\left(\frac{1}{c}[\mathfrak{j}\mathfrak{H}] - \frac{1}{2}\operatorname{grad} p\right) + \frac{\alpha k}{2e}\operatorname{grad} T\right\}, \tag{88}$$

eine erweiterte Form des OHMschen Gesetzes. Mit Hilfe der Kraftgleichung

$$\varrho\frac{d\mathfrak{V}}{dt} = \frac{1}{c}[\mathfrak{j}\mathfrak{H}] - \operatorname{grad} p, \tag{89}$$

in der die elektrische Feldstärke wegen der Quasineutralität nicht zum Tragen kommt, kann in der $\mathfrak{j}$-Gleichung

$$\frac{1}{c}[\mathfrak{j}\mathfrak{H}] - \frac{1}{2}\operatorname{grad} p = \varrho\frac{d\mathfrak{V}}{dt} + \frac{1}{2}\operatorname{grad} p \tag{90}$$

gesetzt werden.

Nach Gl. (88) kann also ein Strom erzeugt werden:

1. durch die elektrische Feldstärke, die sich aus der divergenzfreien angelegten $\mathfrak{E}^a$ und der von den (schwachen) Raumladungen gemäß $\operatorname{div}\mathfrak{E} = 4\pi\varrho_{\mathrm{el}}$ herrührenden $\mathfrak{E}^r$ zusammensetzt (im stationären Zustand stellt sich letztere gerade so ein, daß $\operatorname{div}\mathfrak{j} = 0$ ist),
2. durch Induktionsspannungen, wenn sich das Plasma in einem Magnetfeld bewegt;
3. durch die HALL-Spannung,
4. durch einen Druckgradienten und schließlich
5. durch einen Temperaturgradienten.

Die letzten drei Kräfte mit ihren Koeffizienten nennt man eingeprägte Kräfte $\mathfrak{E}^e$, die zwar die Dimension und die Wirkung einer elektrischen Feldstärke haben, aber in ihrem physikalischen Charakter natürlich keine Feldstärke darstellen, wenn sie auch oft von einer solchen kompensiert werden.

Man kann als äußere Kräfte noch zusätzlich die Trägheitskräfte $-d\mathfrak{v}_e/dt$ und $-d\mathfrak{v}_i/dt$ einführen und erschließt damit das Gebiet der Plasmaschwingungen.

Für den Energiestrom im reinen Plasma findet man aus Gl. (56) und (79)

$$\mathfrak{W} = -\left(\frac{\alpha k T}{2m_e} + h_e - h_i\right)\frac{m_e}{e}\mathfrak{j} - \varkappa_{\mathfrak{z}=0}\operatorname{grad} T. \tag{91}$$

Führt man die Enthalpien unter Vernachlässigung der Ionenanregungsenergie ein und bildet die für die Energiegleichung interessierende $\operatorname{div}\mathfrak{W}$ für den Fall eines stationären Stromes $\operatorname{div}\mathfrak{j} = 0$, dann wird

$$\operatorname{div}\mathfrak{W} = -\frac{(\alpha+5)k}{2e}\mathfrak{j}\operatorname{grad} T - \operatorname{div}(\varkappa_{\mathfrak{z}=0}\operatorname{grad} T). \tag{92}$$

Man sieht, daß auch mit dem elektrischen Strom ein Energiestrom verbunden ist, der aber nur dann in der Energiebilanz mitwirkt, wenn in $\mathfrak{j}$-Richtung ein grad T existiert.

Wir benötigen nun noch den Wert für die Koeffizienten σ, α und $\varkappa_{\mathfrak{Z}=0}$, die von SPITZER [9], [10] mit der BOLTZMANNschen Stoßgleichung für das reine Plasma ausgerechnet sind:

$$\left.\begin{aligned}
\sigma &= \frac{2 m_e v_e^3}{e^2 Z \log q}\left(\frac{2}{3\pi}\right)^{\frac{3}{2}} \gamma_E,\\
\alpha &= 3\frac{\gamma_T}{\gamma_E},\\
\varkappa_{\mathfrak{Z}=0} &= \frac{20 m_e^2 k v_e^5}{3 e^4 Z \log q}\left(\frac{2}{3\pi}\right)^{\frac{3}{2}} \delta_T\left(1-\frac{3}{5}\frac{\delta_E\,\gamma_T}{\delta_T\,\gamma_E}\right),\\
v_e^2 &= \frac{3\,kT}{m_e}; \qquad Z=\sum\frac{n_Z Z^2}{n_e}; \qquad q=\frac{kT}{e^2 Z n_e^{\frac{1}{3}}}.
\end{aligned}\right\} \tag{93}$$

Tabelle 1. *Werte für die Transportkoeffizienten*

	$Z=1$	$Z=2$	$Z=4$	$Z=16$	$Z=\infty$
γ_E . . .	0,5816	0,6833	0,7849	0,9225	1,000
γ_T . . .	0,2727	0,4131	0,5714	0,8279	1,000
δ_E . . .	0,4652	0,5787	0,7043	0,8870	1,000
δ_T . . .	0,2252	0,3563	0,5133	0,7907	1,000

Z ist die mittlere Ionenladungszahl. Die Wärmeleitfähigkeit des reinen Plasmas ist wegen der großen Geschwindigkeit der Elektronen sehr groß und überragt die meisten anderen Wärmeleitprozesse. Außerdem ist das WIEDEMANN-FRANZsche Gesetz gültig; man erhält nämlich durch Ausrechnung für $Z=1$

$$\frac{\varkappa_{\mathfrak{Z}=0}}{\sigma} = 2\frac{k^2}{e^2}\,T \tag{94}$$

in Übereinstimmung mit LORENTZ. — Es mag noch darauf hingewiesen werden, daß alle Koeffizienten von der Trägerdichte praktisch unabhängig sind.

