Das Schema der Meßanordnung, bei der das Elektrometer in Nadelschaltung benutzt wird, ist in Abb. 1 gezeigt. Die Hall-Spannung liegt zwischen Masse und Nadel, an den Quadrantenpaaren die Hilfsspannung. Das Erdpotential wird zunächst symmetrisch zur Hilfsspannung abgegriffen und muß entsprechend den sich aus der Messung ergebenden Verhältnissen verschoben werden.

In der Tabelle 1 sind die Ergebnisse der Messung angegeben.

Tabelle 1	Probe Nr. 1 $\varrho = 180 \ \Omega \cdot \text{cm}$ $J_{st} = 5 \text{ mA}$		Probe Nr. 2 $\varrho = 180 \ \Omega \cdot \text{cm}$ $J_{st} = 5 \text{ mA}$		$\varrho = 180 \Omega \cdot \text{cm}$		Probe Nr. 4 $\varrho = 3000 \Omega \cdot \text{cm}$ $J_{st} = 0.25 \text{ mA}$	
B (Vs/cm²)	U_H (mV)	R_H (cm ³ /As)	$\frac{U_H}{(\mathrm{mV})}$		(mV)	R_H (cm ³ /As)	(mV)	R_H (cm ³ /As)
240 - 10-8	58	9,6 . 104	١ /	7,4 . 104	` _ '		(/	(, , , , , , , , , , , , , , , , , , ,
$370 \cdot 10^{-8}$	86	9,3 • 104	_	_	_	_		
$440 \cdot 10^{-8}$	114	10,4 · 104	_	_	_	_		
$760 \cdot 10^{-8}$	_	_	_	_	192	6,8 · 104		
$915 \cdot 10^{-8}$	198	8,7 · 104	160	$7.0 \cdot 10^4$	_	_		
$1130 \cdot 10^{-8}$	_		_	_	289	$6.8 \cdot 10^{4}$		
$1510 \cdot 10^{-8}$	358	9,4 · 104		7,1 · 104	384	$6,9 \cdot 10^4$		
$2000 \cdot 10^{-8}$	490	9,8 · 104		$7.4 \cdot 10^{4}$	530	$7,2 \cdot 10^{4}$	102	$4,1 - 10^5$
$2960 \cdot 10^{-8}$	740	9,9 · 104	544	7,4 104	768	$7,0 \cdot 10^4$	148	$4,0 \cdot 10^{5}$
$6000 \cdot 10^{-8}$	_		_	_	_	_	300	$4.0 \cdot 10^{5}$
Mittelwert		9,6 • 104		$7.3 \cdot 10^{4}$		$6.9 \cdot 10^{4}$		$4.0 \cdot 10^{5}$

Die in den Meßreihen auftretenden Streuwerte sind auf Fehler bei der Einstellung von B oder auf Kontaktschwierigkeiten an der Grenzfläche Silicium-Elektrode (Silber) zurückzuführen.

Literaturverzeichnis

- Ullrich, H., Experimentelle Technik der Physik, 8. Jg. H. 6, 1960, S. 247 bis 262.
- [2] Ullrich, H., Mber. Dt. Akad. Wiss. 2, H. 12, 738-741 (1960).,

Eingegangen: 5. Februar 1962

H. ERTEL

Institut für physikalische Hydrographie der Dt. Akad. Wiss., Forschungsgemeinschaft

Ein System von Identitäten und seine Anwendung zur Transformation von Wirbelgleichungen der Hydrodynamik

I. Das System der Identitäten

Es seien $x_i (i=1,2,3)$ die Koordinaten eines orthogonalen kartesischen Rechtssystems und A_i bzw. B_i die auf dieses Koordinatensystem bezogenen Komponenten der beiden Vektoren

(1)
$$\overrightarrow{A} = (A_1, A_2, A_3)$$
 und $\overrightarrow{B} = (B_1, B_2, B_3)$,

deren Rotoren rot $\stackrel{\rightarrow}{A}$ und rot $\stackrel{\longleftarrow}{B}$ dann die folgenden Komponenten besitzen:

(2)
$$\begin{cases} \operatorname{rot}_{1} \overrightarrow{A} = \frac{\hat{\epsilon} A_{3}}{\hat{\epsilon} x_{2}} - \frac{\hat{\epsilon} A_{2}}{\hat{\epsilon} x_{3}}, & \operatorname{rot}_{1} \overrightarrow{B} = \frac{\hat{\epsilon} B_{3}}{\hat{\epsilon} x_{2}} - \frac{\hat{\epsilon} B_{2}}{\hat{\epsilon} x_{3}}, \\ \operatorname{rot}_{2} \overrightarrow{A} = \frac{\hat{\epsilon} A_{1}}{\hat{\epsilon} x_{3}} - \frac{\hat{\epsilon} A_{2}}{\hat{\epsilon} x_{1}}, & \operatorname{rot}_{2} \overrightarrow{B} = \frac{\hat{\epsilon} B_{1}}{\hat{\epsilon} x_{3}} - \frac{\hat{\epsilon} B_{3}}{\hat{\epsilon} x_{1}}, \\ \operatorname{rot}_{3} \overrightarrow{A} = \frac{\hat{\epsilon} A_{2}}{\hat{\epsilon} x_{1}} - \frac{\hat{\epsilon} A_{1}}{\hat{\epsilon} x_{2}}, & \operatorname{rot}_{3} \overrightarrow{B} = \frac{\hat{\epsilon} B_{2}}{\hat{\epsilon} x_{1}} - \frac{\hat{\epsilon} B_{1}}{\hat{\epsilon} x_{2}}. \end{cases}$$

Verwenden wir die in der Tensoranalysis übliche Summationskonvention (Summation über doppelt auftretende Indizes, hier von 1 bis 3) und bilden die drei Formen $F_i(i=1, 2, 3)$:

(3)
$$F_{i} = \left(\frac{\hat{\epsilon} A_{\bar{j}}}{\hat{\epsilon} x_{i}} - \frac{\hat{\epsilon} A_{\bar{i}}}{\hat{\sigma} x_{j}}\right) \operatorname{rot}_{i} \overrightarrow{B} + \left(\frac{\hat{\sigma} B_{j}}{\hat{\sigma} x_{i}} - \frac{\hat{\epsilon} B_{\bar{i}}}{\hat{\epsilon} x_{j}}\right) \operatorname{rot}_{\bar{j}} \overrightarrow{A},$$

von denen jede nach Ausführung der Summation über den Index j acht Terme enthält, dann zeigt sich, daß die drei Formen (3) auf Grund der Gleichungen (2) identisch verschwinden, so daß also

(4)
$$\left(\frac{\partial A_{j}}{\partial x_{i}} - \frac{\partial A_{i}}{\partial x_{j}}\right) \operatorname{rot}_{j} \overrightarrow{B} + \left(\frac{\partial B_{j}}{\partial x_{i}} - \frac{\partial B_{i}}{\partial x_{j}}\right) \operatorname{rot} \overrightarrow{A}_{j} \equiv \mathbf{0}$$

ein System von Identitäten darstellt.

Man erhält z. B. für i = 1 die Form:

deren Terme sich wegen (2) sämtlich gegenseitig aufheben: $F_1\equiv 0$. Analog ergibt sich $F_2\equiv \bullet$ sowie $F_3\equiv \bullet$.

II. Beweis des Systems der Identitäten

Der allgemeine Beweis für die Richtigkeit des Systems (4) kann unter Verwendung des Permutations-Symbols (vgl. z. B.: B. Spain [1])

$$(6) \quad \varepsilon_{ij\,k} = \left\{ \begin{array}{l} + \ 1, \ \text{wenn} \ i,j,k \ \text{eine zyklische Folge bilden,} \\ - \ 1, \ \text{wenn} \ i,j,k \ \text{eine nichtzyklische Folge bilden,} \\ \bullet, \ \text{wenn zwei Indizes "übereinstimmen,} \end{array} \right.$$

sehr einfach folgendermaßen geführt werden:

Wir schreiben die Rotor-Komponenten (2) jetzt

(7)
$$\frac{\partial A_{i}}{\partial x_{i}} - \frac{\partial A_{i}}{\partial x_{j}} = \varepsilon_{ijk} \operatorname{rot}_{k} \overrightarrow{A}, \quad \frac{\partial B_{i}}{\partial x_{i}} - \frac{\partial B_{i}}{\partial x_{j}} = \varepsilon_{ijk} \operatorname{rot}_{k} \overrightarrow{B}.$$

