

# Die Spektren des Bakteriochlorophylls und -phäophytins als Äußerung eines netzförmigen KUHNschen Elektronengases

Von BOGISLAV RACKOW

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Friedrich-Schiller-Universität Jena  
(Z. Naturforsch. 15 a, 134—139 [1960]; eingegangen am 12. April 1959)

Zunächst werden die wichtigsten spektralen und strukturellen Merkmale des Bakteriochlorins und seiner Komplexe hervorgehoben. Insbesondere ist die Schwingungsaufspaltung von  $\lambda_1$  stark von der Komplexbildung abhängig wie auch die Lage von  $\lambda_2$ . Außerdem wird auf die Unsymmetrie der Schwingungsaufspaltung von  $\lambda_1$  in Absorption gegenüber der Schwingungsaufspaltung in Fluoreszenz beim Chlorophyll a hingewiesen.

Die Eigenwertgleichungen und die ungestörten Absorptionsbanden werden angegeben und auf die analoge von PERKAMPUS durchgeführte Berechnung beim Anthrazen hingewiesen, sowie auf die Neuordnung der Absorptionsbanden des Bakteriochlorins nach KUHN und HUBER, welche die Störpotentiale der N-Atome als so stark annehmen, daß sich die ungestörte Bandenfolge infolge der N-Störung für  $\lambda_1$  und  $\lambda_2$  umkehrt.

Wie nunmehr gezeigt wird, liefert die neue Bandenzuordnung nach KUHN und HUBER eine Erklärung für die Schwingungsaufspaltung von  $\lambda_1$  und ihre Komplexempfindlichkeit, Stauchung des Fluoreszenzspektrums gegenüber dem Absorptionsspektrum bei den Chlorophyllen, sowie die Frequenzempfindlichkeit von  $\lambda_2$  bei Komplexbildung, während diese Erscheinungen nach den bisherigen Banden- und Termzuordnungen unerklärlich bleiben.

Auf Grund der Theorie des Spektraltyps makrozyklischer Verbindungen und der Existenz des Hexahydorphins mit einem derartigen Spektrum wird die Theorie von LEVITT bezüglich der 6-Bindigkeit von Mg in den Chlorophyllen widerlegt.

## 1. Strukturelle Merkmale der Molekel und des Spektrums

Über frühere Arbeiten anderer Autoren, das Porphyrin und Bakteriochlorin zu berechnen, wurde bereits in der vorangehenden Arbeit<sup>1</sup> berichtet. Das zu berechnende Gerüst mit dem (durch die verstärkt gezeichneten Punkte dargestellten)  $\pi$ -Elektronengas zeigt Abb. 1. Welches Metall im Zentrum sitzt, ist

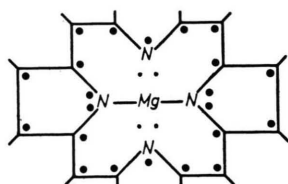


Abb. 1.

aus der Erfahrung für das Spektrum der Metallverbindung ziemlich belanglos, sowie ob in den Seitenketten Vinyl- oder Carbonylgruppen sitzen. Die dadurch bedingten Abweichungen liegen innerhalb der Rechengenauigkeit der KUHNschen Elektronengas-Methode.

Beim Bakteriochlorophyll sind zwei Fünf-Ringe hydriert und nach außen gesättigt, und daher reduziert sich das konjugierte Bakteriochlorophyll-System nur auf den Großring und zwei Fünf-Ringe, die wie

beim Anthrazen nebeneinander angeordnet sind und daher der Molekel die zweizählige  $D_{2h}$ -Symmetrie verleihen.