VIII. Thermodynamische Gleichungen für ein Plasma mit drei Komponenten

Bisher haben wir nur ein Zweiersystem behandelt und die Theorie auf ein reagierendes Gas und ein reines Plasma angewendet. Da ein großer Teil der Gleichungen schon unter Verwendung des $\sum$-Zeichens geschrieben wurde, fällt es nun nicht schwer, sie formal auf ein Dreiersystem zu erweitern. Hierfür lauten die phänomenologischen Ansätze

$$\left.\begin{aligned}
\mathfrak{J}_1 &= L_{11}\,\mathfrak{X}_1 + L_{12}\,\mathfrak{X}_2 + L_{13}\,\mathfrak{X}_3 + L_{1u}\,\mathfrak{X}_u,\\
\mathfrak{J}_2 &= L_{21}\,\mathfrak{X}_1 + L_{22}\,\mathfrak{X}_2 + L_{23}\,\mathfrak{X}_3 + L_{2u}\,\mathfrak{X}_u,\\
\mathfrak{J}_3 &= L_{31}\,\mathfrak{X}_1 + L_{32}\,\mathfrak{X}_2 + L_{33}\,\mathfrak{X}_3 + L_{3u}\,\mathfrak{X}_u,\\
\mathfrak{W} &= L_{u1}\,\mathfrak{X}_1 + L_{u2}\,\mathfrak{X}_2 + L_{u3}\,\mathfrak{X}_3 + L_{uu}\,\mathfrak{X}_u,\\
\sum_k \mathfrak{J}_k = 0; \quad & \sum_k L_{kl} = 0; \quad L_{kl} = L_{lk}; \quad \sum_l L_{kl} = 0;\\
& \sum_k L_{ku} = 0; \quad L_{ul} = L_{ku}; \quad \sum_l L_{lu} = 0.
\end{aligned}\right\} \tag{95}$$

Ersetzt man jeweils das dritte Glied mittels der Gleichungen

$$\left.\begin{aligned}
L_{k3}\,\mathfrak{X}_3 &= -L_{k1}\,\mathfrak{X}_3 - L_{k2}\,\mathfrak{X}_3\\
L_{u3}\,\mathfrak{X}_3 &= -L_{u1}\,\mathfrak{X}_3 - L_{u2}\,\mathfrak{X}_3,
\end{aligned}\right\} \tag{96}$$

so folgt

$$\left.\begin{aligned}
\mathfrak{J}_1 &= L_{11}(\mathfrak{X}_1 - \mathfrak{X}_3) + L_{12}(\mathfrak{X}_2 - \mathfrak{X}_3) + L_{1u}\,\mathfrak{X}_u,\\
\mathfrak{J}_2 &= L_{12}(\mathfrak{X}_1 - \mathfrak{X}_3) + L_{22}(\mathfrak{X}_2 - \mathfrak{X}_3) + L_{2u}\,\mathfrak{X}_u,\\
\mathfrak{W} &= L_{1u}(\mathfrak{X}_1 - \mathfrak{X}_3) + L_{2u}(\mathfrak{X}_2 - \mathfrak{X}_3) + L_{uu}\,\mathfrak{X}_u,\\
\mathfrak{J}_3 &= -\mathfrak{J}_1 - \mathfrak{J}_2.
\end{aligned}\right\} \tag{97}$$

Denken wir uns nun in einem speziellen Versuch $\mathfrak{X}_u = 0$ gesetzt, dann fließen Diffusionsströme $\mathfrak{J}_k$, von denen jeder die Energie Q_k^* transportiert. Die Summe dieser Energieströme muß unter der gemachten Voraussetzung mit $\mathfrak{W}$ übereinstimmen

$$\left.\begin{aligned}
\mathfrak{J}_1 Q_1^* &= L_{11}\,Q_1^*\,(\mathfrak{X}_1 - \mathfrak{X}_3) + L_{12}\,Q_1^*\,(\mathfrak{X}_2 - \mathfrak{X}_3),\\
\mathfrak{J}_2 Q_2^* &= L_{21}\,Q_2^*\,(\mathfrak{X}_1 - \mathfrak{X}_3) + L_{22}\,Q_2^*\,(\mathfrak{X}_2 - \mathfrak{X}_3),\\
\mathfrak{J}_1 Q_1^* + \mathfrak{J}_2 Q_2^* &= (L_{11}Q_1^* + L_{21}Q_2^*)(\mathfrak{X}_1 - \mathfrak{X}_3) + (L_{12}Q_1^* + L_{22}Q_2^*)(\mathfrak{X}_2 - \mathfrak{X}_3),\\
\mathfrak{W} &= L_{u1}(\mathfrak{X}_1 - \mathfrak{X}_3) + L_{u2}(\mathfrak{X}_2 - \mathfrak{X}_3).
\end{aligned}\right\} \tag{98}$$

Da die $\mathfrak{X}$-Kräfte beliebig wählbar sind, müssen die beiden letzten Gleichungen gliedweise übereinstimmen und die entsprechenden Koeffizienten gleich sein

$$\left.\begin{aligned}
L_{u1} &= L_{1u} = L_{11}Q_1^* + L_{21}Q_2^*\\
L_{u2} &= L_{2u} = L_{12}Q_1^* + L_{22}Q_2^*.
\end{aligned}\right\} \tag{99}$$

Verwenden wir dies in Gl. (97), dann folgt allgemein:

$$\left.\begin{aligned}
\mathfrak{J}_1 &= L_{11}(\mathfrak{X}_1 - \mathfrak{X}_3 + Q_1^*\,\mathfrak{X}_u) + L_{12}(\mathfrak{X}_2 - \mathfrak{X}_3 + Q_2^*\,\mathfrak{X}_u),\\
\mathfrak{J}_2 &= L_{21}(\mathfrak{X}_1 - \mathfrak{X}_3 + Q_1^*\,\mathfrak{X}_u) + L_{22}(\mathfrak{X}_2 - \mathfrak{X}_3 + Q_2^*\,\mathfrak{X}_u),\\
\mathfrak{W} &= Q_1^*\,\mathfrak{J}_1 + Q_2^*\,\mathfrak{J}_2 + (L_{uu} - L_{1u}Q_1^* - L_{2u}\,Q_2^*)\,\mathfrak{X}_u.
\end{aligned}\right\} \tag{100}$$

