

Les Aptychus apportent donc ici une précision supplémentaire en excellent accord avec les autres résultats connus pour la même époque.

L'échelle des Bélemnites ainsi complétée donne une bonne esquisse de la paléoclimatologie de cette époque: à partir du maximum de température du Jurassique supérieur on assiste à une baisse graduelle jusqu'au minimum barrémien suivie ensuite d'une remontée vers le maximum Albien (voir Figure). Remarquons que le maximum Albien a, comme celui du Jurassique supérieur, une valeur absolument générale. Cette constance pour toute l'Europe occidentale est bien établie par les travaux de LOWENSTAM et EPSTEIN⁶ et BOWEN⁷. Les autres températures concernant l'Albien de France obtenues par BOWEN⁸ dans le Pas de Calais (Cap Blanc Nez) se rangent entre 22,7°C et 25,1°C.

Ceci concorde avec les données de la paléogéographie. A ces deux époques les mers avaient en effet une large extension sur le continent.

En revanche, au Portlandien la mer se retire dans le réservoir alpin d'où vont partir, en direction du Nord-Ouest, les transgressions successives du Crétacé.

Au Néocomien la mer issue du domaine alpin reste encore séparée de celle qui couvrait une partie des îles Britanniques. Il faut certainement voir là l'explication des différences relevées entre les valeurs néocomiennes d'Angleterre et celles du Dévoluy (16,5°C à Speeton in BOWEN⁸).

De même à l'Albien, les valeurs obtenues pour les Alpes sont sensiblement plus élevées que celles déterminées à partir de fossiles de régions plus septentrionales. Mais il s'agit cette fois du même domaine marin et l'on peut supposer que les variations sont en grande partie dues aux effets de latitude. Il serait donc extrêmement intéressant de réaliser une étude de fossiles albiens d'Espagne et d'Afrique du Nord pour essayer d'en tirer des indications sur les positions des tropiques de l'équateur et des pôles à cette époque.

(c) *Le problème de l'Aptien.* Les anciens auteurs pensaient que la corniche suburonienne constituait une faciès de même âge que l'Urgonien du Vercors c'est à dire Barrémien supérieur Aptien inférieur.

En réalité on a vu que la microfaune plaide en faveur d'un âge barrémien pour l'ensemble de la corniche calcaire. L'Aptien devrait tout entier être compris dans le complexe sus-jacent. Or, les températures indiquées par les Bélemnites recueillies au dessus de la barre se rangent dans le domaine Albien et non dans celui de l'Aptien bien étudié par BOWEN^{4,8}. Dans le département du Vaucluse, proche

du Dévoluy, cet auteur a obtenu des valeurs de 19,2°C et 20,5°C très inférieures à celle données par les niveaux supposés aptiens du Dévoluy.

Les autres températures aptiennes de France 21°C à Clansayes et 23,7°C à Wissant déterminées par le même auteur sont également nettement plus basses.

On est donc conduit à proposer un âge Albien pour les dépôts qui reposent sur la barre suburonienne du Dévoluy. Ainsi l'Aptien correspondrait dans ces régions à un tel relèvement du fond, qu'il aurait déterminé des émersions au moins partielles. Ce relèvement serait peut-être la conséquence de secousses tectoniques précoces, dans cette région⁹.

Summary. Paleotemperature determinations were made by the oxygen isotope method on 20 Belemnoids, 5 Aptychi and a 'Nautilus' beak from the Lower Cretaceous of the Dévoluy area of the Hautes-Alpes (France). The data derived show a well-defined trend from higher temperatures in the Berriasian to a climatic minimum in the Barremian followed by a rise to the Albian maximum, previously observed elsewhere in Europe. The Aptychi are shown to be useful paleotemperature indicators utilizable in conjunction with Belemnoids. A Sequanian Aptychus gave a high temperature reading, indicating that the climate steadily cooled from Upper Jurassic times into the Barremian. The single 'Nautilus' beak gave a result suggesting that this group of fossils may also prove valuable in similar studies in the future. The paleotemperature data also showed (by the stratigraphic position of the relevant Belemnoids) that the Aptian is either very attenuated or absent in the Dévoluy.

