

reiche Abbildungen wirksam unterstützt. Mit wenigen Ausnahmen handelt es sich um die Darstellung der tatsächlichen Verhältnisse einer bestimmten Tierart, nicht um Schemazeichnungen, was vor allem für die praktische Arbeit in Kursen ein Vorteil ist. Eine umfangreiche Liste gibt zum Abschluss kurze Erklärungen für die verwendeten Fachausdrücke.

Das Buch ist in erster Linie als Hilfsmittel für College-Wirbeltierkurse geschrieben, bietet also für diese Lernstufe des höhern Unterrichtes das Tatsachenmaterial. Die Schilderung ist zumeist eine einfache Aufzählung von Tatsachen; strittige Fragen werden etwa kurz erwähnt mit Pro und Kontra, doch ohne Stellung zu beziehen.

H. NÜESCH

Paul Ehrlich

Von HANS LOEWE

255 Seiten

(Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH., Stuttgart, 1950)

(DM 9.50)

Von MARTHA MARQUARDT

229 Seiten

(Springer-Verlag, Berlin, Göttingen, Heidelberg 1951)

(DM 15.-)

Die beiden Biographien unterscheiden sich dadurch, dass in der Darstellung von LOEWE (im Rahmen der Serie «Grosse Naturforscher») die wissenschaftliche Tätigkeit des Schöpfers der Chemotherapie – auch in den

Etappen vor der Aufnahme der chemotherapeutischen Arbeiten – eingehender gewürdigt wird als bei MARQUARDT. Auf Kosten dieser detaillierten Beschreibung der biologischen und chemischen Arbeiten EHRLICHs (mit Anführung sämtlicher Publikationen) wird in der Biographie von MARTHA MARQUARDT, die mit einer Einleitung von Sir HENRY S. DALE beginnt, die Lebensgeschichte von EHRLICH beschrieben. MARQUARDT war seine Sekretärin und als solche seine «rechte Hand». Aufmerksam hat sie das Leben ihres Chefs betrachtet, die zahlreichen beruflichen Korrespondenzen geführt, sie in Erinnerung behalten und jetzt auszugsweise wiedergegeben, so dass wir durch MARQUARDT einen Einblick in die Persönlichkeit von EHRLICH erhalten, die für denjenigen von besonderem Gewinn ist, welcher sich mit der Entwicklung und Lehre der Chemotherapie befasst. Ist doch das Wissen um fachliche und menschliche Eigenschaften immer dann wünschenswert, wenn es sich um Persönlichkeiten handelt, durch die unsere naturwissenschaftlichen Kenntnisse so bereichert werden und Impulse erfahren, dass ihre Auswirkung sich über Generationen hinaus bis in die jetzige Zeit geltend macht. Die momentanen und weiteren Entdeckungen von Chemotherapeutika bzw. Antibiotika sind ohne das Wirken von PAUL EHRLICH kaum vorstellbar. Dies ist mit der Grund, warum wir sowohl die Publikation von H. LOEWE wie die von M. MARQUARDT begrüßen. Das Studium der beiden Biographien gibt uns einen vollständigen Aufschluss über das persönliche, oft mit grossen äusseren Widrigkeiten verbundene Leben und über die Arbeitsmethoden einer in der naturforschenden Medizin seltenen Persönlichkeit, die in besonderer Weise produktives und kritisches Schaffen mit Güte vereinigt.

E. BERGER

Informations - Informationen - Informazioni - Notes

THEORIA

Zur mathematischen Theorie der Gegenstromextraktion

Von H. HADWIGER, Bern¹

Die in technischen Betrieben und Laboratorien vielfach angewendeten Gegenstromextraktionsverfahren dienen zur Trennung chemischer Stoffgemische, wobei durch sinngemässe apparative Anordnung einzelne Trenneffekte vervielfacht werden.

Ein einfaches und leistungsfähiges Prinzip wurde von SIGNER² und seinen Mitarbeitern eingehend untersucht. Die Apparatur besteht aus einer Reihe von Extraktionskammern, welche sich (beispielsweise nebeneinander angeordnet) zu einer Extraktionskolonne vereinigen (vgl. die schematische Darstellung in Abb. 1).

¹ Mathematisches Seminar und Institut für allgemeine und spezielle organische Chemie der Universität Bern.

² R. SIGNER, *Eine einfache Gegenstromextraktionsapparatur*, *Chimia* 6, 243 (1952).