Das letzte Glied mit $\mathfrak{X}_u$ ist die Kontaktwärmeleitung, wenn also keine Ströme fließen. Q_1^* ist der unter Umständen auch negative Energieüberschuß, der von einem Gramm der Sorte „1" mehr transportiert wird als von einem Gramm der Sorte „3". Entsprechendes gilt für Q_2^*. Wenn wir nun den Index „1" auf die Elektronen, den Index „2" auf die Ionen und den Index „3" auf die Neutralteilchen eines Plasmas beziehen, ist es zweckmäßiger, an Stelle von $\mathfrak{J}_e$ und $\mathfrak{J}_i$ die elektrische Stromdichte bei Quasineutralität

$$\mathfrak{j} = -e\left(\frac{\mathfrak{J}_e}{m_e} - \frac{\mathfrak{J}_i}{m_i}\right) \tag{101}$$

und den Massenstrom der Ladungsträger

$$\mathfrak{J}_L = \mathfrak{J}_e + \mathfrak{J}_i = -\mathfrak{J}_0 \tag{102}$$

einzuführen. Mit den Abkürzungen

$$\left.\begin{aligned} L_{e\mathfrak{j}} &= -e\left(\frac{L_{11}}{m_e} - \frac{L_{21}}{m_i}\right); \quad L_{i\mathfrak{j}} = -e\left(\frac{L_{12}}{m_e} - \frac{L_{22}}{m_i}\right),\\ L_{e\mathfrak{J}} &= L_{11} + L_{21}; \quad L_{i\mathfrak{J}} = L_{12} + L_{22}; \quad L_{12} = L_{21} \end{aligned}\right\} \tag{103}$$

ist dann:

$$\left.\begin{aligned} \mathfrak{j} &= L_{e\mathfrak{j}}(\mathfrak{X}_e - \mathfrak{X}_0 + Q_e^*\,\mathfrak{X}_u) + L_{i\mathfrak{j}}(\mathfrak{X}_i - \mathfrak{X}_0 + Q_i^*\,\mathfrak{X}_u),\\ \mathfrak{J}_L &= L_{e\mathfrak{J}}(\mathfrak{X}_e - \mathfrak{X}_0 + Q_e^*\,\mathfrak{X}_u) + L_{i\mathfrak{J}}(\mathfrak{X}_i - \mathfrak{X}_0 + Q_i^*\,\mathfrak{X}_u),\\ \mathfrak{W} &= (Q_i^* - Q_e^*)\,\frac{m_e}{e}\,\mathfrak{j} + (m_e Q_e^* + m_i Q_i^*)\,\frac{1}{m_0}\,\mathfrak{J}_L + \varkappa_{\mathfrak{J}=0}\,T\,\mathfrak{X}_u. \end{aligned}\right\} \tag{104}$$

Für die $\mathfrak{X}$-Kräfte schreiben wir wieder

$$\mathfrak{X}_k = \mathfrak{F}_k - T\,\mathrm{grad}\,\frac{\mu_k}{T}; \quad \mathfrak{X}_u = -\frac{1}{T}\,\mathrm{grad}\,T \tag{105}$$

und wählen als äußere Kräfte elektrische und magnetische Felder und die Gravitation:

$$\left.\begin{aligned} \mathfrak{F}_e &= -\frac{e}{m_e}\left(\mathfrak{E} + \left[\frac{\mathfrak{v}_e}{c}\,\mathfrak{H}\right]\right) + \mathfrak{g} - \frac{d\mathfrak{v}_e}{dt},\\ \mathfrak{F}_i &= \frac{e}{m_i}\left(\mathfrak{E} + \left[\frac{\mathfrak{v}_i}{c}\,\mathfrak{H}\right]\right) + \mathfrak{g} - \frac{d\mathfrak{v}_i}{dt},\\ \mathfrak{F}_0 &= \mathfrak{g} - \frac{d\mathfrak{v}_0}{dt}. \end{aligned}\right\} \tag{106}$$

Mit den $\mathfrak{X}$-Kräften erscheint in der $\mathfrak{j}$-Gleichung (104) die Summe

$$\left.\begin{aligned} &-L_{e\mathfrak{j}}\left(\frac{e}{m_e}\,\mathfrak{E} + \frac{e}{m_e}\left[\frac{\mathfrak{v}_e}{c}\,\mathfrak{H}\right]\right) + L_{i\mathfrak{j}}\left(\frac{e}{m_i}\,\mathfrak{E} + \frac{e}{m_i}\left[\frac{\mathfrak{v}_i}{c}\,\mathfrak{H}\right]\right)\\ &= e\left(\frac{L_{i\mathfrak{j}}}{m_i} - \frac{L_{e\mathfrak{j}}}{m_e}\right)\mathfrak{E} + \frac{e}{c}\left(\frac{L_{i\mathfrak{j}}}{m_i}\,[\mathfrak{v}_i\,\mathfrak{H}] - \frac{L_{e\mathfrak{j}}}{m_e}\right)[\mathfrak{v}_e\,\mathfrak{H}]\\ &= c\left(\frac{L_{i\mathfrak{j}}}{m_i} - \frac{L_{e\mathfrak{j}}}{m_e}\right)\left(\mathfrak{E} + \frac{1}{c}\,[\mathfrak{v}_L\,\mathfrak{H}] + \frac{1}{c\,\varrho_L}\left(L_{i\mathfrak{j}}\,\frac{m_e}{m_i} + L_{e\mathfrak{j}}\,\frac{m_i}{m_e}\right)[\mathfrak{j}\,\mathfrak{H}],\right. \end{aligned}\right\} \tag{107}$$

die mit den Definitionsgleichungen

$$\left.\begin{aligned} &\varrho_e + \varrho_i = \varrho_L; \quad \varrho_L \mathfrak{v}_L = \varrho_e \mathfrak{v}_e + \varrho_i \mathfrak{v}_i; \quad \mathfrak{j} = e\, n_L (\mathfrak{v}_i - \mathfrak{v}_e); \\ &n_e = n_i = n_L; \quad \mathfrak{v}_i = \mathfrak{v}_L + \frac{m_e}{e} \frac{\mathfrak{j}}{\varrho_L}; \quad \mathfrak{v}_e = \mathfrak{v}_L - \frac{m_i}{e} \frac{\mathfrak{j}}{\varrho_L} \end{aligned}\right\} \tag{108}$$

umgeformt wurde.

Die Gravitationskräfte $\mathfrak{g}$ heben sich in jeder Kraftdifferenz auf, werden aber später als Ursache für den Druckgradienten wiederkommen.

Die auftretende Summe der Trägheitsglieder

$$-L_{e\mathfrak{j}} \frac{d\mathfrak{v}_e}{dt} - L_{i\mathfrak{j}} \frac{d\mathfrak{v}_i}{dt} + (L_{e\mathfrak{j}} + L_{i\mathfrak{j}}) \frac{d\mathfrak{v}_0}{dt} \tag{109}$$

geht unter Verwendung von Gl. (1) und (108) über in

$$(L_{e\mathfrak{j}} + L_{i\mathfrak{j}}) \frac{\varrho}{\varrho_0} \frac{d}{dt} (\mathfrak{V} - \mathfrak{v}_L) - e\left(\frac{L_{i\mathfrak{j}}}{m_i} - \frac{L_{e\mathfrak{j}}}{m_e}\right) \frac{m_e m_i}{e^2} \frac{d(\mathfrak{j}/\varrho_L)}{dt}, \tag{110}$$

wobei die Dichten ϱ_k lokal konstant gehalten werden:

$$\varrho_L \frac{d\mathfrak{v}_L}{dt} \approx \varrho_i \frac{d\mathfrak{v}_i}{dt} + \varrho_e \frac{d\mathfrak{v}_e}{dt}; \qquad \varrho \frac{d\mathfrak{V}}{dt} \approx \varrho_0 \frac{d\mathfrak{v}_0}{dt} + \varrho_L \frac{d\mathfrak{v}_L}{dt}. \tag{111}$$

Für den Term $T \operatorname{grad}(\mu_k/T)$ der $\mathfrak{X}_k$-Kräfte verwenden wir Gl. (34).