R. BOWEN et J. C. FONTES

Laboratorio di Geologia Nucleare Contratto EURATOM-ULB-C.N.E.N., Pisa (Italia), et Laboratoire de Géologie Dynamique et de Géographie Physique à la Sorbonne, Paris (France), le 20 novembre 1962.

⁶ H. A. LOWENSTAM et S. EPSTEIN, J. Geol. 62, 207 (1954).

⁷ R. BOWEN, J. Geol. 69, 75 (1961).

⁸ R. BOWEN, J. Pal. 35, 1077 (1961).

⁹ *Remerciements.* Le Professeur M. DURAND-DELGA de l'Université de Paris a déterminé les Aptychus. Les Professeurs L. GLANGEAUD de l'Université de Paris et H. A. LOWENSTAM du California Institute of Technology ont émis de précieuses suggestions géologiques et théoriques. Le Professeur TONGIORGI du Laboratorio di Geologia Nucleare di Pisa où a été réalisé ce travail en a suivi la réalisation. Il est agréable aux auteurs de leur exprimer leur reconnaissance.

THEORIA

Zur mathematischen Theorie der Signerschen Zerlegungsapparatur zur multiplikativen Verteilung von Substanzen zwischen nichtmischbaren Flüssigkeiten

SIGNER et al.¹ haben eine Apparatur zur Trennung chemischer Stoffgemische entwickelt, wobei zwei nichtmischbare Flüssigkeiten durch ein ruhendes Kammer-system fließen, die durch Bohrungen in den Trennwänden miteinander kommunizieren. In den einzelnen Kammern sorgen langsam rotierende Rührscheiben, die in die übereinander lagernden Flüssigkeiten eintauchen,

für eine rasche Einstellung des Verteilungsgleichgewichts der Stoffe des dem Lösungsmittelstrom zugeleiteten Stoffgemisches¹.

Die Leistung des Apparates hängt unter anderem von den Dimensionierungen der Kammern, von der Grösse der Durchflussöffnungen, von der Drehzahl der Rührscheiben und von der Fliessgeschwindigkeit der beiden Lösungsmittel ab. Es ist klar, dass sich Abweichungen gegenüber einer theoretisch bestimmten Leistung eines idealen Gerätes ergeben. Diese sind vor allem darauf zurückzuführen, dass die Durchmischung in den Kam-

¹ Genaueres findet man in der Note R. SIGNER, K. ALLEMANN, E. KÖHLI, W. LEHMANN, H. MEYER und W. RITSCHARD, Dechema-Monographien 27, 32 (1956).

mern nicht vollständig ist und dass störender Flüssigkeitsaustausch durch die Öffnungen der Kammerwände stattfindet. Die Auswirkungen dieser Ursachen sind theoretisch nur schwer zu erfassen. SIGNER hat aber Testversuche ausgearbeitet, die es gestatten, die Abhängigkeit der Leistung des Apparates von den gewählten Daten und von den erwähnten störenden Faktoren experimentell zu ermitteln. Hierzu wird eine geeignete Substanz einem konstanten Lösungsmittelstrom zugeführt. Die Konzentration der ausfliessenden Lösung ist hierbei als Funktion der Zeit passend und frei gewählt. Unter der Annahme einer ideal funktionierenden Apparatur (fiktives Modell) kann die Konzentration der ausfliessenden Lösung berechnet werden.

Die durch Messung ermittelte Konzentration am Ausfluss des Apparates (reales Gerät) weicht mehr oder weniger von der theoretisch errechneten ab. SIGNER hat nun bemerkt, dass die experimentell bestimmte Leistung des realen Gerätes ziemlich genau der theoretischen Leistung eines fiktiven Modells entspricht, dessen Kammerzahl \tilde{n} gegenüber der wahren Anzahl n reduziert ist. Man kann diese wirksame Kammerzahl \tilde{n} empirisch feststellen und den Quotienten \tilde{n}/n als Wirkungsgrad einführen. Dieser hängt nun unter anderem von der Fliessgeschwindigkeit des Lösungsmittels und von der Drehzahl der Rührscheiben ab und die günstigsten Werte, die einen optimalen Wirkungsgrad ergeben, können experimentell aufgesucht werden.

