

Brèves communications - Kurze Mitteilungen Brevi comunicazioni - Brief Reports

Les auteurs sont seuls responsables des opinions exprimées dans ces communications. — Für die kurzen Mitteilungen ist ausschliesslich der Autor verantwortlich. — Per le brevi comunicazioni è responsabile solo l'autore. — The editors do not hold themselves responsible for the opinions expressed by their correspondents.

Eine Bemerkung zur Langevin-Gleichung

Wir bezeichnen als «Langevin-Gleichung» die zuerst von LANGEVIN¹ zur Diskussion der Brownschen Bewegung benützte stochastische Differentialgleichung

$$\dot{u}(t) = -\beta u(t) + A(t). \quad (1)$$

Hier ist $u(t)$ die Geschwindigkeit des betrachteten «Brownschen Teilchens» zur Zeit t ; $-\beta u(t)$ entspricht der Bremsung des Teilchens, und $A(t)$ bedeutet die zeitlich unregelmässige Störung seiner Bewegung.

In der vorliegenden Note machen wir eine Bemerkung zur Behandlung dieser Gleichung für den Fall, dass die «Bremsung» oder, allgemeiner, der der systematischen Kraft entsprechende Term nicht wie in (1) der Geschwindigkeit $u(t)$ proportional ist.

Für diese Diskussion gehen wir aus von der als Differenzengleichung geschriebenen Gleichung (1)

$$u_{v+1} = u_v (1 - \beta \Delta t) + A_v \Delta t \quad (2)$$

und verallgemeinern diese zu

$$u_{v+1} = f(u_v) + A_v \Delta t, \quad (3)$$

wo $f(u_v)$ nun nicht mehr linear zu sein braucht.

Die wechselseitigen Beziehungen zwischen dieser Differenzengleichung (3) und der ihr entsprechenden Differentialgleichung, der Verallgemeinerung von (1) im engeren Sinne, sollen hier nicht betrachtet werden².

Wir setzen voraus, dass die Verteilungsfunktion der stochastischen Grössen $A_v, \Delta t$, beziehungsweise A_v , zeitunabhängig ist, das heisst also, dass alle A_v dieselbe Verteilungsfunktion besitzen; weiter setzen wir voraus, dass die A_v untereinander und von den u_v statistisch unabhängig sind.

Es sei nun $w_v(x)$ die Wahrscheinlichkeitsdichte von u_v und $\alpha(x)$ die charakteristische Funktion von $A_v, \Delta t$ ³. Dann folgt aus (3)

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{itx} w_{v+1}(x) dx = \alpha(t) \int_{-\infty}^{\infty} e^{itf(x)} w_v(x) dx \quad (4)$$

¹ P. LANGEVIN, C. r. Acad. Sci. 146, 530 (1908).

² Vgl. zu dieser Frage: P. LÉVY, *Processus stochastiques et mouvement Brownien* (Gauthier-Villars, Paris 1948).

³ Für diese Begriffe und die zugehörigen Rechnungen siehe zum Beispiel H. CRAMÉR, *Mathematical Methods of Statistics* (Princeton University Press, Princeton, 1946).

Aus (4) folgt weiter: Konvergiert die Verteilungsfunktion der u_v für $v \rightarrow \infty$ gegen $w_\infty(x) = w(x)$, so ist diese Funktion eine Lösung der Integralgleichung

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{itx} w(x) dx = \alpha(t) \int_{-\infty}^{\infty} e^{itf(x)} w(x) dx. \quad (5)$$

Weiter ist bekanntlich einzig eine *lineare* Funktion einer normal verteilten stochastischen Grösse wieder normal verteilt. Somit folgt aus (3):

Sind die Grössen $A, \Delta t$, beziehungsweise A_v , normal verteilt, so ist u_v dann und nur dann normal verteilt, wenn $f(u_v) = a u_v + b$ ist⁴.

Setzt man also Normalverteilung von A_v und u_v voraus, so ist zwar in Gleichung (3) bzw. in (1) ein Ersatz von $-\beta u(t)$ durch $-\beta u(t) + \text{const}$ möglich, es verbietet sich jedoch eine weitergehende Verallgemeinerung im Sinne von (3)^{2,3}.