Die Druckglieder

$$-L_{e\mathfrak{j}} \frac{1}{\varrho_e} \operatorname{grad} p_e - L_{i\mathfrak{j}} \frac{1}{\varrho_i} \operatorname{grad} p_i + (L_{e\mathfrak{j}} + L_{i\mathfrak{j}}) \frac{1}{\varrho_0} \operatorname{grad} p_0 \tag{112}$$

fassen wir mit Hilfe von

$$p_L = p_i + p_e \qquad \text{und} \qquad p = p_0 + p_L \tag{113}$$

zusammen zu

$$-\left(\frac{L_{e\mathfrak{j}}}{2\varrho_e} + \frac{L_{i\mathfrak{j}}}{2\varrho_i} + \frac{L_{e\mathfrak{j}} + L_{i\mathfrak{j}}}{\varrho_0}\right) \operatorname{grad} p_L + (L_{e\mathfrak{j}} + L_{i\mathfrak{j}}) \frac{1}{\varrho_0} \operatorname{grad} p. \tag{114}$$

Da der Druckgradient und die Schwerpunktsbeschleunigung eine Folge der äußeren Kräfte sind, können wir schreiben

$$(L_{e\mathfrak{j}} + L_{i\mathfrak{j}}) \frac{1}{\varrho_0} \left(\varrho \frac{d\mathfrak{V}}{dt} + \operatorname{grad} p\right) = (L_{e\mathfrak{j}} + L_{i\mathfrak{j}}) \frac{1}{\varrho_0} \left(\frac{1}{c} [\mathfrak{j}\mathfrak{H}] + \varrho\, \mathfrak{g}\right). \tag{115}$$

Alle Temperaturglieder ergeben schließlich

$$[L_{e\mathfrak{j}} (Q_e^* - h_e + h_0) + (L_{i\mathfrak{j}} (Q_i^* - h_i + h_0)] \frac{\operatorname{grad} T}{T}. \tag{116}$$

Damit wird die Stromdichte

$$\left.\begin{aligned} \mathfrak{j} = e\left(\frac{L_{i\mathfrak{j}}}{m_i} - \frac{L_{e\mathfrak{j}}}{m_e}\right)\left[\mathfrak{E} + \frac{1}{c}[\mathfrak{v}_L \mathfrak{H}] - \frac{m_e m_i}{e^2} \frac{d}{dt}\left(\frac{\mathfrak{j}}{\varrho_L}\right)\right] + \\ + \left[\left(L_{i\mathfrak{j}} \frac{m_e}{m_i} + L_{e\mathfrak{j}} \frac{m_i}{m_e}\right) \frac{1}{\varrho_L} + (L_{i\mathfrak{j}} + L_{e\mathfrak{j}}) \frac{1}{\varrho_0}\right] \frac{1}{c} [\mathfrak{j}\mathfrak{H}] - \\ - (L_{i\mathfrak{j}} + L_{e\mathfrak{j}}) \frac{\varrho}{\varrho_0} \left(\frac{d\mathfrak{v}_L}{dt} - \mathfrak{g}\right) - \left(\frac{L_{i\mathfrak{j}}}{2\varrho_i} + \frac{L_{e i}}{2\varrho_e} + \frac{L_{i\mathfrak{j}} + L_{e\mathfrak{j}}}{\varrho_0}\right) \operatorname{grad} p_L - \\ - [L_{e\mathfrak{j}} (Q_e^* - h_e + h_0) + L_{i\mathfrak{j}} (Q_i^* - h_i + h_0)] \frac{\operatorname{grad} T}{T} \end{aligned}\right\} \tag{117}$$

Die Gleichung für $\mathfrak{J}_L$ hat gemäß Gl. (104) ganz dieselbe Form wie die $\mathfrak{j}$-Gleichung (117), nur ist der Index $\mathfrak{j}$ an den L-Koeffizienten durch den Index $\mathfrak{J}$ zu ersetzen. Sie wird aber handlicher, wenn man das erste Glied mit der Feldstärke usw. mit Hilfe der $\mathfrak{j}$-Gleichung eliminiert, so daß man dann leicht den $\mathfrak{J}_L$-Strom, soweit er durch die elektrische Stromdichte $\mathfrak{j}$ hervorgerufen ist, für sich betrachten kann. Wir lösen also Gl. (117) nach $\left[\mathfrak{E} + \frac{1}{c}[\mathfrak{v}_L \mathfrak{H}] - \frac{m_e m_i}{e^2}\frac{d}{dt}\left(\frac{\mathfrak{j}}{\varrho_L}\right)\right]$ auf und setzen dies in die $\mathfrak{J}_L$-Gleichung ein. Nach einigen Rechnungen ergibt sich

$$\left.\begin{aligned} \mathfrak{J}_L = {} & - \frac{\varrho_0 \varrho_L}{\varrho} b \mathfrak{j} + \frac{\varrho_0 \varrho_L}{\varrho}\frac{1}{a}\left\{\frac{1}{c}[\mathfrak{j}\mathfrak{H}] + \varrho_L\left(\mathfrak{g} - \frac{d\mathfrak{v}_L}{dt}\right) - \operatorname{grad} p_L - \right. \\ & \left. - \frac{\varrho_L \varrho_0}{\varrho}\left[\frac{m_e}{m_0}(Q_e^* - h_e + h_0) + \frac{m_i}{m_0}(Q_i^* - h_i + h_0)\right]\frac{\operatorname{grad} T}{T}\right\}, \end{aligned}\right\} \quad (118)$$