Die Substitution von (7) in (3) ergibt die Gleichungen

(8)
$$F_{i} = \varepsilon_{ijk} \cdot (\operatorname{rot}_{i} \vec{B} \cdot \operatorname{rot}_{k} \vec{A} + \operatorname{rot}_{k} \vec{B} \cdot \operatorname{rot}_{j} \vec{A}),$$

in denen die Klammerausdrücke

(9)
$$S_{jk} = (\operatorname{rot}_{i} \vec{B} \cdot \operatorname{rot}_{k} \vec{A} + \operatorname{rot}_{k} \vec{B} \cdot \operatorname{rot}_{j} \vec{A}) = S_{kj}$$

bezüglich der Indizes j und k symmetrisch sind, so daß wegen der Antisymmetrie des Permutationssymbols $\varepsilon_{ij\,k} = -\varepsilon_{i\,kj}$ die Doppelsummen $\varepsilon_{ij\,k}\,S_{j\,k}$ identisch verschwinden, also $F_{i}=\varepsilon_{ij\,k}\,S_{j\,k}\equiv 0$ gilt, q. e. d.

III. Spezialfall

Der Beweis bleibt ersichtlich gültig für $\stackrel{\rightarrow}{A}=\stackrel{\rightarrow}{B}$, in welchem Spezialfall sich (4) auf das einfachere Identitätssystem

(10)
$$\left(\frac{\partial A_j}{\partial x_i} - \frac{\partial A_i}{\partial x_j}\right) \cdot \operatorname{rot}_j \stackrel{\rightarrow}{A} \equiv 0$$

reduziert.

IV. Anwendung (Transformation hydrodynamischer Wirbelgleichungen)

Mit dem Geschwindigkeitsvektor

$$\overrightarrow{v} = (v_1, v_2, v_3),$$

dem Wirbelvektor

(12)
$$\operatorname{rot} \overrightarrow{v} = \overrightarrow{\xi} = (\xi_1, \, \xi_2, \, \xi_3)$$

und dem substantiellen Differentialoperator

(13)
$$\frac{d}{dt} = \frac{\partial}{\partial t} + v_j \frac{\partial}{\partial x}$$

werden die Helmholtzschen Wirbelgleichungen für ideale inkompressible Flüssigkeiten in differentieller Form gewöhnlich

(14)
$$\frac{d\,\xi_i}{d\,t} = \xi_j \frac{\partial\,v_i}{\partial\,x_j} = (\vec{\xi}\,\mathrm{grad})\,v_i$$

geschrieben (vgl. z. B.: A. Sommerfeld [2], L. M. Milne-Thomson [3], Th. Vogel [4]).

Wir zerlegen jetzt den Tensor $\frac{\partial v_i}{\partial x_j}$ in seinen symmetrischen und antisymmetrischen Anteil:

(15)
$$\frac{\partial v_i}{\partial x_j} = D_{ij} + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial v_i}{\partial x_j} - \frac{\partial v_j}{\partial x_i} \right),$$

worin

(16)
$$D_{ij} = D_{ji} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial v_j}{\partial x_i} + \frac{\partial v_i}{\partial x_j} \right)$$

den Deformationstensor bedeutet, dessen Komponenten den zeitlichen Ablauf der Deformationen der Flüssigkeitselemente ausdrücken (vgl. z. B.: C. W. OSEEN [5]).

Aus (14) und (15) folgt dann zunächst

(17)
$$\frac{d \xi_i}{d t} = D_{ij} \xi_j - \frac{1}{2} \left(\frac{\partial v_j}{\partial x_i} - \frac{\partial v_i}{\partial x_i} \right) \cdot \xi_j,$$

welche Gleichungen sich aber sofort auf die Form

(18)
$$\frac{d\,\xi_i}{d\,t} = D_{ij} \cdot \xi_j$$

reduzieren, wenn wir beachten, daß die Identitäten (10) mit $\vec{A}=\vec{v}$, also rot $\vec{A}=\overset{\rightarrow}{\xi}$, in

(19)
$$\left(\frac{\partial v_j}{\partial x_i} - \frac{\partial v_i}{\partial x_j} \right) \cdot \xi_j \equiv 0$$

übergehen.