Ist aber $f(u_v) = a u_v + b$ und sind die A_v normal verteilt mit der Streuung $\sigma^2(A)$, so folgt aus (3) für die Streuung von u_∞

$$\sigma^2(u_\infty) = \frac{\sigma^2(A) \Delta t^2}{1 - a^2}. \quad (6)$$

Der eine von uns (K.-F. M.) dankt dem Schweizerischen Nationalfonds für die Gewährung eines Stipendiums.

K.-F. MOPPERT und F. GRÜN

Basel, Nauenstrasse 16 ⁴, und Physikalisch-Chemische Anstalt der Universität Basel, den 18. September 1954.

Résumé

Quelques questions concernant une généralisation de l'équation de LANGEVIN sont discutées.

¹ Damit Konvergenz eintreten kann, muss $0 \leq a \leq 1$ sein.

² Sind die einzelnen A_v ihrerseits als Summen vieler statistisch unabhängiger Grössen aufzufassen, so folgt aus dem zentralen Grenzwertsatz die Normalverteilung der A_v .

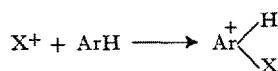
³ Vgl. den ähnlichen, aber anders formulierten und anders hergeleiteten Befund von S. CHANDRSEKHAR, Rev. mod. Phys. 21, 383 (1949).

⁴ Jetzt Universität Hobart, Hobart, Tasmanien.

Kinetische Isotopeneffekte bei elektrophilen aromatischen Substitutionen

Heute wird allgemein angenommen, dass sämtliche elektrophilen aromatischen Substitutionen über einen zweistufigen Mechanismus ablaufen:

1. Anlagerung des elektrophilen Reagens an das aromatische Molekül (oder Ion):



2. Abspaltung des Protons (bzw. Anlagerung desselben an eine Brönstedtsche Base B^-):



Die 2. Stufe gehört zur Klasse der Protolysen, von denen bekannt ist, dass sie normalerweise sehr rasch verlaufen. Infolgedessen fand MELANDER¹ keinen kinetischen Isotopeneffekt bei Nitrierungen und Halogenierungen. Einzig bei der Sulfierung von Brombenzol mit Oleum in Nitrobenzol konnte MELANDER kürzlich² einen schwachen Isotopeneffekt feststellen. Die Metallisierung, bei der kinetische Unterschiede bei deuterierten Aromaten gefunden wurden³, gehört einem andern Reaktionstyp an.

Im Zusammenhang mit Untersuchungen über spezifische Salzeffekte und Dielektrizumswirkungen sind wir auf den Gedanken gekommen, dass bei einzelnen Azokupplungen bereits in wässrigem Medium ein Isotopeneffekt möglich wäre.

Diese Vermutung konnte nun experimentell bestätigt werden. Kuppelt man 4-Diazo-chlorbenzol einerseits mit gewöhnlicher 2-Naphthol-6,8-disulfosäure (Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k_H), andererseits mit der nämlichen Komponente, die in 1-Stellung durch schweren Wasserstoff substituiert ist (1-d-2-Naphthol-6,8-disulfosäure, k_D), so stellt man fest, dass die deuterierte Verbindung rund viermal langsamer reagiert.

$$\frac{k_D}{k_H} = 0.25 (\pm 0.03).$$

Reaktionsbedingungen:

$1 \cdot 10^{-3} n$ 2-Naphthol-6,8-disulfosäure;
 $1 \cdot 10^{-4} n$ 4-Diazo-chlorbenzol;
 Phosphatpuffer pH = 6,64;
 Ionale Stärke $\mu = 0,25$;
 $10,0^\circ\text{C}$.

Die 1-d-2-Naphthol-6,8-disulfosäure wurde nach der Methode von INGOLD⁴ hergestellt.

Im Vergleich zu den Sulfierungsversuchen von MELANDER ist bemerkenswert, dass der Isotopeneffekt trotz der Verwendung von Deuterium an Stelle von Tritium und trotz des bedeutend weniger sauren Mediums wesentlich grösser ist. Weiterhin sei erwähnt, dass diese Kupplung im pH-Bereich, in dem die Messungen vorgenommen wurden, nicht durch OH-Ionen katalysiert ist.