wobei

$$\left.\begin{aligned} b = - \frac{\varrho}{\varrho_0 \varrho_L \sigma}(L_{i\mathfrak{j}} + L_{e\mathfrak{j}}); \qquad \sigma = e\left(\frac{L_{i\mathfrak{j}}}{m_i} - \frac{L_{e\mathfrak{j}}}{m_e}\right); \\ \frac{1}{a} = \left(\frac{\varrho}{\varrho_0 \varrho_L}\right)^2 \frac{(m_e + m_i)^2}{m_e m_i}\left(L_{12} - \frac{L_{e\mathfrak{j}} L_{i\mathfrak{j}}}{\sigma}\right) \end{aligned}\right\} \quad (119)$$

ist. Mit denselben Abkürzungen schreibt sich

$$\left.\begin{aligned} \mathfrak{j} = \sigma & \left\{\mathfrak{E} + \frac{1}{c}[\mathfrak{v}_r \mathfrak{H}] - \frac{m_e m_i}{e^2}\frac{d}{dt}\left(\frac{\mathfrak{j}}{\varrho_L}\right) - \left[b + \frac{m_i - m_e}{e \varrho_L}\right]\frac{1}{c}[\mathfrak{j}\mathfrak{H}] + \right. \\ & + b \varrho_L\left(\frac{d\mathfrak{v}_L}{dt} - \mathfrak{g}\right) + \left[b + \frac{m_i - m_e}{2e\varrho_L}\right]\operatorname{grad} p_L + \\ & + \frac{1}{m_e + m_i}\left[m_e\left(b\frac{\varrho_0 \varrho_L}{\varrho} + \frac{m_i}{e}\right)(Q_e^* - h_e + h_0) + \right. \\ & \left.\left. + m_i\left(b\frac{\varrho_0 \varrho_L}{\varrho} - \frac{m_e}{e}\right)(Q_i^* - h_i + h_0)\right]\frac{\operatorname{grad} T}{T}\right\}. \end{aligned}\right\} \quad (120)$$

Der Vollständigkeit halber schreiben wir noch die Energiestromgleichung hinzu:

$$\mathfrak{W} = (Q_i^* - Q_e^*)\frac{m_e}{e}\mathfrak{j} + (m_e Q_e^* + m_i Q_i^*)\frac{1}{m_0}\mathfrak{J}_L - \varkappa_{\mathfrak{J}=0} \operatorname{grad} T. \quad (121)$$

IX. Die Massenströme im Dreikomponentenplasma nach SCHLÜTER

Auch an dieser Stelle wollen wir andeuten, daß man dieses Gleichungssystem für die Diffusionsströme aus den Einzelkraftgleichungen gewinnen kann, wie es SCHLÜTER, allerdings ohne Thermokräfte, gemacht hat. Man hat sich nur für einen Augenblick jeweils eine Komponente des Dreiersystems wegzudenken und auf die Stoßprozesse, die zur Reibung und Thermokraft führen, die Gesetze des Zweiersystems anzuwenden.

Dann kann man nach Verwendung von (66) schreiben

$$\left.\begin{aligned}
&\varrho_1 \frac{d\mathfrak{v}_1}{dt} + n_1 n_2 \varepsilon_{12}(\mathfrak{v}_1 - \mathfrak{v}_2) + n_1 n_3 \varepsilon_{13}(\mathfrak{v}_1 - \mathfrak{v}_3)\\
&\quad = \mathfrak{F}_1 \varrho_1 - \operatorname{grad} p_1 - \varrho_1\left(\frac{\varrho_2 \alpha_{12}}{m_1 \varrho_2 + m_2 \varrho_1} + \frac{\varrho_3 \alpha_{13}}{m_1 \varrho_3 + m_3 \varrho_1}\right) k \operatorname{grad} T,\\
&\varrho_2 \frac{d\mathfrak{v}_2}{dt} + n_2 n_1 \varepsilon_{21}(\mathfrak{v}_2 - \mathfrak{v}_1) + n_2 n_3 \varepsilon_{23}(\mathfrak{v}_2 - \mathfrak{v}_3)\\
&\quad = \mathfrak{F}_2 \varrho_2 - \operatorname{grad} p_2 - \varrho_2\left(\frac{\varrho_1 \alpha_{21}}{m_2 \varrho_1 + m_1 \varrho_2} + \frac{\varrho_3 \alpha_{23}}{m_2 \varrho_3 + m_3 \varrho_2}\right) k \operatorname{grad} T,\\
&\varrho_3 \frac{d\mathfrak{v}_3}{dt} + n_3 n_1 \varepsilon_{31}(\mathfrak{v}_3 - \mathfrak{v}_1) + n_3 n_2 \varepsilon_{32}(\mathfrak{v}_3 - \mathfrak{v}_2)\\
&\quad = \mathfrak{F}_3 \varrho_3 - \operatorname{grad} p_3 - \varrho_3\left(\frac{\varrho_1 \alpha_{31}}{m_3 \varrho_1 + m_1 \varrho_3} + \frac{\varrho_2 \alpha_{32}}{m_3 \varrho_2 + m_2 \varrho_3}\right) k \operatorname{grad} T.
\end{aligned}\right\} \qquad (122)$$

Die Summe aller Gleichungen gibt wieder die bekannte Kraftgleichung für den Schwerpunkt. Die Summe der Reibungskräfte muß verschwinden, woraus zu schließen ist, daß $\varepsilon_{kl} = \varepsilon_{lk}$ ist. Aus dem gleichen Grunde muß aber für die Thermodiffusionsfaktoren $\alpha_{kl} = -\alpha_{lk}$ gelten. Auf der rechten Seite stehen, wenn man noch die Beschleunigungsglieder mit herübernimmt, die mit ϱ_k multiplizierten $\mathfrak{X}$-Kräfte. Um nun zunächst die $\mathfrak{j}$-Gleichung zu finden, multiplizieren wir die erste der Einzelkraftgleichungen mit ε_{23} und die zweite mit ε_{13} und subtrahieren die zweite von der ersten. Die Reibungsglieder lassen sich dann in die Stromdichte $\mathfrak{j} = e n_L(\mathfrak{v}_i - \mathfrak{v}_e)$ umwandeln, wobei rechts vor der als äußere Kraft eingeführten Feldstärke die elektrische Leitfähigkeit

$$\sigma = e^2 \frac{n_L(\varepsilon_{i0} + \varepsilon_{e0})}{n_L(\varepsilon_{i0}\,\varepsilon_{ie} + \varepsilon_{e0}\,\varepsilon_{ei}) + n_0\,\varepsilon_{i0}\,\varepsilon_{e0}} \qquad (123)$$

erscheint, die so auf die Reibungskoeffizienten zurückgeführt ist.