In dieser Note soll eine kurze mathematische Studie zur Zerlegungsapparatur von SIGNER skizziert werden, die sich insbesondere auf den erwähnten Testversuch bezieht. Von BRENNER wurden wir übrigens darauf hingewiesen, dass ähnliche Ansätze auch für die mathematische Theorie der Chromatographie von Interesse sind².

I. Modellschema und Testversuch. In diesem ersten Abschnitt beschreiben wir in stark vereinfachter Weise den Testversuch mit der Apparatur und wählen die erforderlichen Bezeichnungen.

Ein zylindrisches Gefäß in horizontaler, von links nach rechts orientierter Lage sei gleichmässig in Kammern unterteilt, die miteinander durch Öffnungen in den Trennwänden verbunden sind. Das Kammeraggregat wird von einem konstanten Lösungsmittelstrom von links nach rechts durchflossen. Zu Beginn des Versuchs wird links eine Lösung vorgegebener Konzentration zugeführt. Für den nun einsetzenden Mischungsvorgang wird angenommen, dass eine Rührvorrichtung dafür sorgt, dass in jeder Kammer homogene Konzentration vorliegt. Die mathematische Aufgabe besteht zunächst darin, die Konzentration der rechts ausfliessenden Lösung zu berechnen. Die Konzentrationen der einfließenden und der ausfliessenden Lösung sind hierbei als Funktionen der Zeit angesetzt.

Es bedeute: V = Gesamtvolumen des Kammeraggregates; n = Anzahl der Kammern; t = Zeit, die seit Versuchsbeginn verflossen ist; w = links eintretender Lösungsstrom (Volumen des Lösungsmittels pro Zeiteinheit); $r = w/V$ (Lösungsstrom pro Volumeneinheit); $C_k(t)$ = Konzentration der Lösung in der k -ten Kammer im Zeitpunkt t (Kammern von links nach rechts numeriert, $k = 1, 2, \dots, n$); $C(t) = C_n(t)$ = Endkonzentration (Konzentration der rechts ausfliessenden Lösung); $C_0(t)$ = Anfangskonzentration (Konzentration der links einfließenden Lösung).

II. Konzentrationsverlauf. Wir berechnen nachfolgend die Konzentrationen in den einzelnen Kammern, insbesondere die Endkonzentration aus der vorgegebenen Anfangskonzentration.

Die Bilanz über die Menge des gelösten Stoffes in der k -ten Kammer ($k = 1, 2, \dots, n$) im Zeitpunkt t liefert die Beziehung

$$\int_0^t w C_{k-1}(x) dx - \int_0^t w C_k(x) dx = \frac{V}{n} C_k(t),$$

aus der sich die Differentialrekursion

$$C'_k(t) = n r C_{k-1}(t) - n r C_k(t)$$

mit den Anfangsbedingungen

$$C_k(0) = 0$$

ergibt. Leicht verifiziert man die Gültigkeit der Integralrekursion

$$C_k(t) = n r \int_0^t e^{-nr(t-x)} C_{k-1}(x) dx \quad (k = 1, \dots, n),$$

wobei für $C_0(x)$ die vorgegebene Anfangskonzentration einzusetzen ist. Wiederum durch direkte Verifikation bestätigt man, dass die eindeutig bestimmte Lösung durch

$$C_k(t) = \frac{(nr)^k}{(k-1)!} \int_0^t (t-x)^{k-1} e^{-nr(t-x)} C_0(x) dx$$

gegeben ist. Insbesondere gewinnt man für die gesuchte Endkonzentration $C_n(t) = C(t)$ die Integralformel

$$C(t) = \frac{(nr)^n}{(n-1)!} \int_0^t (t-x)^{n-1} e^{-nr(t-x)} C_0(x) dx. \quad (1)$$

Damit ist eine erste Darstellung der Lösung des gestellten Problems erzielt.

