

meters Übereinstimmung mit dem experimentellen Wert erzielt werden kann. Nach den neuesten Messungen^{20, 21} liegt der experimentelle Wert zwischen 1,58 und 1,72 $\mu\text{V}/\text{Grad}$. Aus der Abbildung entnehmen wir für $(d^2f^2/d\varepsilon^2)_\zeta$ einen Wert von $36 \cdot (a_0 \zeta)^{-2}$, wobei a_0 die Gitterkonstante ist.

In der Abbildung sind ferner die Kurven von JONES und TSUJI eingezeichnet. Die von JONES angegebene Kurve ist also ziemlich flach und liefert erst bei außerordentlich großen Werten von $(d^2f^2/d\varepsilon^2)_\zeta$ eine positive Thermokraft. Für den in der Arbeit von TSUJI noch unbestimmt gebliebenen Parameter λ , der in übersichtlicher Weise die Streuung der Elektronen durch Umklappprozesse beschreibt, haben wir in der Abbildung den von ihm vorgeschlagenen Wert $\lambda=0$ angenommen. Alle übrigen Kurven mit $\lambda \neq 0$ laufen zu dieser parallel. Es ist überraschend, daß die von TSUJI berechnete Kurve mit der unsrigen nahezu übereinstimmt, wenn man einen Wert von $\lambda=2,42$ zugrunde legt. Dies ist in guter Übereinstimmung mit den Berechnungen bei Na, wo ZIMAN²² bei Berücksichtigung von Umklappprozessen für λ den Wert 1,8 erhalten hatte.

Um festzustellen, ob der von uns ermittelte Wert für $(d^2f^2/d\varepsilon^2)_\zeta$ physikalisch möglich sein kann, sind wir noch folgenden Weg gegangen: Da die Energie der Leitungselektronen eine periodische Funktion im f -Raum

ist, läßt sie sich in folgender Weise darstellen:

$$\varepsilon(f) = \sum a_l \cdot \exp(i f \mathcal{R}_l) \quad (3)$$

Hierbei ist \mathcal{R}_l ein Gittervektor. Die FOURIER-Koeffizienten a_l sind die mit WANNIER-Funktionen gebildeten Matricelemente des HAMILTON-Operators der Leitungselektronen im Kristall; mit wachsendem l nehmen diese Koeffizienten im allgemeinen sehr rasch ab. Für eine Abschätzung kann man sich daher auf Nachbarn erster und zweiter Ordnung beschränken und hat dann nur noch zwei Parameter als Unbekannte, von denen einer noch aus der spezifischen Wärme der Elektronen bestimmt werden kann. Die numerische Rechnung zeigt, daß die zweite Ableitung sehr wenig von dem noch unbekannten Verhältnis a_2/a_1 abhängig ist, und daß sie einen Wert von $35(a_0 \zeta)^{-2}$ besitzt, was mit dem aus der Thermokraft ermittelten Wert sehr gut übereinstimmt.

Damit ist gezeigt, daß das positive Vorzeichen der Thermokraft durch ein Abweichen der Elektronenenergie von dem $\varepsilon \sim f^2$ -Gesetz erklärt werden kann.

Die Verfasser danken den Herren Professoren Dr. U. DEHLINGER und Dr. A. SEEGER für die Anregung zu diesen Untersuchungen und für viele eingehende Diskussionen.

²⁰ R. H. KROPSCHOT u. F. J. BLATT, Phys. Rev. **116**, 617 [1959].

²¹ A. V. GOLD, D. K. C. MACDONALD, W. B. PEARSON u. J. M. TEMPLETON, Phil. Mag. **5**, 765 [1960].

²² J. M. ZIMAN, Proc. Roy. Soc., Lond. A **226**, 436 [1954].