Nunmehr bringen die Wirbelgleichungen in der Form (18) folgenden Sachverhalt zum Ausdruck:

Die Wirbelkomponenten werden durch den symmetrischen Deformationstensor linear in ihre substantiellen Zeitableitungen transformiert.

Diese Schreibweise (18) der Wirbelgleichungen ist der üblichen, durch (14) gegebenen Darstellung in physikalischer Hinsicht vorzuziehen, da ein symmetrischer Tensor durch eine Fläche 2. Grades veranschaulicht werden kann, die eine graphische Konstruktion der Transformation mittels des den Tensor repräsentierenden Ellipsoids ermöglicht. Auch die inverse Transformation besitzt nach einem bekannten Satz der Algebra über symmetrische Determinanten eine symmetrische Matrix (vgl. z. B.: W. Schmeidler [6], I. Rubio Sanjuán [7]).

Ist die Flüssigkeit kompressibel mit einer nur vom Druck p abhängigen Dichte $\varrho = \varrho(p)$, so ist in den Wirbelgleichungen (14) ξ_i durch ξ_i/ϱ und ξ_i durch ξ_i/ϱ zu ersetzen (vgl. z. B.: H. Lamb [8], A. G. Webster [9]); das System (18) nimmt dementsprechend die Form

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\xi_i}{\varrho} \right) = D_{ij} \cdot \left(\frac{\xi_j}{\varrho} \right)$$

an.

Es sei abschließend noch bemerkt, daß eine selten gebrauchte Schreibweise der Wirbelgleichungen (14), nämlich $\frac{d \, \xi_i}{d \, t} = \xi_j \frac{\partial \, v_j}{\partial \, x_i}$ (vgl. z. B.: L. Boltzmann [10]), sich aus (14) sofort mittels der Identitäten (19) ergibt.

Literaturverzeichnis

[1] Spain, B., Tensor Calculus. Edinburgh and London 1953, 58.

- [2] SOMMERFELD, A., Mechanik der deformierbaren Medien. 4. Aufl. Leipzig 1957, 121.
- [3] MILNE-THOMSON, L. M., Tratado de Hidrodinámica Teórica. Madrid 1951, 81.

[4] Vogel, Th., Physique mathématique classique. Paris 1956, 160.

- [5] OSEEN, S. W., Neuere Methoden und Ergebnisse in der Hydrodynamik. Leipzig 1927, 6.
- [6] Schmeidler, W., Vorträge über Determinanten und Matrizen mit Anwendungen in Physik und Technik. Berlin 1949, 18.
- [7] Rubio Sanjuán, I., Ampliación de Matemáticas. Tercera editión. Barcelona 1956, 720.
- [8] Lamb, H., Hydrodynamics. Sixth Edition (First American Edition). New York 1945, 205.
- [9] Webster, A. G., The Dynamics of Particles, and of rigid, elastic and fluid Bodies. Second Edition. New York 1959, 509.
- [10] BOLTZMANN, L., Vorlesungen über die Prinzipe der Mechanik. Herausgegeben von H. Buchholz. 3. Teil. Leipzig 1920, 186.

Eingegangen: 6. Februar 1962

Chemie

J. MECKE

Institut für Mikrobiologie und experimentelle Therapie, Jena, der Dt. Akad. Wiss., Forschungsgemeinschaft

Zur theoretischen Behandlung polarographischer kinetischer Ströme nach KOUTECKÝ und HANS-HENKE

Das Problem der Reaktionsüberspannung unter potentiostatischen Bedingungen wird in jüngster Zeit sehr eingehend auch unter Berücksichtigung des Doppelschichteinflusses bearbeitet [1], [2]. Um so bemerkenswerter erscheint es daher, daß zwischen den grundlegenden Ableitungen von J. Koutecký und Mitarbeitern der Prager polarographischen Schule und denen von W. Hans und Mitarbeitern der Bonner polarographischen Schule, die das gleiche numerische Ergebnis hatten, noch keine direkte Überführung angegeben wurde [3].

In der vorliegenden Untersuchung soll das auf einem dritten Wege für den Fall einer der Durchtrittsreaktion gegengelagerten chemischen