Vom Bakteriochlorophyll oder einem anderen Bakteriochlorin-Derivat existiert leider kein RÖNTGEN-Struktur-Diagramm, wie es bei den nichthydrierten Verbindungen der Fall ist. Bei den nichthydrierten Porphyrin-Systemen sind zwei äußere Doppelbindungen halbisoliert, was dazu führt, daß der  $\pi$ -Bindungsanteil aller 8 von den Verzweigungspunkten nach außen gerichteten Bindungen vermindert ist, was sich in einer Abstandserweiterung der 8 Eck-Atome von den Verzweigungspunkten bemerkbar macht. Das führt zu der in der vorigen Arbeit gemachten Annahme, daß das Spektrum bereits von dem Innengroßring hinreichend geliefert wird. Da nun beim Bakteriochlorin jede Doppelbindung mit einer Einfachbindung vertauscht werden kann und die halbisolierten Bindungen wegen ihrer Hydrierung nicht mehr auftreten, so nehmen wir jetzt an, daß die  $\pi$ -Elektronen der vier nicht hydrierten Außen-Atome stärker an der Bildung des Spektrums beteiligt sind als die acht Außenelektronen des Porphins vor der Teilhydrierung. Das Spektrum des Bakteriochlorophylls zeigt eine ganz bestimmte spek-

<sup>1</sup> B. RACKOW, Z. Naturforsch. 15 a, 129 [1960], voranstehende Arbeit.



trale Struktur, die allen Chlorophyllen gemeinsam ist.

Die Spektralkurve des Bakteriochlorophylls nach HOLT und JACOBS<sup>2</sup>, sowie die des Bakteriophäophytins nach KRASNOWSKI und Mitarb.<sup>3</sup> sind in Abb. 2

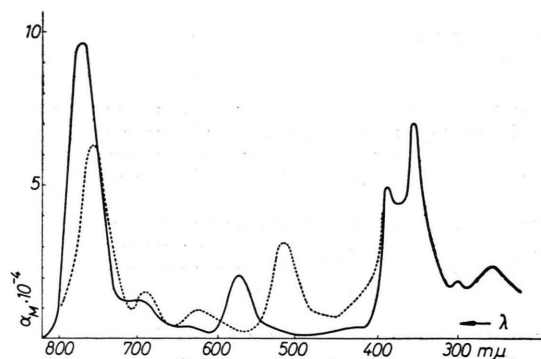


Abb. 2. ——— Bakteriochlorophyllid (methyl) nach HOLT und JACOBS. ····· Bakteriophäophytin nach KRASNOWSKI.

zusammengestellt, soweit letztgenanntes vermessen worden ist. Der UV-Teil der Mg-freien Verbindung stimmt, wie die Absorptionskurven von STERN und PRUCKNER<sup>4</sup> zeigen, praktisch mit dem der Mg-Verbindung überein, so daß man sich in Abb. 2 die Soret-Banden der Mg-freien Verbindung entsprechend der Mg-Verbindung ergänzt denken kann.

## 2. Die Abhängigkeit des Spektrums von komplex-chemischen Einflüssen

Die langwelligste Bande  $\lambda_1$  ist beim Bakteriochlorophyll von zwei kleineren begleitet, und der Grad der Aufspaltung dieser drei Banden ist komplexchemisch, d. h. hier durch das Lösungsmittel bedingt. Das kann man sehen, wenn man die Kurve der in Äther gelösten Substanz von HOLT und JACOBS mit einer entsprechenden Kurve der in Alkohol aufgenommenen Substanz von KRASNOWSKI und Mitarb. vergleicht. Diese Eigenschaft von  $\lambda_1$  ist allen Chlorophyllen eigen. So ist beim Chlorophyll a, wie ebenfalls von KRASNOWSKI und Mitarb.<sup>5</sup> vermessen wurde, die erste Begleitbande in Pyridin nur 28 mμ von der Hauptbande getrennt. Dagegen ist sie in Äther von der Hauptbande 45 mμ entfernt und schärfer

abgesetzt, was schon beim Blick durch das Handspektroskop auffällt. Diese Schwingungsaufspaltung und ihre Besonderheiten werden weiter unten noch näher untersucht. Die Wellenlängen der Elektronensprungbanden des Bakteriochlorophylls und -phäophytins sind in den beiden linken Spalten der Tab. 1 einander gegenübergestellt.

