

$$X_{ij} = \sum_l \lambda_l x_{ij} \quad (1)$$

en choisissant les coefficients λ_l de manière à ce que X_{ij} varie peu entre différents individus appartenant à un même groupe et varie de façon appréciable pour des individus appartenant à des groupes différents. Il faut rendre maximum le rapport de la variance entre les groupes à la variance à l'intérieur des groupes.

Désignons par B la variance à l'intérieur des groupes et par A la variance entre les groupes, il vient:

$$B = \sum_i \sum_j (X_{ij} - \bar{X}_j)^2 = \sum_l \sum_m \lambda_l \lambda_m c_{lm},$$

$$A = \sum_j (\bar{X}_j - \bar{X})^2 = \sum_l \sum_m \lambda_l \lambda_m d_{lm}$$

en posant:

$$c_{lm} = \sum_i \sum_j (x_{ij} - \bar{x}_j) (x_{ij} - \bar{x}_m),$$

$$d_{lm} = \sum_j (\bar{x}_j - \bar{x}) (\bar{x}_j - \bar{x}_m).$$

Le rapport de la variance entre les groupes à la variance à l'intérieur des groupes est ainsi:

$$\varrho = \frac{A}{B} = \frac{\sum_l \sum_m \lambda_l \lambda_m d_{lm}}{\sum_l \sum_m \lambda_l \lambda_m c_{lm}}. \quad (2)$$

Pour que ϱ soit maximum, il faut que ses dérivées premières soient nulles

$$\frac{\partial \varrho}{\partial \lambda_l} = 0,$$

soit:

$$\sum_m \lambda_m (d_{lm} - \varrho c_{lm}) = 0. \quad (3)$$

On a un système de l^* équations homogènes en λ_m ; pour qu'il soit compatible il faut que le déterminant des coefficients soit nul

$$|d_{lm} - \varrho c_{lm}| = 0. \quad (4)$$

Ceci donne une équation du l^{*2} degré en ϱ ce qui détermine l^{*2} racines. On choisit la plus grande racine positive et on résout le système (3) compatible en choisissant arbitrairement un des λ_m .

Pour classer un nouvel individu on cherche la valeur que prend pour lui la fonction X ce qui désigne le groupe auquel il doit être attribué.

Il est à remarquer qu'on ne peut pas dire à priori si cette méthode est valable dans tous les cas, car elle est soumise à la condition que l'équation (4) ait des racines positives. Nous allons lever cette incertitude en montrant que le problème admet toujours une solution.

Existence d'une solution. Considérons un espace euclidien à l^* dimensions de coordonnées λ_l ; soit r la distance de l'origine à un point M et a_l les cosinus directeurs; on a:

$$\sum_l \lambda_l^2 = r^2,$$

et

$$\frac{\lambda_l}{r} = a_l.$$

La fonction ϱ devient:

$$\varrho = \frac{\sum_l \sum_m a_l a_m d_{lm}}{\sum_l \sum_m a_l a_m c_{lm}} = \frac{A'}{B'}.$$

On voit que ϱ est indépendant de r . Considérons une hypersphère de rayon 1 centrée sur l'origine; sur cette sphère A' et B' sont continus et positifs, car A et B le sont. De plus, comme

$$B = \sum_i \sum_j (X_{ij} - \bar{X}_j)^2,$$

B ne peut s'annuler pour $r \neq 0$ que si tous les X_{ij} étaient

indépendants de i , cas où il n'y aurait pas de dispersion à l'intérieur des groupes.

ϱ est ainsi continu, positif et borné sur l'hypersphère; il admet donc un maximum pour un point M de celle-ci. Comme ϱ est indépendant de r , il est maximum sur la droite issue de l'origine et passant par M . Il y donc toujours une droite sur laquelle ϱ est maximum (avec une valeur positive) et les $\frac{\partial \varrho}{\partial \lambda_l}$ sont nuls. L'équation (4) admet donc toujours au moins une solution positive; s'il y en a plusieurs il convient de choisir la plus grande. Le fait que ϱ est maximum sur une droite explique que les λ_l sont déterminés à un coefficient près.

Ce travail a été encouragé par des crédits ouverts par la Confédération en vue de créer des possibilités de travail.

S. LETESTU

Université de Genève, Laboratoire de statistique mathématique appliquée, le 7 mai 1947.

Summary

A general method of discriminatory analysis is described and the existence of a solution proved.

Möglicher Einfluß chemischer Gleichgewichte auf Viskosität und Relaxationszeit im Erdinnern

Nach Betrachtungen von W. KUHN und A. RITTMANN ändert sich die Zusammensetzung des Erdinnern mit der Tiefe stetig in dem Sinne, daß unter anderm der Gehalt an Wasserstoff beim Übergang von außen nach innen zunimmt. Die bei 2900 km Tiefe eintretende Änderung in der Geschwindigkeit der longitudinalen und das dort auftretende Verschwinden der transversalen Bebenwellen wird auf eine Abnahme der Viskosität η bzw. der Relaxationszeit τ für mechanische Schubspannungen zurückgeführt¹.