Die Kolonne nimmt zwei nicht mischbare Lösungsmittel auf, wobei das spezifisch leichtere die oberen, das spezifisch schwerere die unteren Teile der Kammern ausfüllt. Die Kammern kommunizieren durch Bohrungen in den Trennwänden sowohl in den oberen als auch in ihren unteren Teilen.

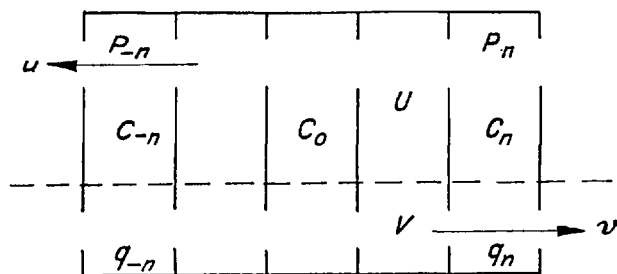


Abb. 1.

In der arbeitenden Kolonne fließt in der oberen Phase ein gleichmässiger Strom von rechts nach links, in der unteren Phase ein solcher von links nach rechts. Das zu trennende Stoffgemisch wird in der mittleren Kammer in die obere Phase eingeleitet. Durch langsam rotierende

kreisrunde Metallscheiben, welche in allen Kammern der Kolonne in beide Phasen eintauchen, wird die zur Einstellung des Konzentrationsgleichgewichts der sich lösenden Stoffe in beiden Phasen wirksame gemeinsame Trennfläche wesentlich vergrößert und beständig erneuert. Die beiden entgegengesetzt gerichteten Ströme transportieren die gelösten Stoffe beider Phasen kontinuierlich, und in jeder Kammer stellt sich das Konzentrationsgleichgewicht gemäss dem Nernstschen Gesetz sehr rasch ein. Oben links und unten rechts können Fraktionen abgenommen werden, die einen nach dem Multiplikationsprinzip verstärkten Trenneffekt aufweisen.

Derartige nach dem Signerschen Prinzip arbeitende Vielfach-Extraktoren wurden kürzlich von ALLEMANN¹ in theoretischer und vor allem experimenteller Beziehung einlässlich untersucht.

Weitere Studien über solche Apparaturen, insbesondere auch zur Frage der Prüfung und Messung ihrer Leistungsfähigkeit, rufen einer möglichst allgemein gehaltenen exakten mathematischen Erfassung der sich abwickelnden Vorgänge.

Die vorliegende, auf Anregung von SIGNER entstandene kleine mathematische Studie bezieht sich auf einen idealisierten Vielfach-Extraktor der oben skizzierten Art. Es werden die Formeln abgeleitet, welche die Konzentrationen einer Komponente des Gemisches in den beiden ausfliessenden Phasen als Funktion der Zeit darstellen, wenn der Zufluss in die mittlere Kammer eine beliebige vorgegebene Funktion der Zeit ist. Natürlich sind für die praktische Verwendung die zwei Hauptfälle der Momentaninjektion und der konstant gehaltenen Dauerinjektion von besonderer Bedeutung. Eine in allen Teilen streng durchgeführte Lösung des sich ergebenden mathematischen Problems scheint in dieser Allgemeinheit neu zu sein.

Vom mathematischen Gesichtspunkt aus dürfte die Herleitung der Lösung insofern einiges Interesse beanspruchen, als damit ein recht instruktives Beispiel für die praktische Anwendung der Abbildungsprinzipien der Analysis gegeben ist, wobei man die eigentliche Lösung des Problems im Bildbereich einer Funktionaltransformation – hier der Laplace-Transformation – vornimmt.

I.