B.-Chl. (exp.)	B.-Ppā. (exp.)	Netz (un- gestört s. u.)	Netz (N- gestört n. KUHN)	Übergang
772 (771)	750	633	790	$A_{1u} \rightarrow B_{3g}$
575 (609)	525	1150	690	$B_{1u} \rightarrow B_{3g}$
329 (309)	384	338	400	$A_{1u} \rightarrow B_{2g}$
356 (362)	357	445	370	$B_{1u} \rightarrow B_{2g}$

Tab. 1. Wellenlängen  $\lambda_1$  bis  $\lambda_4$  in mμ.

Die Mg-haltige und die Mg-freie Verbindung unterscheiden sich in zwei auffälligen Merkmalen voneinander, erstens in der Schwingungsaufspaltung von  $\lambda_1$  und zweitens in der starken Verschiebung von  $\lambda_2$ .  $\lambda_2$  ist bei der Mg-Verbindung noch stark vom Komplexbildner in 5. und 6. Koordination abhängig, worauf WEIGL<sup>6</sup> besonders hingewiesen hat und wie in Tab. 1 der Vergleich des eingeklammerten Wertes von  $\lambda_2$  (in Methanol) mit dem darüberstehenden Wert (in Äther) zeigt. Bei der Mg-freien Verbindung sind die Nebenbanden viel stärker als bei der Mg-Verbindung. Die starke Abhängigkeit der Aufspaltung von  $\lambda_1$  vom Komplexbildenden Lösungsmittel beim Chlorophyll wurde erwähnt. In Abhängigkeit von der Temperatur wurde die gleiche Erscheinung von FREED und SANCER<sup>7</sup> in ein und derselben Lösung, einer Mischung von Äther und Benzin, bei starker Abkühlung beobachtet, die eine Schrumpfung der Aufspaltung verursacht. Kristallisation beseitigt die Schwingungsmaxima völlig, wie JACOBS und Mitarb.<sup>8</sup> festgestellt haben.

Daß es sich bei den Begleitbanden von  $\lambda_1$  um zwei Schwingungsbanden handelt, zeigt das Fluoreszenz-

<sup>2</sup> A. S. HOLT u. E. E. JACOBS, Amer. J. Bot. **41**, 710, 718 [1954].

<sup>3</sup> A. A. KRASNOWSKI u. K. K. WOJNOWSKAJA, Dokl. Akad. Nauk, SSSR **81**, 879 [1951].

<sup>4</sup> A. STERN u. F. PRUCKNER, Z. physik. Chem. A **185**, 140 [1939].

<sup>5</sup> A. A. KRASNOWSKI, G. P. BRIN u. K. K. WOJNOWSKAJA, Dokl. Akad. Nauk, SSSR **69**, 393 [1949].

<sup>6</sup> J. W. WEIGL, J. Amer. Chem. Soc. **75**, 999 [1952].

<sup>7</sup> S. FREED u. K. M. SANCER, Science **114**, 275 [1951].

<sup>8</sup> E. E. JACOBS, A. E. VATTER u. A. S. HOLT, J. Chem. Phys. **21**, 2246 [1953].

spektrum von  $\lambda_1$ , das diese beiden Begleiter in umgekehrter Reihenfolge zeigt. Das Schwingungsspektrum von  $\lambda_1$  ist beim Chlorophyll a nicht nur in Absorption vermessen worden, sondern auch als Fluoreszenzspektrum, von dem die Theorie verlangt, daß dieses mit dem an der 0–0-Grenze von 670 m $\mu$  gespiegelten Absorptionsspektrum kongruent sein sollte. Dieses Fluoreszenzspektrum, sowie das von Mg-Phthalocyanin wurde von GATSCHOWSKI<sup>9</sup> vermessen. Beim Mg-Phthalocyanin ist auch angenäherte Spiegelung vorhanden, nicht aber beim Chlorophyll a, wie Tab. 2 mit den Frequenzen der Fluoreszenzbanden zeigt, deren Differenzen Verf. hinzugefügt hat.

	cm <sup>-1</sup>	$\Delta$
Abs.	17 792	
	16 393	1399
	15 015	1378
	14 790	
	13 831	959
Fluor.	13 203	628

Tab. 2.