Die Aktivierungsenergien der Photo-Isomerisation des Stilbens

Von H. STEGEMEYER

Institut für Erdölforschung, Hannover

(Z. Naturforsch. **16 a**, 634–635 [1961]; eingegangen am 8. Mai 1961)

Der Mechanismus photochemischer *cis* \rightleftharpoons *trans*-Umlagerungen ist bisher noch weitgehend ungeklärt¹. Besonders interessant erscheint, ob beide Isomere einen einheitlichen Zwischenzustand besitzen, der bei der Photo-Isomerisation durchlaufen wird, oder ob auch im Zwischenzustand eine Energiebarriere zwischen zwei sterisch unterschiedlichen Formen bestehen bleibt². Diese Frage läßt sich durch Bestimmung der Aktivierungsenergien aus der Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten $k_{c \rightarrow t}$ und $k_{t \rightarrow c}$ der Hin- und Rückreaktion entscheiden.

cis-Stilben wurde in flüssiger Phase mit Licht der Hg-Linien um 3130 Å bestrahlt (Schichtdicke 20 μ). Die Isomerenzusammensetzung wurde durch Messung der Extinktion charakteristischer Infrarot-Banden mit dem Spektrophotometer Modell 21 der Fa. Perkin-Elmer bestimmt (trans-Stilben 966 und 985 cm^{-1} , *cis*-

Stilben 923 cm^{-1}). Die Proben wurden im heizbaren Küvettenhalter zum Modell 21 bestrahlt. Es erwies sich als zweckmäßig, die Extinktion nach Abkühlen der Küvette bei Raumtemperatur zu messen.

Im Temperaturbereich zwischen 25 und 100 °C wurde die Geschwindigkeitskonstante k_s der Gesamtreaktion aus der Zeitabhängigkeit der trans-Konzentration bestimmt. k_s ändert sich in diesem Temperaturintervall um eine Zehnerpotenz. Der Prozentgehalt an trans-Stilben verschiebt sich von 94% bei 25 °C nach 47% bei 100 °C. Eine Photo-Dimerisation³ trat erst bei hohen Temperaturen und nach Erreichen des Gleichgewichts merklich in Erscheinung.

Wegen $k_s = k_{c \rightarrow t} + k_{t \rightarrow c}$ (monomolekulare Reaktion) und der Gleichgewichtsbeziehung $k_{c \rightarrow t}/k_{t \rightarrow c} = (x_t/x_c)_{\text{gl}}$ errechnen sich die Geschwindigkeitskonstanten von Hin- und Rückreaktion zu

$$k_{c \rightarrow t} = x_{t(\text{gl})} \cdot k_s \quad \text{bzw.} \quad k_{t \rightarrow c} = x_{c(\text{gl})} \cdot k_s.$$

Die Auftragung der k -Werte nach der ARRHENIUS-Gleichung $\log k = f(1/T)$ ergibt die Aktivierungsenergien für beide Umwandlungsrichtungen:

$$\text{cis} \rightarrow \text{trans}: \Delta U_{c \rightarrow t} = 4,6 \pm 0,2 \text{ kcal/Mol},$$

$$\text{trans} \rightarrow \text{cis}: \Delta U_{t \rightarrow c} = 13 \pm 1,5 \text{ kcal/Mol}.$$

¹ D. SCHULTE-FROHLINDE, Liebigs Ann. Chem. **615**, 120 [1958].

² TH. FÖRSTER, Z. Elektrochem. **56**, 716 [1952].

³ J. D. FULTON u. J. D. DUNITZ, Nature, Lond. **160**, 161 [1947].



Die Werte für $k_{t \rightarrow c}$ streuen wesentlich mehr als die für $k_{c \rightarrow t}$, da sich $x_{c(gl)}$ im beobachteten Temperaturbereich um den Faktor 10, $x_{t(gl)}$ dagegen nur um den Faktor 2 ändert. Deswegen ist auch die Aktivierungsenergie für die $\text{trans} \rightarrow \text{cis}$ -Umlagerung weniger genau anzugeben.

Das vorliegende Ergebnis spricht eindeutig für zwei sterisch unterschiedliche Formen im Zwischenzustand. Es steht im Widerspruch zu der von LEWIS, MAGEL und LIPKIN⁴ vertretenen Auffassung. Das Resultat ist am besten in Einklang zu bringen mit dem von FÖRSTER² vorgeschlagenen Umwandlungsmechanismus. Die Isomerisation soll hiernach über einen metastabilen An-

regungszustand erfolgen, in dem wegen der längeren Lebensdauer eine thermische Umlagerung zwischen zwei verschiedenen Gleichgewichtslagen verständlich ist. — In neuerer Zeit gelangte FISCHER⁵ zu der Auffassung, daß die Energieschwelle für die $\text{cis} \rightarrow \text{trans}$ -Umlagerung bei der Photo-Isomerisation von N=N-Doppelbindungen niedriger liegt als für die entsprechende $\text{trans} \rightarrow \text{cis}$ -Umlagerung. Aus der Temperaturabhängigkeit der Isomerisationsgleichgewichte wurde für 2,2'-Azonaphthalin die Aktivierungsenergie der $\text{trans} \rightarrow \text{cis}$ -Umlagerung zu 2 kcal/Mol abgeschätzt.