Auch die folgenden Glieder stimmen mit Gl. (120) überein, wenn man

$$b = \frac{\varrho_e\,\varepsilon_{i0} - \varrho_i\,\varepsilon_{e0}}{e\,\varrho_L\,n_L(\varepsilon_{i0} + \varepsilon_{e0})} \qquad (124)$$

in Einklang mit SCHLÜTER setzt. In dessen $\mathfrak{j}$-Gleichung sind allerdings noch kleine Rechenfehler zu beheben.

Bei den Thermokräften verwenden wir für α_{ei} den von L. SPITZER berechneten Wert $\alpha_{ei} = 3\,\frac{\gamma_T}{\gamma_E}$, während für die übrigen α-Faktoren die rohe Formel (69) eingesetzt werden kann.

Die Ausrechnung liefert unter konsequenter Vernachlässigung von m_e gegen m_i und m_0 auch in den Thermogliedern Übereinstimmung in den beiden $\mathfrak{j}$-Gleichungen, wenn man verlangt, daß

$$Q_e^* - h_e + h_0 = \frac{kT}{2m_e}(\alpha_{ei} - 1) \qquad (125)$$

$$Q_i^* - h_i + h_0 = \frac{kT}{2m_i}\left(\alpha_{ei} + \frac{\varrho_i}{\varrho_e + \varrho_0}\right). \qquad (126)$$

Die $\mathfrak{J}_L$-Gleichung ohne das $\mathfrak{j}$-Glied finden wir sehr einfach, wenn wir $\mathfrak{j}=0$, d.h. $\mathfrak{v}_i=\mathfrak{v}_e$ setzen. Dann schrumpft das System der Einzelgleichungen zu einem Zweiersystem mit neuen Reibungsfaktoren und neuen Kraftkombinationen zusammen, wenn man die Summe der ersten beiden Gleichungen als neue Kraftgleichung für die Ladungsträger auffaßt. Es folgen dann die beiden Gleichungen

$$\left.\begin{aligned}
&\varrho_L \frac{d\mathfrak{v}_L}{dt} + n_L n_0\, \varepsilon_{L0}(\mathfrak{v}_L - \mathfrak{v}_0) \\
&\quad = \mathfrak{F}_e\varrho_e - \operatorname{grad} p_e - \varrho_e\left(\frac{\varrho_0\alpha_{ei}}{m_e\varrho_i + m_i\varrho_e} + \frac{\varrho_0\alpha_{e0}}{m_e\varrho_0 + m_0\varrho_e}\right) k \operatorname{grad} T + \\
&\qquad + \mathfrak{F}_i\varrho_i - \operatorname{grad} p_i - \varrho_i\left(\frac{\varrho_e\alpha_{ie}}{m_i\varrho_e + m_e\varrho_i} + \frac{\varrho_0\alpha_{i0}}{m_i\varrho_0 + m_0\varrho_i}\right) k \operatorname{grad} T, \\
&\varrho_0 \frac{d\mathfrak{v}_0}{dt} + n_0 n_L\, \varepsilon_{e0}(\mathfrak{v}_0 - \mathfrak{v}_L) \\
&\quad = \mathfrak{F}_0\varrho_0 - \operatorname{grad} p_0 - \varrho_0\left(\frac{\varrho_e\alpha_{0e}}{m_0\varrho_e + m_e\varrho_0} + \frac{\varrho_i\alpha_{0i}}{m_0\varrho_i + m_i\varrho_0}\right) k \operatorname{grad} T
\end{aligned}\right\} \tag{126}$$

mit

$$\varepsilon_{0L} = \varepsilon_{L0} = \varepsilon_{e0} + \varepsilon_{i0} \qquad \text{und} \qquad n_L = n_e = n_i. \tag{127}$$

An die Stelle von $\mathfrak{F}_1$ usw. im Zweiersystem (63) tritt also hier

$$\mathfrak{F}_L = \frac{\mathfrak{F}_e\varrho_e + \mathfrak{F}_i\varrho_i}{\varrho_e + \varrho_i} \quad \text{usw.} \tag{128}$$

Dieselbe Umformung, die beim Zweiersystem von den Reibungsgliedern auf den Massenstrom $\mathfrak{J}_1$ führte, ergibt hier den gemeinsamen Strom der Ladungsträger gegenüber dem Neutralgas ohne $\mathfrak{j}$

$$\left.\begin{aligned}
\mathfrak{J}_L &= \varrho_L(\mathfrak{v}_L - \mathfrak{V}) = \frac{\varrho_L\varrho_0}{\varrho}(\mathfrak{v}_L - \mathfrak{v}_0), \\
\mathfrak{J}_L &= \left(\frac{\varrho_L\varrho_0}{\varrho}\right)^2 \frac{1}{n_L n_0\,\varepsilon_{L0}}\left(\frac{\mathfrak{F}_e\varrho_e + \mathfrak{F}_i\varrho_i}{\varrho_L} - \mathfrak{F}_0 - \frac{d\mathfrak{v}_L}{dt} - \frac{d\mathfrak{v}_0}{dt} - \right. \\
&\qquad \left. - \frac{1}{\varrho_L}\operatorname{grad} p_L + \frac{1}{\varrho_0}\operatorname{grad} p_0 + \frac{\varrho}{\varrho_0 + \varrho_e}\,\frac{k}{2m_0}\operatorname{grad} T\right)
\end{aligned}\right\} \tag{129}$$

oder mit Gl. (34) und (35)

$$\left.\begin{aligned}
\mathfrak{J}_L = \left(\frac{\varrho_L\varrho_0}{\varrho}\right)^2 \frac{1}{n_L n_0\,\varepsilon_{L0}}&\left(\frac{\mathfrak{F}_e\varrho_e + \mathfrak{F}_i\varrho_i}{\varrho_L} - \mathfrak{F}_0 - \frac{d\mathfrak{v}_L}{dt} - \frac{d\mathfrak{v}_0}{dt} - \right. \\
&\left. - (v_L - v_0)\operatorname{grad} p - \frac{kT}{\overline{m}\, c_L c_0}\operatorname{grad} c_L + \frac{\varrho}{\varrho_0 + \varrho_e}\,\frac{k}{2m_0}\operatorname{grad} T\right)
\end{aligned}\right\} \tag{130}$$

mit

$$\overline{m} = m_L c_0 + m_0 c_L; \qquad m_L = \frac{1}{2}(m_e + m_i) = \frac{m_0}{2}.$$

Bei den Thermokräften muß α_{ei} herausfallen, weil die Thermokräfte zwischen den Ladungsträgern nicht ihren Schwerpunkt bewegen können. Gl. (130) stimmt mit Gl. (54) des Zweiersystems überein, wenn für den ambipolaren Diffusionskoeffizienten, mit dem die Ladungsträger und Neutralteilchen ineinander diffundieren,

$$D_{\text{amb}} = \frac{2kT}{(n_L + n_0)\,\varepsilon_{L0}} \tag{131}$$

und für den entsprechenden Thermodiffusionsfaktor

$$\alpha_{\text{amb}} = -\frac{1}{4}\,\frac{\varrho + \varrho_L}{\varrho_0 + \varrho_e} \tag{132}$$

gesetzt wird. [Vernachlässigt man in Gl. (131) das mit $\sqrt{m_e}$ kleine ε_{e0}, dann findet man die bekannte Beziehung $D_{\text{amb}} \approx 2D_{i0}$ bestätigt.]