Naphtole, die keine Sulfogruppe in unmittelbarer Nähe der Reaktionsstelle tragen, zeigen nach den bis heute durchgeführten Versuchen keinen Isotopeneffekt. Wir hoffen später eine Erklärung über die Ursachen

¹ L. MELANDER, Arkiv Kemi 2, 211 (1950); vgl. Zusammenfassung in C. K. INGOLD, *Structure and Mechanism in Organic Chemistry* (London 1953), S. 279, 301.

² U. BERGLUND-LARSSON und L. MELANDER, Arkiv Kemi 6, 219 (1953).

³ D. BRYCE-SMITH, V. GOLD und D. P. N. SATCHELL, J. Chem. Soc. 1954, 2743.

⁴ C. K. INGOLD, C. G. RAISIN und C. L. WILSON, J. Chem. Soc. 1936, 1640.

dieser langsamten Protolysen geben zu können. Diesbezügliche Untersuchungen sind im Gange.

Hch. ZOLLINGER

Wissenschaftliche Laboratorien des Farbendepartements der Ciba Aktiengesellschaft, Basel, den 30. September 1954.

Summary

In an aqueous buffer solution (pH 6.64) p-diazochlorbenzene reacts with 2-naphthol-6,8-disulphonic acid four times faster than with the deuterated compound 1-d-2-naphthol-6,8-disulphonic acid. This shows that the proton loss is rate determining. Other diazo coupling reactions do not give such a kinetic isotope effect.

Note on the Strength of Picric Acid

On account of the large dissociation of picric acid and other moderately strong acids, the thermodynamic acidity constants, K , of these acids are difficult to determine accurately. The degree of ionization of picric acid in its 0.002 M solution, for example, is about 0.995. Nevertheless, through repeated measurements of 0.002 M solutions by a refined optical method, HALBAN and SEILER¹ obtained data which lead to $pK = 0.395 \pm 0.005$ at 20°. KORTÜM² on the other hand, estimates that pK is about 0.22 at 25°, although no experimental basis for the choice is indicated.

The method described by us in an earlier contribution permits an estimate of the acidity constant by combination of the function $p\omega H$ with extinction measurements of solutions of picric acid in hydrochloric acid solutions, where the ionization of the picric acid is repressed and the accuracy of measurement is correspondingly increased. If E is the extinction of picric acid in a solution of hydrochloric acid of molality m (molality = moles per kg H₂O) and E_0 and E_- are respectively the extinctions of molecular picric acid and picrate ion,

$$\begin{aligned} pK' &= pK + \log \frac{f_{\text{Pi}^-}}{f_{\text{Cl}^-} f_{\text{HPI}}} = p\omega H + \log \frac{[\text{Pi}^-]}{[\text{HPI}]} \\ &= p\omega H + \log(E_- - E) - \log(E - E_0). \end{aligned}$$

As we have pointed out³, the term containing activity coefficients (f) should be a linear function of m , and, hence, a plot of pK' is easily extended to $m = 0$, where pK' becomes equal to the true pK .

The extinction (E) of approximately 5·10⁻⁵ molar (M) solutions of picric acid was measured at 25° with a BECKMAN DU spectrophotometer (1-cm Corex cuvettes) in 0.01 M sodium hydroxide and in solutions of hydrochloric acid ranging in molality from 0.05 to 10.8. The picrate absorption band at 356 m μ was chosen. The extinction was found to drop in a regular manner from 0.711, its value (E_-) in the alkaline solution, to about 0.18 as the concentration of hydrochloric acid was increased to 6 M, and thereafter to rise slowly to about 0.19 at 10.8 M.

¹ H. VON HALBAN and M. SEILER, Helv. chim. Acta 21, 385 (1938).

² G. KORTÜM, Z. El. 57, 814 (1953).

³ R. G. BATES and G. SCHWARZENBACH, Helv. chim. Acta 37, 1069 (1954).