Zwecks Abschätzung des Gradienten von η wurde in einer in dieser Zeitschrift erschienenen Arbeit² der Ansatz gemacht, daß $\log \eta$ in einer Tiefe von 1000 km gleich 22, in einer Tiefe von 3000 km dagegen etwa gleich 14 ist, und es wurde dann angenommen, daß $\log \eta$ zwischen diesen beiden Punkten linear verläuft. Es ergab sich also auf einer Strecke von 2000 km eine Abnahme von $\log \eta$ um 8, auf einer Strecke von 100 km eine solche um 0,4 Einheiten. η selber und damit auch die Relaxationszeit τ änderte sich hiernach auf einer Strecke von 100 km durchschnittlich um einen Faktor $100^{0,4} = 2,5$, wobei die Möglichkeit offen bleibt, daß der Gradient lokal einige Male größer als dieser Mittelwert ist. Einen Hinweis darauf gibt die Tatsache, daß neben Bebenwellen mit 100 km auch solche mit 10 bis 20 km Wellenlänge in einer Tiefe von 2900 km reflektiert werden können³.

Auf Grund nachstehender Überlegungen halte ich es für möglich, daß eine besonders rasche lokale Abnahme von η und damit von τ durch den in größerer Tiefe zunehmenden Gehalt an Wasserstoff in der Weise hervorgebracht wird, daß bei einem durch Wasserstoffgehalt, Druck und Temperatur gegebenen Zustand eine Reduktion von SiO_2 zu Si stattfinden dürfte.

Es gilt für die Reaktionen⁴:

¹ W. KUHN und A. RITTMANN, Geol. Rdsch. 32, 215 (1941). — W. KUHN, Naturw. 30, 689 (1942).

² W. KUHN, Exper. 2, 391 (1946).

³ Vgl. z.B.: G. GUTENBERG, Gerlands Beitr. z. Geophysik 43, 120 (1934).

⁴ LANDOLT-BÖRNSTEIN, Physikalisch-chemische Tabellen, Erg. Bd. III c, S. 2851. — J. CHIPMAN, Trans. Am. Soc. Met. 22, 385 (1934). — M. G. FONTANA und J. CHIPMAN, 17. Ann. Conv. Am. Soc. Met., Oktober 1935.

$$(H_2)_{gas} + (O_2)_{gas} = (H_2O)_{gas}: \quad F = -60180 + 13,84 T \text{ cal}$$

$$(Si)\mu + (O_2)_{gas} = (SiO_2)_{Cristobalit}: \quad F = -213000 + 46,15 T \text{ cal}$$

$$F(Si)\mu = (Si)_{gelöst zu 1\% in fl Eisen}: \quad F = -7000 - 7,78 T \text{ cal}$$

Die Beziehungen sind bis zu Temperaturen von etwa 2000° abs experimentell geprüft und können daher bei den im Erdinnern anzunehmenden höheren Temperaturen wenigstens für Abschätzungen verwendet werden. Auf Grund der zitierten Angaben ergibt sich für die Reaktion

$$SiO_2 + 4 H_2 = Si_{gelöst} + 4 H_2O \quad F = 213000 - 46,15 T$$

$$\quad \quad \quad - 120360 + 27,68 T$$

$$\quad \quad \quad - 7000 - 7,78 T$$

$$\quad \quad \quad = 85640 - 26,25 T \quad (I)$$

Man erkennt daraus, daß die freie Energie für die besagte Reaktion oberhalb etwa 3300° abs negativ wird, daß also oberhalb dieser Temperatur eine Reduktion von SiO_2 zu Silizium thermodynamisch möglich wird.

Es ist klar, daß an Stelle oder neben der Bindung des entstehenden Siliziums an Eisen auch eine Bindung an Kohlenstoff, Wasserstoff oder an andere Elemente auftreten kann. Es ist auch zu beachten, daß bei den hohen in Frage kommenden Drucken schon kleinste Volumänderungen, welche sich als Folge der Reaktion ergeben könnten, großen Einfluß auf die Möglichkeit der Reaktion bzw. auf die Temperatur, bei der sie möglich wird, haben werden. Es soll damit unterstrichen werden, daß auf die genaue Angabe der Temperatur, bei welcher die Reaktion I möglich wird, kein besonderes Gewicht gelegt werden soll, wohl aber auf das qualitative Ergebnis, daß die Reduktion von SiO_2 zu Si bei genügend hoher Temperatur voraussichtlich eintreten wird.

Man erkennt, daß die Umsetzung I, sobald sie erfolgt, für die Viskosität im Erdinnern und damit für das seismische Verhalten größte Bedeutung haben muß. Es wird ja die durch die Gegenwart der Silikate bedingte hohe Viskosität mit dem Verschwinden des SiO_2 weitgehend zusammenbrechen. Es ist demnach möglich, daß eine Reduktion des SiO_2 zu Silizium für einen besonders großen lokalen Gradienten der Viskosität und damit für das seismische Verhalten des Erdinnern von Bedeutung ist.

WERNER KUHN

Physikalisch-chemisches Institut der Universität Basel, den 2. Dezember 1947.