Es ist für gewisse Zwecke günstig, der exakten Auflösung (1) eine für grosse n gültige asymptotische Formel an die Seite zu stellen. Diese gewinnen wir dadurch, dass wir die im Faltungsintegral in (1) steckende Poissonsche Verteilungsdichte

$$\frac{1}{(n-1)!} t^{n-1} e^{-t} \quad (0 < t < \infty; n = 1, 2, \dots)$$

durch die Gaussche Normalverteilung

$$\frac{1}{\sqrt{2\pi n}} e^{-\frac{(t-n)^2}{2n}} \quad (-\infty < t < \infty; n = 1, 2, \dots)$$

ersetzen, die den gleichen Mittelwert n und die gleiche Streuung n aufweist. So ergibt sich die asymptotische Darstellung

$$C(t) \sim \sqrt{\frac{n}{2\pi}} r \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{n}{2}(rt-rx-1)^2} C_0(x) dx, \quad (2)$$

die für grosse n beansprucht werden kann.

III. Sonderfälle. Es sollen nun zwei für die Testversuche wichtige spezielle Fälle besonders hervorgehoben werden.

Erstens betrachten wir den konstanten Zustrom, den wir mit naheliegender Normierung durch

$C_0(t) = 1 \quad (0 \leq t < \infty); \quad C_0(t) = 0 \quad (-\infty < t < 0)$

kennzeichnen. Nach (1) resultiert zunächst die Darstellung

$$C(t) = \frac{1}{(n-1)!} \int_0^{nr} e^{-z} z^{n-1} dz, \quad (3)$$

oder nach partieller Integration die explizite Form

² Vorträge von M. BRENNER, Basel, im organisch-chemischen Institut Bern, im Herbst 1961.

$$C(t) = 1 - e^{-nrt} \left\{ 1 + nrt + \frac{(nrt)^2}{2} + \dots + \frac{(nrt)^{n-1}}{(n-1)!} \right\}. \quad (4)$$

Dieser Ausdruck ist für die praktische Berechnung der Endkonzentration für grosse n umständlich. Wir greifen deshalb auf die asymptotische Formel (2) zurück und gewinnen zunächst die Integralformel

$$C(t) \sim \frac{1}{\sqrt{2\pi n}} \int_{-\infty}^{nrt} e^{-\frac{(z-n)^2}{2n}} dz \quad (5)$$

oder mit Verwendung der geläufigen und tabellierten³ Funktion (Fehlerintegral)

$$\Phi(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-z^2} dz$$

schliesslich die für die praktische Anwendung bequeme Formel

$$C(t) \sim \frac{1}{2} \left\{ 1 + \Phi \left[(rt-1) \sqrt{\frac{n}{2}} \right] \right\} \quad (6)$$

für grosse n .

Zweitens ziehen wir die Momentaninjektion in Betracht, wobei im Zeitnullpunkt eine Einheit des Stoffgemisches zugegeben wird. Die Anfangskonzentration $C_0(t)$ existiert in diesem Fall nicht mehr im gewöhnlichen Sinn, doch wird hier übungsgemäss die sogenannte Diracfunktion eingeführt, die durch die lediglich symbolisch deutbaren Setzungen

$$C_0(t) = 0 \quad (t \neq 0); \quad C_0(0) = \infty; \\ \int_0^\infty C_0(t) dt = 1/w; \quad \int_{-\infty}^0 C_0(t) dt = 0$$

gekennzeichnet sein soll. Nach (1) ergibt sich für die Endkonzentration die Formel

$$C(t) = \frac{(nr)^n}{(n-1)! w} e^{-nrt} t^{n-1} \quad (7)$$

und mit (2) der Näherungsausdruck

$$C(t) \sim \frac{r}{w} \sqrt{\frac{n}{2\pi}} e^{-\frac{n}{2}(rt-1)^2} \quad (8)$$