GATSCHOWSKI wies darauf hin, daß die auffallende Verjüngung der Fluoreszenzbandenfolge bedeutet, daß der Übergang von  $\lambda_1$  mit einer mechanischen Spannungsänderung der Molekel verbunden ist.

Es soll nun an Hand der neuen KUHNschen Zuordnung der Elektronengaswolken zu den Banden vor und nach dem Übergang gezeigt werden, daß der Grundterm maximale Schwingungsempfindlichkeit besitzt und daß der Wechsel des Elektronenniveaus eine besonders große Änderung im Spannungszustand des Molekelrahmens verursacht.

Ebenso soll bezüglich der labilen Frequenz der  $\lambda_2$ -Bande gezeigt werden, daß der zweite Sprung stark empfindlich auf komplexchemische Einflüsse reagiert.

Während sich beim Übergang vom Hämochromogen zum Porphin die Bandenzahl im Sichtbaren von 2 auf 9 erhöht, haben wir beim Übergang vom Bakteriochlorophyll zum Bakteriophäophytin keine Erhöhung der Bandenzahl. Daraus muß auf Grund der

vorigen Arbeit geschlossen werden, daß die zentralen H-Atome an den Pyrrol-N-Atomen festsitzen.

### 3. Das Elektronengas-Netzmodell

Das Bakteriochlorophyll wurde bereits von NAKASHIMA und KON<sup>10</sup> nach einer verzweigten Methode gerechnet; aber da von ihnen nur die errechneten Frequenzen mitgeteilt wurden, die mit den unseren zum Teil nur ungefähr übereinstimmen, werden hier Eigenwertgleichungen und Eigenwerte aufgeführt. Die Rechnung für ein aus drei nebeneinander angeordneten Ringen bestehendes Netz wurde von PERKAMPUS<sup>11</sup> explizit am Anthrazen durchgeführt, auf die ich verweisen möchte. Die Eigenwertgleichungen, die seinen Gln. (12), (15), (16) und (17) analog sind, lauten, mit den gruppentheoretischen Merkmalen versehen:

$$\begin{array}{l|l} B_{1u} & \text{tg } 3 \mu \pi + \text{tg } 2 \mu \pi + \text{tg } 6 \mu \pi = 0, \\ B_{2g} & \text{tg } 3 \mu \pi + \text{tg } 2 \mu \pi - \text{ctg } 6 \mu \pi = 0, \\ B_{3g} & \text{ctg } 3 \mu \pi + \text{ctg } 2 \mu \pi - \text{tg } 6 \mu \pi = 0, \\ A_{1u} & \text{ctg } 3 \mu \pi + \text{ctg } 2 \mu \pi + \text{ctg } 6 \mu \pi = 0. \end{array}$$

Bezüglich der Erklärung von  $\mu$  verweise ich auf die vorige Arbeit. Die Lösungen dieser Gleichungen sind folgende Eigenwerte  $\mu$ :

$$\begin{array}{l} B_{1u}: 0,0000; 0,1051; 0,1963; 0,2500; \\ B_{2g}: 0,0478; 0,1667; 0,2067; 0,3136; \\ B_{3g}: 0,0686; 0,1823; 0,2763; \\ A_{1u}: 0,1313; 0,2263; 0,3333; \end{array}$$

die, mit 22 Elektronen besetzt, folgende Übergänge liefern:

$$\begin{array}{l|l} A_{1u} \rightarrow B_{2g} & 338 \text{ m}\mu \\ B_{1u} \rightarrow B_{3g} & 421 \text{ m}\mu \\ B_{1u} \rightarrow B_{2g} & 445 \text{ m}\mu \\ A_{1u} \rightarrow B_{3g} & 633 \text{ m}\mu \\ B_{1u} \rightarrow B_{3g} & 1150 \text{ m}\mu \end{array}$$