Um nun Gl. (129) und (118) ohne das $\mathfrak{j}$-Glied vergleichen zu können, ziehen wir noch einen Faktor $\varrho_L \varrho_0/\varrho$ in die Klammer von Gl. (129) hinein und verwenden die Kraftgleichung (89). Das Ergebnis liefert Übereinstimmung, wenn

$$a = n_L n_0\,\varepsilon_{L0} \tag{133}$$

ist. Die vollständige Ausrechnung liefert schließlich auch auf beiden Wegen dasselbe $\mathfrak{j}$-Glied in der $\mathfrak{J}_L$-Gleichung, womit nicht nur die Gleichwertigkeit beider Methoden zur Ableitung der Massenstromgleichungen aufgezeigt ist, sondern auch gleichzeitig die aus der thermodynamischen Methode folgenden Koeffizienten auf gaskinetische Größen zurückgeführt sind. Die Energiegleichung liefert natürlich nur die Thermodynamik.

X. Resultierende Stromgleichungen

Mit allen Koeffizienten und unter Vernachlässigung von m_e gegen m_i lauten die drei Stromgleichungen, wenn wir die zeitabhängigen Glieder noch auf die linke Seite nehmen und die Enthalpien

$$h_e = \frac{5}{2}\,\frac{kT}{m_e}, \tag{134}$$

$$h_i = \frac{5}{2}\,\frac{kT}{m_i} + \frac{E_I}{m_i}, \tag{135}$$

$$h_0 = \frac{5}{2}\,\frac{kT}{m_0} \tag{136}$$

ohne Berücksichtigung der Anregungsenergie verwenden:

$$\left.\begin{aligned} -\sigma b\,\varrho_L \frac{d\mathfrak{v}_L}{dt} + \sigma\,\frac{m_e m_i}{e^2}\,\frac{d}{dt}\left(\frac{\mathfrak{j}}{\varrho_L}\right) + \mathfrak{j} = \sigma\Big\{&\mathfrak{E} + \frac{1}{c}\,[\mathfrak{v}_L \mathfrak{H}] - \\ &-\left(b + \frac{m_i}{e\varrho_L}\right)\frac{1}{c}\,[\mathfrak{j}\mathfrak{H}] - \varrho_L b\,\mathfrak{g} + \left(b + \frac{m_i}{2e\varrho_L}\right)\operatorname{grad} p_L + \\ &+ \left[\alpha_{ei} - \frac{e n_0 \varrho_L}{\varrho_0 + \varrho_e}\left(b + \frac{m_i}{e\varrho_L}\right)\right]\frac{k}{2e}\operatorname{grad} T\Big\}, \end{aligned}\right\} \tag{137}$$

$$\left.\begin{aligned}\frac{1}{a}\frac{\varrho_0\varrho_L}{\varrho}\varrho_L\frac{d\mathfrak{v}_L}{dt}+\mathfrak{J}_L=-\frac{\varrho_0\varrho_L}{\varrho}b\,\mathfrak{j}+\\+\frac{1}{a}\frac{\varrho_0\varrho_L}{\varrho}\left\{\varrho_L\mathfrak{g}+\frac{1}{c}[\mathfrak{j}\mathfrak{H}]-\operatorname{grad}p_L+\frac{\varrho_L\varrho_0}{\varrho_0+\varrho_e}\frac{k}{2m_0}\operatorname{grad}T\right\},\end{aligned}\right\}\quad(138)$$

$$\left.\begin{aligned}\mathfrak{W}=-\frac{kT}{2e}\left(5+\alpha_{ei}-\frac{\varrho_0}{\varrho_0+\varrho_e}\right)\mathfrak{j}+\\+\frac{kT}{2m_0}\left(5+\frac{2E_I}{kT}-\frac{\varrho}{\varrho_0+\varrho_e}\right)\mathfrak{J}_L-\varkappa_{\mathfrak{J}=0}\operatorname{grad}T.\end{aligned}\right\}\quad(139)$$

Für $\varrho_0=0$ geht die $\mathfrak{j}$-Gleichung in die des Zweiersystems über, wenn man die allgemeine Kraftgleichung (13) beachtet, die die mit dem Faktor b behafteten Glieder zum Verschwinden bringt. Der ambipolare Massenstrom $\mathfrak{J}_L$ entfällt für $\varrho_0=0$ vollständig, weswegen auch das $\mathfrak{J}_L$-Glied in der Energiestromgleichung $\mathfrak{W}$ zu Null wird.

Setzt man dagegen $\mathfrak{j}=0$, dann bleibt ein ambipolarer Massenstrom und der damit verbundene Energiestrom.