IV. Reduktion der Kammerzahl; Wirkungsgrad. Die Realisierung einer vorgegebenen Anfangskonzentration $C_0(t)$ wird bei einem Versuch nur näherungsweise gelingen. So bleiben beispielsweise bei den im vorausgehenden Abschnitt betrachteten speziellen Anfangsfunktionen für den konstanten Zustrom und für die Momentaninjektion lediglich idealisierte Vorbilder, die beim realen Versuch nur unvollkommen verwirklicht sind. Die Konzentration des Zustroms kann nicht unstetig von Null auf Eins springen, und es ist auch unmöglich, eine Stoffeinheit im Zeitaugenblick Null dem Lösungsmittel zuzuleiten. Wir versuchen nun, die dem wirklichen Vorgang anhaftende Verstreuung und Vermischung sinngemäß mathematisch zu erfassen und die Modifikation zu bestimmen, welche die theoretische Lösung, die auf der Annahme ideal funktionierender Prozesse basiert, erleiden muss. Der Ansatz sollte ferner die störenden Hin- und Herbewegungen der Lösung durch die Öffnungen der Kammerwände mitberücksichtigen. Um diese Unzulänglichkeiten und Störungen in zusammengefasster und selbstverständlich stark simplifizierter Weise mathematisch zu fassen, gehen wir von der Überlegung aus, dass sich die Teilchen des strömenden Stoffes im Lösungsmittel nicht genau an den ihnen theoretisch zustehenden Stellen befinden, sondern zufallsartig um diese Stellen

gestreut sind. Der integrale Ausdruck dafür kann dadurch erzielt werden, dass die Anfangskonzentration $C_0(t)$ ersetzt wird durch eine modifizierte $\tilde{C}_0(t)$, die gemäss Ansatz

$$\tilde{C}_0(t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi a}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{(t-x)^2}{2a^2}} C_0(x) dx \quad (9)$$

durch stochastische Verstreuung aus der ursprünglichen hervorgeht. Hierbei ist also $C_0(t)$ die theoretisch vorgeschriebene und $\tilde{C}_0(t)$ die praktisch zur Wirkung kommende Anfangskonzentration. Die Streuungskonstante $a > 0$ misst das Ausmass der Abweichung, während $1/a$ ein Mass für die Präzision ist, mit der die angestrebte Anfangsbedingung beim wahren Versuch verwirklicht werden kann. Wir bestimmen nun den Einfluss dieser Modifikation (9) auf die resultierende Endkonzentration. Dabei beschränken wir uns auf den Fall grosser Kammerzahl und ersetzen also in der asymptotischen Darstellung die Anfangskonzentration $C_0(x)$ durch $\tilde{C}_0(x)$. So ergibt sich zunächst die Darstellung

$$\tilde{C}(t) \sim \frac{\sqrt{n} r}{2\pi a} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{n}{2}(rt-rx-1)^2 - \frac{(x-z)^2}{2a^2}} C_0(z) dz dx.$$

Indem zuerst nach x integriert wird, resultiert

$$\tilde{C}(t) \sim \sqrt{\frac{nr^2}{2\pi(1+nr^2a^2)}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{n(rt-rz-1)^2}{2(1+nr^2a^2)}} C_0(z) dz.$$

Nun erkennt man, dass sich dieses Ergebnis auf die Form

$$\tilde{C}(t) \sim \sqrt{\frac{\tilde{n}}{2\pi}} r \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{\tilde{n}}{2}(rt-rz-1)^2} C_0(z) dz \quad (10)$$

bringen lässt, wenn man

$$\tilde{n} = \frac{n}{1+nr^2a^2} \quad (11)$$

setzt. Wie ersichtlich hat aber (10) wieder die Gestalt der asymptotischen Lösung (2), die einem ideal funktionierenden Apparat mit einer gegenüber n reduzierten Kammerzahl \tilde{n} entspricht. Die Formel (11) liefert mithin die wirksame Kammerzahl, und der Wirkungsgrad ist mit

$$\tilde{n}/n = \frac{1}{1+nr^2a^2}$$

gegeben, einer Formel, welche die Abhängigkeit von r , insbesondere von der Fliessgeschwindigkeit, und von der Streuung a erkennen lässt. Diese Konstante a misst in summarischer Weise die Vermischungsvorgänge und dürfte in komplizierterer Weise auch von der Drehzahl der Rührscheiben abhängig sein.

Summary. A short mathematical theory is given of an apparatus developed by SIGNER et al.¹ used for the separation of chemical mixtures. This theory explains in particular the reduction from the true number of cells of this apparatus to its effective number as established by experimental tests.

H. HADWIGER und P. GLUR

Mathematisches Institut der Universität Bern (Schweiz),
2. Januar 1963.

³ E. JAHNKE und F. EMDE, *Funktionentafeln* (Teubner, Leipzig 1933 oder Dover, New York 1945), p. 24.