Die Übergänge  $B_{1u} \rightleftharpoons B_{2g}$  und  $B_{3g} \rightleftharpoons A_{1u}$  sind  $x$ -polarisiert, die Übergänge  $B_{1u} \rightleftharpoons B_{3g}$  und  $B_{2g} \rightleftharpoons A_{1u}$  sind  $y$ -polarisiert. Alle übrigen Übergänge sind verboten. Daß nicht alle Banden zwischen  $\lambda_1$  und den hohen Soret-Banden durch Schwingungsaufspaltung von  $\lambda_1$  entstanden sind, sondern verschiedene Elektronensprungbanden mit unterschiedlicher Polarisationsrichtung darstellen, zeigt nicht nur die Rechnung, sondern auch die experimentelle Arbeit von STUPP und KUHN<sup>12</sup> mit Hilfe von Absorptions- und Fluoreszenzmessungen mit polarisiertem Licht am Chlorophyll.

<sup>9</sup> W. F. GATSCHOWSKI, Dokl. Akad. Nauk, SSSR 75, 407 [1950].

<sup>10</sup> T. NAKASHIMA u. H. KON, J. Chem. Phys. 20, 750 [1952].

<sup>11</sup> H. H. PERKAMPUS, Z. Naturforsch. 7a, 594 [1952].

<sup>12</sup> R. STUPP u. H. KUHN, Helv. Chim. Acta 35, 2469 [1952].

Die errechneten Banden lassen noch keinerlei rechte Beziehung zum Erscheinungsbild insbesondere des sichtbaren Spektrums erkennen. Der langwelligste Übergang ergibt sich nach unserer Rechnung als parallel zur Querachse polarisiert. Die Erhöhung von  $\lambda_1$ , die symbat mit der Hydrierung und der dadurch verursachten Streckung der Elektronenwolke erfolgt, sowie andere Ergebnisse zeigen, daß es sich in Wirklichkeit um einen Übergang handelt, der parallel zur Längsachse polarisiert ist. Nach wenig befriedigenden eigenen Deutungsversuchen erschien im Laufe dieser Arbeit eine Arbeit von KUHN und HUBER<sup>13</sup>, die dem bisherigen Mangel einer den experimentellen Befunden gerecht werdenden Zuordnung der errechneten Banden abgeholfen hat. Durch die Störungsrechnung von KUHN und HUBER, welche eine stark unterschiedliche Höhe der Stickstoffpotentiale beider N-Paare annehmen, ergibt sich eine Vertauschung der Reihenfolge der beiden langwelligsten ungestört berechneten Übergänge. Beide Ergebnisse sind den experimentellen Werten in Tab. 1 gegenübergestellt. Die neue Termzuordnung entspricht derjenigen des Porphins, wie sie sich auch aus dem unverzweigten Ring ergibt.

An dieser Stelle muß der Theorie von LEVITT<sup>14</sup> widersprochen werden, der annimmt, daß das Mg noch außer mit zwei  $\sigma$ -Bindungen mit vier weiteren Bindungen an die N-Atome gebunden ist, wozu die vier einsamen N-Elektronen-Paare dienen. Also würden hierzu neben den beiden kovalenten N-Elektronenpaaren auch noch die der beiden N-Brücken als Bindungselektronen zum Zentral-Atom beansprucht werden. Gegen diese 6-Bindigkeit ist erstens zu sagen, daß das Innenring-System so stark resonanzstabilisiert ist, daß das sehr schwach gebundene Mg diesen Elektronengasring nicht zerstören kann, so daß das Mg also höchstens 4-bindig sein kann. Zweitens müßte, wenn die Theorie von LEVITT zutreffen würde, das Zn-Hexahydroporphin farblos sein oder ein Spektrum ähnlich dem des Carotins zeigen, da dann auch die Innenring-Konjugation zerstört wäre. SEELY und CALVIN<sup>15</sup> haben nämlich reversibel das Zn-Tetraphenyl-Porphin stufenweise bis zum Zn-Tetraphenyl-Hexahydroporphin hydriert. Beim Zn-Tetraphenyl-Hexahydroporphin ist im Gegensatz zu den weniger hydrierten Porphinen die fortlaufende Konjugation des Außenringes unterbrochen, und die

Konjugation verläuft nur noch über die einsamen Elektronenpaare eines Amino-N-Atoms. Trotzdem besitzt es das Spektrum eines makrozyklischen Porphinkörpers. Damit ist erstens bewiesen, daß für diesen Spektraltyp mindestens drei Außenwege entbehrlich sind, zweitens, daß das Zentral-Atom den über die N-Brücken verlaufenden konjugierten Ring nicht zerstört – im Gegensatz zur Theorie von LEVITT.