Wir geben zunächst eine Übersicht über die gewählte Bezeichnungsweise in Verbindung mit einigen einfachen Beziehungen. Die Extraktionskolonne weise $2n + 1$ Kammern C_i ($i = -n, \dots, 0, \dots, n$) auf, welche, wie angedeutet, von links nach rechts von $-n$ bis n durchnummeriert sind. U und V sollen die Volumina des oberen (leichte Phase) und unteren (schwere Phase) Kammerteils bezeichnen. Weiter sollen u und v die Ströme (Volumen je Zeiteinheit) oben (von rechts nach links) und unten (von links nach rechts) bedeuten, und w sei der in die mittlere Kammer C_0 einfliessende Injektionsstrom (Lösungsmittelvolumen je Zeiteinheit), der als mengenmässig klein – er dient nur zur Injektion des Stoffes – vernachlässigt werden soll. Es bezeichne $r = r(t)$ die Konzentration eines der zu trennenden Stoffe des Injektionsstromes als vorgegebene Funktion der Zeit t . Der Arbeitsbeginn der Kolonne fällt auf den Zeitpunkt $t = 0$. Weiter sollen $p_i = p_i(t)$ und $q_i = q_i(t)$ die Konzentrationen im oberen und unteren Teil der Kammer C_i bedeuten; es handelt sich um gesuchte Funktionen der Zeit t .

¹ K. ALLEMANN, Über kontinuierliche vielstufige Gegenstromextraktion ohne Zerteilung der Phasen ineinander, Diss. Bern (1953).

In jeder Kammer stellt sich augenblicklich das Konzentrationsgleichgewicht ein, so dass in jedem Zeitpunkt die Gleichgewichtsbedingung

$$q_i = k p_i \quad (1)$$

besteht, wobei k den Nernstschen Koeffizienten bedeutet.

Wir führen noch die folgenden Hilfszahlen ein:

$$a = \frac{u}{U + kV}; \quad b = \frac{kv}{U + kV}; \quad c = \sqrt{\frac{a}{b}}; \quad d = \frac{w}{U + kV}. \quad (2)$$

Die im Zeitpunkt $t = 0$ gültige Anfangsbedingung lautet offenbar

$$p_i(0) = q_i(0) = 0, \quad (3)$$

da bei Arbeitsbeginn sich nur reines Lösungsmittel in der Kolonne befindet.

II.

Das Problem, an dessen Lösung wir nun herantreten wollen, besteht darin, die Konzentrationen in den Kammern der Kolonne als Funktionen der Zeit zu ermitteln. In erster Linie interessieren die Konzentrationen in den oben links und unten rechts ausfliessenden Lösungen; dies sind die Konzentrationen in den Kammern C_{-n} oben und C_n unten. Mit geringfügiger Abkürzung bezeichnen wir sie mit $p = p(t)$ und $q = q(t)$, so dass also

$$p = p_{-n} \quad \text{und} \quad q = q_n \quad (4)$$

gesetzt wird.

Betrachten wir die sich in der Kammer C_i nach Ablauf der Zeit t angesammelte Stoffmenge, welche offenbar durch

$$Up_i + Vq_i \quad (5)$$

gegeben ist, so erhalten wir mit Berücksichtigung der mit den Phasenströmen zu- und abfliessenden Anteile die Darstellung

$$\int_0^t [u p_{i+1} - u p_i + v q_{i-1} - v q_i + \varepsilon_i w r] dt, \quad (6)$$

wobei wir mit zweckdienlicher Verabredung den Hilfskoeffizienten $\varepsilon_i = 1$ ($i = 0$), $\varepsilon_i = 0$ ($i \neq 0$) eingefügt haben, um den in die Kammer C_0 erfolgten Zustrom zu berücksichtigen.

Die Darstellung (6) gilt für alle $-n \leq i \leq n$, wenn wir noch die beiden verschwindenden Hilfsfunktionen

$$p_{n+1} = q_{-n-1} = 0 \quad (7)$$

künstlich hinzufügen, womit man dem Umstand Rechnung trägt, dass rechts oben und links unten nur reines Lösungsmittel in die Kolonne einströmt.

Werden die beiden Ausdrücke (5) und (6) einander gleichgesetzt und die q_i gemäss der Bindung (1) eliminiert, so ergibt die Ableitung nach t das Differentialgleichungssystem

$$p'_i = a p_{i+1} - (a + b) p_i + b p_{i-1} + \varepsilon_i d r, \quad (8)$$

wenn die Hilfszahlen (2) verwendet werden. Diese Relation gilt wieder für alle $-n \leq i \leq n$, wenn

$$p_{n+1} = p_{-n-1} = 0 \quad (9)$$

beachtet wird.