Eine ausführliche Mitteilung wird demnächst veröffentlicht⁶.

⁴ G. N. LEWIS, T. T. MAGEL u. D. LIPKIN, J. Amer. Chem. Soc. **62**, 2973 [1940].

⁵ E. FISCHER, J. Amer. Chem. Soc. **82**, 3249 [1960].

⁶ H. STEGEMEYER, Z. Naturforsch., in Vorbereitung.

Die magnetische Suszeptibilität des Strychnins

Von FRIEDRICH WAGENKNECHT

Telefunken G.m.b.H., Ulm (Donau)

(Z. Naturforsch. **16 a**, 635—636 [1961]; eingegangen am 10. Mai 1961)

Strychnin wurde in Form der Reinbase mit dem Schmelzpunkt 256 °C und als Hydrochlorid-Sesquihydrat nach der Röhrenmethode von GOUY gemessen. Die Meßröhrchen enthielten bei 10 cm Substanzlänge 324 mg Base bzw. 75 mg Salz und waren unter Vakuum abgeschmolzen. Die Messungen wurden mit Feldstärken zwischen 5650 und 13 320 Oerstedt durchgeführt. Die über bekannte Gleichungen¹ erhaltenen Grammsuszeptibilitäten χ sind für die Base $-0,580 \pm 0,035$ und für das Salz $-0,616 \pm 0,022 \cdot 10^{-6}$ emE.

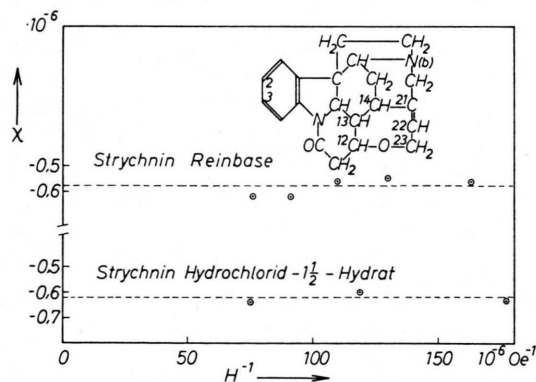


Abb. 1. Meßergebnis.

Theoretisch ergibt sich der Diamagnetismus aus den PASCALSchen Inkrementen², die additiv zu Molekularsuszeptibilitäten führen.

Strychnin	Gemessen		Berechnet	
	$\chi \cdot 10^6$	$\chi_{\text{mol}} \cdot 10^6$	$\chi_{\text{mol}} \cdot 10^5$	
Reinbase $\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{O}_2\text{N}_2$ $M = 334,40$	-0,580	-194	21 C	-126,00
			22 H	- 64,46
			1 —O—	- 4,6
			1 =O	+ 1,72
			2 N	- 11,10
			λ Doppelbindg.	+ 5,45
			λ Benzolring	- 1,4
			2λ N im Ring	+ 1,90
				-198,5
Hydrochlorid Sesquihydrat $\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{O}_{3,5}\text{N}_2\text{Cl}$ $M = 397,89$			Reinbase	-198,5
			HCl	- 22,1
			1½ H ₂ O	- 19,5
				-240,1

Tab. 1.

Die Übereinstimmung der Meßergebnisse mit der Rechnung nach PASCAL ist gut. Der theoretische und die experimentellen Werte führen auf die Molekularsuszeptibilität $-198,6 \pm 4,7 \cdot 10^{-6}$ emE für die Reinbase.

Im Strychninmolekül sind 12 C-Atome Glieder eines Ringes, 4 C-Atome Glieder von 2 Ringen und 5 C-Atome Glieder von drei Ringen. Für einen solchen Sachverhalt hat man früher konstitutive Zusatzglieder eingesetzt.

¹ Vgl. z. B. E. MÜLLER in HOUBEN-WEYL, Methoden der Organischen Chemie III/2 (Physikalische Forschungsmethoden). Thieme-Verlag, Stuttgart 1955, S. 921 usf.

² LANDOLT-BÖRNSTEIN, Zahlenwerte und Funktionen, I/3 Molekeln II (Elektronenhülle), Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1951, S. 532 usf.