#### 4. Deutung der komplex-chemischen Spektralerscheinungen

In Abb. 3 sind die Ladungsmaxima der einzelnen Sprungterme für das verzweigte Modell zusammengestellt. Die Ladungsmaxima sind durch runde schwarze Flecke gekennzeichnet. Zur Erklärung der Schwingungsaufspaltung muß noch folgendes erwähnt werden:

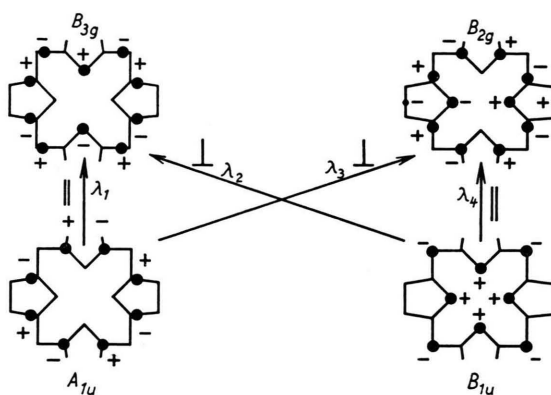


Abb. 3.

Durch die Teilhydrierung des Porphin-Systems und das hierdurch bewirkte teilweise Fehlen der stabilisierenden  $\pi$ -Elektronenwolke bekommen das Bakteriochlorophyll und die anderen Chlorophyll-Komplexe gegenüber den Häm-Komplexen eine Deformierbarkeit. Eine nunmehr deformierend wirkender Elektronensprung bedeutet gleichzeitig eine Minimumsverlagerung der Potential-Rumpflagen-Funktion des angeregten Zustandes gegenüber der gleichen Funktion des Grundzustandes. Nach dem FRANCK-CONDON-Prinzip erhöht sich hierdurch die Übergangsmöglichkeit vom 0-Niveau des Grundzustandes zu höheren Schwingungsniveaus des Anregungszustandes, wodurch die starke Schwingungsaufspaltung z. B. beim Fe-Phäophytin und den übrigen Chlorophyll- und Bakteriochlorophyll-Derivaten

<sup>13</sup> H. KUHN u. W. HUBER, *Helv. Chim. Acta* **42**, 363 [1959].

<sup>14</sup> L. S. LEVITT, *J. Chem. Phys.* **28**, 515 [1958].

<sup>15</sup> G. R. SEELY u. M. CALVIN, *J. Chem. Phys.* **23**, 1068 [1955].



auftritt im Gegensatz zur kaum angedeuteten Schwingungsstruktur der starren Häm-Komplexe. Da  $\lambda_1$  ein Längsübergang ist und da mit einer Längsstreckung durch Winkeldeformationen der Verzweigungen an den *hydrierten* Ringen und deren N-Winkel zu rechnen ist, muß also eine gleichzeitige Änderung der Elektronendichte an den Dreiwegstellen und N-Atomen der hydrierten Ringe bei  $\lambda_1$  (siehe Abb. 3) den größten Aufspaltungseffekt verursachen.