Nun setzen wir die Laplace-Transformation¹ ein, welche eine Funktion $f(t)$ gemäss der Integraltransformation

¹ G. DOETSCH, Theorie und Anwendung der Laplace-Transformation (Verlag Springer, Berlin 1937), insb. S. 21.

$$F(z) = L\left(f(t); z\right) = \int_0^{\infty} e^{-zt} f(t) dt \quad (10)$$

in eine Funktion $F(z)$ überführt. Mit dieser Symbolik setzen wir

$$L(p_i; z) = P_i; \quad L(p_i; z) = z P_i; \quad L(r; z) = R. \quad (11)$$

Man beachte, dass bei der mittleren Formel für die Transformierte der Ableitung¹ die Anfangsbedingung (3) mitberücksichtigt ist.

Aus (8) resultiert nun

$$a P_{i+1} - (z + a + b) P_i + b P_{i-1} + \varepsilon_i dR = 0. \quad (12)$$

Mit Verwendung der in (2) eingeführten Konstanten c bilden wir jetzt eine Hilfsfunktion der zwei Veränderlichen z und ξ durch den Ansatz

$$H(z, \xi) = \sum_{-n}^n P_i(z) c^i \xi^i. \quad (13)$$

Multiplizieren wir die Relation (12) mit $c^i \xi^i$, so ergibt die nachfolgende Addition über alle i von $-n$ bis n die Beziehung

$$\begin{aligned} \frac{1}{\xi} (H - P_{-n} c^{-n} \xi^{-n}) - \frac{z + a + b}{\sqrt{ab}} H + \\ + (H - P_n c^n \xi^n) + \frac{R d}{\sqrt{ab}} = 0, \end{aligned} \quad (14)$$

falls mitberücksichtigt wird, dass wegen (9) ja

$$P_{n+1} = P_{-n-1} = 0 \quad (15)$$

gelten muss. Die Gleichung (14) lässt sich nach H auflösen, und man erhält

$$H = \frac{P_{-n} c^{-n} \xi^{-n} + P_n c^n \xi^n - \frac{R d}{a} c \xi}{1 - 2 \frac{z + a + b}{2\sqrt{ab}} \xi + \xi^2} \quad (16)$$

Mit der Substitution

$$\cos \xi = x = \frac{z + a + b}{2\sqrt{ab}} \quad (17)$$

erhält man für den in (16) auftretenden gebrochenen Faktor die Reihenentwicklung

$$\frac{1}{1 - 2x\xi + \xi^2} = \frac{1}{\sqrt{1-x^2}} \sum_0^{\infty} U_{r+1}(x) \xi^r, \quad (18)$$

wo

$$U_n(x) = \sin n\xi \quad (19)$$

das n -te Tschebyscheffsche Polynom zweiter Art ist².

Der Reihenentwicklung (13) können wir jetzt die aus (16) und (18) entstehende Reihe für H gegenüberstellen; der Koeffizientenvergleich ergibt die Relation

$$\frac{1}{\sqrt{1-x^2}} \left(c^{-n} P_{-n} U_{n+i+1} + c^n P_n U_{i-n-1} - \frac{cd}{a} R U_i \right). \quad (20)$$

¹ G. DOETSCH, *Theorie und Anwendung der Laplace-Transformation* (Verlag Springer, Berlin 1937), insb. S. 152.

² W. MAGNUS und F. OBERHETTINGER, *Formeln und Sätze für die speziellen Funktionen der mathematischen Physik* (Verlag Springer, Berlin 1943), S. 78, 80.

Setzen wir hier $i = n + 1$ und beachten (15), so können wir nach P_{-n} auflösen, wobei wir noch berücksichtigen, dass $U_m = 0$ ist, falls $m \leq 0$ ausfällt. So ergibt sich

$$c^{-n} P_{-n} = \frac{d U_{n+1} R}{\sqrt{ab} U_{2n+2}}. \quad (21)$$

Setzen wir nun in (20) noch $i = n$, so kann P_n ermittelt werden, da auf der rechten Seite das mit (21) bereits gefundene P_{-n} substituiert werden kann. Es resultiert

$$c^n P_n = \frac{d (U_{n+1} U_{2n+1} - U_n U_{2n+2}) R}{\sqrt{ab} \sqrt{1-x^2} U_{2n+2}}. \quad (22)$$

Unter Berücksichtigung von (17) und (19) gewinnt man jetzt mittels einfacher goniometrischer Umformungen die Darstellung

$$c^n P_n(z) = c^{-n} P_{-n}(z) = \frac{d}{2\sqrt{ab}} R(z) K\left(\frac{z + a + b}{2\sqrt{ab}}\right), \quad (23)$$

wobei wir zur Abkürzung die Hilfsfunktion

$$K(x) = \frac{1}{T_{n+1}(x)} = \frac{1}{\cos(n+1)\xi}, \quad (24)$$

also das reziproke $(n+1)$ -te Tschebyscheffsche Polynom erster Art¹ eingeführt haben.