Um eine bessere Vergleichsmöglichkeit mit den $\mathfrak{W}$-Gleichungen des Zweiersystems zu gewinnen, wählen wir an Stelle von Gl. (138) eine Schreibweise, die man am einfachsten auf Gl. (130) unter Verwendung von

$$\operatorname{grad}c_L=\frac{\partial c_L}{\partial p}\operatorname{grad}p+\frac{\partial c_L}{\partial T}\operatorname{grad}T\quad(140)$$

aufbaut:

$$\left.\begin{aligned}\mathfrak{W}_{\mathfrak{j}=0}=\left(\frac{5kT}{2m_0}+\frac{E_I}{m_0}+\frac{\alpha_{\mathrm{amb}}kT}{\overline{m}}\right)\varrho D_{\mathrm{amb}}\left\{c_L c_0\frac{1+c_L}{p_L}\frac{1}{c}[\mathfrak{j}\mathfrak{H}]-\right.\\-\left(c_L c_0\frac{1+c_L}{2p}+\frac{\partial c_L}{\partial p}\right)\operatorname{grad}p-\\\left.-\left(c_L c_0\,\alpha_{\mathrm{amb}}/T+\frac{\partial c_L}{\partial T}\right)\operatorname{grad}T\right\}-\varkappa_{\mathfrak{J}=0}\operatorname{grad}T\end{aligned}\right\}\quad(141)$$

mit

$$\overline{m}=\frac{m_0}{2}(1+c_L).$$

Der Beitrag des Magnetfeldes und des Druckgradienten liegt in praktisch vorkommenden Fällen wesentlich unter den übrigen Gliedern, sind aber zum Teil den folgenden Gliedern entgegen gerichtet. Der Faktor vor $\operatorname{grad}T$ ist der totale Wärmeleitwert

$$\left.\begin{aligned}\varkappa_{\mathfrak{j}=0}=\left(\frac{5}{2}\frac{kT}{m_0}+\frac{E_I}{m_0}+\frac{\alpha_{\mathrm{amb}}kT}{\overline{m}}\right)\varrho D_{\mathrm{amb}}\times\\\times\left(c_L c_0\,\alpha_{\mathrm{amb}}/T+\frac{\partial c_L}{\partial T}\right)+\varkappa_{\mathfrak{J}=0}\end{aligned}\right\}\quad(142)$$

wenn kein elektrischer Strom in Richtung $\operatorname{grad}T$ fließt. Darin ist der Term mit $\partial c_L/\partial T$ charakteristisch für die ambipolare Diffusion, erzeugt durch den Konzentrationsabfall mit der Temperatur, und der Term $c_L c_0 \alpha_{\mathrm{amb}}/T$ für die viel kleinere ambipolare Thermodiffusion. Die erste Klammer enthält die vom Massenstrom getragene Überführungsenergie, im wesentlichen die Ionisierungsenergie. Beide Diffusionsvorgänge sind im Gegensatz zu den Dissoziationsvorgängen nicht von Bedeutung, weil die Diffusionsgeschwindigkeit der Ladungsträger durch die großen Querschnitte der Neutralteilchen gegenüber Elektronen und auch Ionen stark gehemmt ist. Dagegen ist in $\varkappa_{\mathfrak{Z}=0}$ die Wärmeleitfähigkeit der Elektronen enthalten, die bei größeren Ionisationsgraden sehr groß werden kann.

An Stelle der Konzentrationen kann man auch den Ionisationsgrad x mit den folgenden Beziehungen einführen:

$$c_e = \frac{m_e}{m_0}\,x, \qquad c_i = \frac{m_i}{m_0}\,x, \qquad c_0 = 1 - x$$

$$c_L = x, \qquad c_0(1 + c_L) = 1 - x^2.$$

Mit den Ergebnissen dieser Rechnungen hat man nun in die Bilanzgleichungen, insbesondere in die für die Energiebilanz, einzugehen, um ein Plasmasystem, z.B. eine Lichtbogensäule, in ihrem Mechanismus verstehen zu können.

Zusammenfassung

Mit Hilfe der Thermodynamik irreversibler Prozesse ist es möglich, für ein reines Plasma mit nur zwei entgegengesetzt geladenen Komponenten und für ein Plasma mit einer Neutralgaskomponente die Bilanz-, Massenstrom-, Energiestrom- und elektrischen Stromgleichungen aufzustellen. Wenn es auch nur in wenigen einfachen Fällen möglich ist, dieses Gleichungssystem zu lösen, so zeigt es doch die physikalischen Grundvorgänge auf, die sich in einem thermischen Plasma abspielen können.

Geht man in Gedanken von einer beliebigen Verteilung der Zustandsgrößen T, p, $\mathfrak{E}$, $\mathfrak{H}$, x usw. aus, dann werden durch sie nach Maßgabe der Stromgleichungen Ströme von Massen $\mathfrak{J}_k$, Energien $\mathfrak{W}$ und Ladungen $\mathfrak{j}$ verursacht, durch deren Divergenz oder Umwandlung die Zustandsgrößen gemäß den Bilanzgleichungen in dem Sinne verändert werden, daß das ganze System im Kreislauf von Ursache und Wirkung einem stationären Zustand zugeführt wird. Dieser ist dadurch ausgezeichnet, daß entweder die zeitabhängigen Glieder vor allem in den Bilanzgleichungen verschwinden ($d/dt = 0$), oder daß wenigstens die Zustände an jedem Ort zeitlich unveränderlich sind ($\partial/\partial t = 0$). Sind allerdings die Randbedingungen zeitlich nicht konstant, dann sind auch alle Vorgänge im Plasma zeitlich veränderlich, also instationär. Aber auch dieser Ablauf der Verhältnisse im thermischen Plasma mit der Zeit wird durch die hier abgeleitete Theorie beschrieben.

Literatur

[1] ENSKOG, D.: Kinetische Theorie der Vorgänge in mäßig verdünnten Gasen. Uppsale 1917. — [2] GROOT, R. S. DE: Thermodynamics of Irreversible Processes. Amsterdam 1951. — [3] HAASE, R.: Ergebn. exakt. Naturw. **26**, 56 (1952). — [4] JOHNSON, M. H.: Phys. Rev. **84**, 566 (1951). — [5] MEIXNER, J.: Ann. Phys. **39**, 333 (1941); **40**, 165 (1941); **41**, 409 (1942); **43**, 244 (1943). — Z. phys. Chem. **53**, 235 (1943). — Thermodynamik irreversibler Prozesse. Aachen 1954. — [6] ONSAGER, L.: Phys. Rev. **37**, 405 (1931); **38**, 2265 (1931). — [7] PRIGOGINE, J.: Etude Thermodynamique des Phenomès Irréversibles. Paris und Lüttich 1947. — [8] SCHLÜTER, A.: Z. Naturforsch. **5**a, 72 (1950); **6**a, 73 (1951). — [9] SPITZER, L., R. S. COHEN and C. R. ROUTLY: Phys. Rev. **80**, 230 (1950). — [10] SPITZER, L., and R. HÄRM: Phys. Rev. **89**, 977 (1953). — [11] WALDMANN, L., u. K. CLUSIUS: Naturwiss. **30**, 711 (1942). — [12] WALDMANN, L.: Naturforsch. **1**, 59 (1946). — [13] WALDMANN, L.: Z. Naturforsch. **4**a, 105 (1949). — [14] WALDMANN, L.: Z. Naturforsch. **5**a, 322 (1950).