Summary

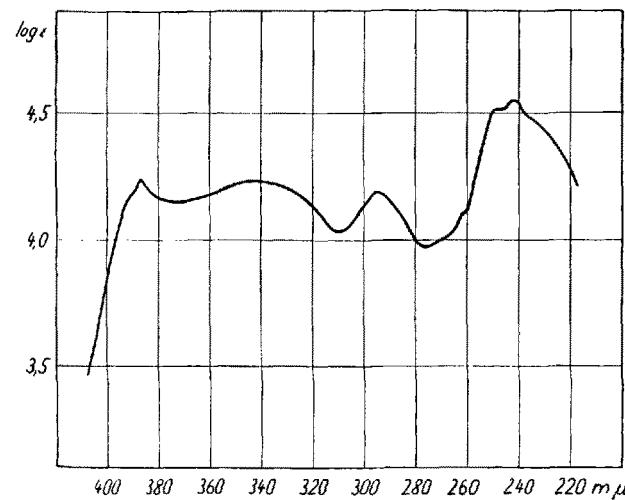
A thermodynamic consideration shows that SiO_2 may be reduced to Si by hydrogen at the temperatures present in the earth's interior. The reaction can be expected to involve a rapid change of viscosity with depth inside the earth, required for the explanation of the seismic discontinuity at 2,900 km.

Über die Konstitution des Sempervirins

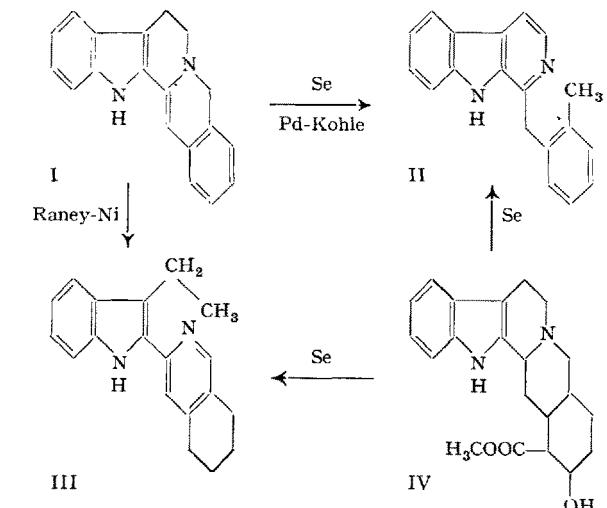
Aus dem amerikanischen gelben Jasmin, *Gelsemium sempervirens* Ait., wurde ein kristallisiertes gelbes Alkaloid $C_{19}H_{16}N_2$, das Sempervirin, isoliert¹. Dieses bildet Salze mit 1 Mol Säure, gibt mit Methyljodid ein quaternäres Monojodmethyle² und zeigt ein eigenartiges Ab-

sorptionsspektrum³ (vgl. Fig.). Über seine Konstitution war praktisch nichts bekannt.

Wir konnten feststellen, daß Sempervirin ein aktives Wasserstoffatom enthält; es besitzt keine $>N-CH_3$ -Gruppe. Durch Erhitzen mit Selen oder Palladiumkohle geht es in das isomere Yobyrin über, ein Dehydrierungs-



produkt des Yohimbins und anderer verwandter Alkalioide^{2,3}. Für das Yobyrin wurde von B. WITKOP⁴ auf analytischem und von G. R. CLEMO und G. A. SWAN⁵ auf synthetischem Wege die Konstitution II bewiesen.



Durch Kochen mit Raney-Nickel in Xylolösung ließ sich aus Sempervirin weiter das sogenannte «Tetrahydro-yobyrin» III erhalten, welches ebenfalls durch

¹ Das Absorptionsspektrum wurde in alkoholischer $4,2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$. Lösung mit Beckman-Spektrophotometer aufgenommen. Vgl. M. M. JANOT und A. BERTON, C. R. Acad. Sci. 216, 564 (1943). Das dort veröffentlichte Absorptionsspektrum ist wegen fehlerhaften Plattenmaterials nicht ganz richtig.

² F. MENDLIK und J. P. WIBAUT, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 48, 191 (1929); 50, 91 (1931). — J. P. WIBAUT und A. J. P. VAN GASTEL, ib. 54, 85 (1933). — G. BARGER und C. SCHOLZ, Helv. chim. Acta 16, 1343 (1933); 18, 923 (1945). — M. M. JANOT und R. GOUTAREL, Bull. Soc. chim. France 1946, 535.

³ Für die freundliche Überlassung eines Vergleichspräparates danken wir Herrn Prof. J. P. WIBAUT, Amsterdam.

⁴ Liebigs Ann. Chem. 554, 83 (1943), sowie F. PRUCKNER und B. WITKOP, ib. S. 127.

⁵ J. chem. Soc. 1946, 617.

¹ Vgl. V. HASENFRATZ, Bull. Soc. chim. France 53, 1084 (1933). — Die ältere Literatur über Sempervirin ist zusammengefaßt in: T. A. HENRY, The Plant Alkaloids, 3rd ed. London, 1939, p. 614.

² W. G. C. FORSYTH, S. F. MARIAN und T. S. STEVENS, J. chem. Soc. 1945, 579.