Müheless lässt sich nun die Partialbruchentwicklung des reziproken Polynoms (24) finden. Sie lautet

$$K(x) = \frac{1}{n+1} \sum_0^n (-1)^v \frac{\beta_v}{z - \alpha_v}, \quad (25)$$

wobei wir die Hilfswerte

$$\alpha_v = \cos \frac{(2v+1)\pi}{2n+2}; \quad \beta_v = \sin \frac{(2v+1)\pi}{2n+2} \quad (26)$$

verwendet haben. Man beachte hierbei, dass ja

$$T_{n+1}(x) = 2^n (x - \alpha_0)(x - \alpha_1) \dots (x - \alpha_n) \quad (27)$$

ist.

Die durch (25) dargestellte Funktion $K(x)$ ist die Laplace-Transformierte von

$$k(t) = \frac{1}{n+1} \sum_0^n (-1)^v \beta_v e^{\alpha_v t} \quad (28)$$

und die in (23) einzusetzende Funktion $K\left(\frac{z+a+b}{2\sqrt{ab}}\right)$ diejenige von

$$2\sqrt{ab} e^{-(a+b)t} k(2\sqrt{ab}t). \quad (29)$$

Die Laplace-Transformierte P_{-n} bzw. P_n ist nach (23), abgesehen von einem konstanten Faktor, das Produkt der Laplace-Transformierten R und K . Nach dem Faltungssatz² ist die entsprechende Funktion p_{-n} bzw. p_n durch ein Faltungsintegral der Funktionen r und k darstellbar. So gewinnt man

$$p_{-n}(t) = c^n d \int_0^t e^{-(a+b)\tau} k(2\sqrt{ab}\tau) r(t-\tau) d\tau \quad (30)$$

¹ W. MAGNUS und F. OBERHETTINGER, *Formeln und Sätze für die speziellen Funktionen der mathematischen Physik* (Verlag Springer Berlin 1943), S. 78, 80.

² G. DOETSCH, *Theorie und Anwendung der Laplace-Transformation* (Verlag Springer, Berlin 1937), insb. S. 168.

und

$$p_n(t) = c^{-n} d \int_0^t e^{-(a+b)\tau} k (2\sqrt{ab}\tau) r(t-\tau) d\tau. \quad (31)$$

III.

Auf Grund der letzten beiden Ergebnisse lässt sich die Lösung unseres Problems in der allgemeinsten Form finden. Es gelingt, die gesuchten Konzentrationen p und q mit Hilfe einer einzigen Hilfsfunktion h darzustellen, so dass h nur von der Kammerzahle abhängt, nicht aber von den durch Strömungs- und Volumverhältnisse und durch den Nernstschen Koeffizienten bedingten Hilfszahlen a , b , c und d .

Setzt man nämlich

$$h(t) = \frac{1}{n+1} \sum_{\nu=0}^n (-1)^\nu \beta_\nu e^{-(1-\alpha_\nu)t}, \quad (32)$$

wobei die Hilfswerte α_ν und β_ν mit (26) gegeben sind, so ergeben sich mit (30) und (31) die Darstellungen

$$p(t) = d \left(\sqrt{\frac{a}{b}} \right)^n \int_0^t e^{-(\sqrt{a}-\sqrt{b})^2 \tau} h(2\sqrt{ab}\tau) r(t-\tau) d\tau \quad (33)$$

und

$$q(t) = k d \left(\sqrt{\frac{b}{a}} \right)^n \int_0^t e^{-(\sqrt{a}-\sqrt{b})^2 \tau} h(2\sqrt{ab}\tau) r(t-\tau) d\tau. \quad (34)$$

In diesen Formeln sind zahlreiche sich auf besondere Verhältnisse beziehende und zum Teil in der chemischen Fachliteratur bereits entwickelte mathematische Gesetze als Spezialfälle enthalten.

Als einfachste und augenfälligste Folgerung ziehen wir aus den Darstellungsformeln den Schluss, dass die beiden Konzentrationen p und q in jedem Zeitpunkt und unabhängig vom zeitlichen Verlauf der Konzentration r des Zustroms ein festes Verhältnis bilden, indem die Beziehung

$$\frac{p}{q} = \frac{1}{k} \left(\frac{a}{b} \right)^n \quad (35)$$

in jedem Zeitpunkt gilt.

Hieraus folgert man noch, dass die in gleichen Zeiträumen ausfliessenden Stoffmengen ebenfalls ein stets gleichbleibendes Verhältnis bilden, welches durch

$$\frac{M_p}{M_q} = \left(\frac{a}{b} \right)^{n+1} \quad (36)$$

gegeben ist. In speziellen Fällen ist dieses Ergebnis bekannt.

IV.

Abschliessend betrachten wir noch den besonders wichtigen Spezialfall der Momentaninjektion. Bezeichnet M_0 die während eines sehr kurzen Zeitintervalls $0 \leq t < \Delta$ in die mittlere Kammer injizierte Stoffmenge, so dass mit einer sehr hohen Konzentration r die Beziehung

$$M_0 = w \int_0^\Delta r(t) dt \quad (37)$$

gilt, so erhalten wir aus (33) und (34) mit $\Delta \rightarrow 0$ die ein-

facheren Formeln¹

$$p(t) = d_0 \left(\sqrt{\frac{a}{b}} \right)^n e^{-(\sqrt{a}-\sqrt{b})^2 t} h(2\sqrt{ab}t) \quad (38)$$

und

$$q(t) = k d_0 \left(\sqrt{\frac{b}{a}} \right)^n e^{-(\sqrt{a}-\sqrt{b})^2 t} h(2\sqrt{ab}t), \quad (39)$$

wobei wir noch zur Abkürzung $d_0 = M_0 / U + kV$ gesetzt haben. Die nur von der Kammerzahle abhängige Hilfsfunktion ist mit (32) gegeben. Abbildung 2 zeigt ihren Verlauf für den Fall $n = 5$.

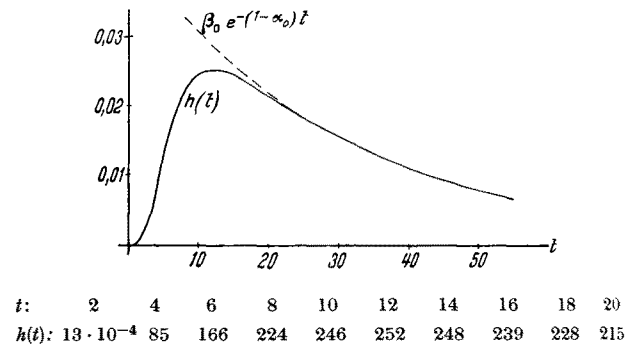


Abb. 2.

Erwähnenswert ist noch die weitere Spezialisierung, die sich im Sonderfall $k = 0$ ergibt. In diesem Fall dringt kein Stoff in die untere Phase der Kolonne ein, und die Wirkung des Gegenstroms wird vollständig aufgehoben. Die Kolonne arbeitet nur mit der oberen Phase, wobei jetzt nur $n+1$ Kammern wirksam sind. Aus (38) und (39) müssen sich durch Grenzübergang $b \rightarrow 0$ und $a \rightarrow u/U$, $d_0 \rightarrow M_0/U$ die sich auf diesen einfacheren Fall beziehenden bekannten Formeln ergeben. In der Tat ergibt sich

$$p(t) = d_0 \frac{(at)^n}{n!} e^{-at} \quad (40)$$

in Verbindung mit dem selbstverständlichen Resultat $q(t) = 0$.

Summary

A mathematical theory is developed for an apparatus separating chemical mixtures, which has been studied by R. SIGNER and assistants in Berne. The method employed is one of extraction by the principle of counter-current in a series of coupled cells. The concentrations of the resulting fractions are given as functions of time, when the concentration of the solutions entering the middle cell of the apparatus is a known function of time.

¹ Diese sind identisch mit Formeln, welche von J. D. A. JOHNSON und ALAN TALBOT (J. chem. Soc. 1743 [1950]) hergeleitet worden sind. Die genannten Autoren geben Formeln, welche insofern allgemeiner sind, als die Konzentrationen in allen Kammern berechnet werden und der Zufluss in einer willkürlich festgesetzten Kammer erfolgt.