Wenn wir  $\lambda_1$ , d. h.  $A_{1u} \rightleftharpoons B_{3g}$  untersuchen, so finden wir, daß der Grundterm  $A_{1u}$ , der seine Elektronenwolke um die Verzweigungs-C-Atome konzentriert hat, auf die Schwingungsstörung an den Verzweigungspunkten hochempfindlich reagieren muß. Die Schwingung um die Verzweigungspunkte und die damit verbundene Aufspaltung ist umso intensiver, je weniger das Koordinationszentrum gefestigt ist, und am intensivsten, wenn das Zentral-Atom fehlt. Infolgedessen muß  $\lambda_1$  starke Schwingungsaufspaltung zeigen, wenn  $\lambda_1$  nach KUHN und HUBER dem Übergang  $A_{1u} \rightleftharpoons B_{3g}$  zugeordnet wird. Diese wird, wie gesagt, auch experimentell gezeigt. Ebenso läßt  $\lambda_2$  hiernach eine viel geringere Schwingungsaufspaltung erwarten. Somit haben wir in der Schwingungsaufspaltung von  $\lambda_1$  ein zweites Argument für diese Bandenzuordnung. Das erste bestand in der Bandenerhöhung von  $\lambda_1$  mit der Längsdehnung der Wolke.

Aus der in Tab. 2 gezeigten Stauchung der Fluoreszenzbandenfolge von  $\lambda_1$  im Gegensatz zu seiner Absorptionsbandenfolge ergibt sich, daß durch den Wechsel der Elektronenwolke von  $A_{1u}$  nach  $B_{3g}$  eine mechanische Entspannung des Gebildes eintritt, d. h. daß die Beseitigung der  $A_{1u}$ -Elektronenwolke aus den Verzweigungspunkten den Rahmen in denselben auflockert. Als stärkste Spannungsursache wird der zusätzliche Zyklopentenon-Ring betrachtet, da er die „aromatischen“ Valenzwinkel deformiert. Wenn man nun für das Elektronengas statt eines eindimensionalen Raumes eine dreidimensionale, kastenförmige und abgewinkelte Röhre annimmt, so kann man erkennen, daß eine Valenzwinkelschwingung den Raumbedarf der hier gehäuften Elektronenwolke verändert und daß daher eine Elektronenwolke, die hier ein Maximum hat, eine Schwingungsaufspaltung liefern muß.

Eine Bestätigung der Bandenzuordnung nach KUHN und HUBER liefert auch die komplexchemische Empfindlichkeit von  $\lambda_2$ , wenn  $\lambda_2$  dem Übergang  $B_{1u} \rightleftharpoons B_{3g}$  zugeschrieben wird.  $B_{1u}$  besitzt keine Ladungswolke auf den Außenwegen, was sich auch nach der LCAO-

Methode errechnet. Hierdurch wird diese Ladungswolke vierzählig symmetrisch und mit der  $A_{2u}$ -Wolke des unverzweigten  $D_{4h}$ -Ring des Porphins identisch. Bereits SEELY<sup>16</sup> wies darauf hin, daß dieser Term in Wechselwirkung mit den  $p_z$ -Elektronen des Zentral-Atoms treten kann. Das geht auch aus Tab. 22 des Buches von HARTMANN<sup>17</sup> hervor, wo die  $p_z$ -Elektronenwolke des Zentral-Atoms den Symmetriecharakter von  $A_{2u}$  besitzt und sich damit in ein tetragonal ebenes Ligandenfeld einfügt. Infolgedessen ist also hier bereits mit einer geringfügigen Wechselwirkung der  $p_z$ , d. h.  $A_{2u}$ -Wolke des Zentral-Atoms mit der  $A_{2u}$ -Wolke des Innengroßringes zu rechnen. Höhere Elektronenterme als  $p$ -Elektronen besitzt das  $Mg^{++}$  nicht. Die  $p_z$ -Elektronen des Metalls besitzen die gleiche Knotenfläche wie die  $\pi (= p_z)$ -Elektronen des Ringes. Wichtig ist hier, daß die  $p_z$ -Elektronendichte des Ringes an den N-Atomen besonders hoch ist und deren  $\psi$  auf allen N-Atomen ein einheitliches Vorzeichen hat im Gegensatz zu den  $E_g$ - und  $B_g$ -Termen. Unter diesen Bedingungen ist eine  $p_z$ -Wechselwirkung zwischen Großring und Zentral-Atom möglich. Wenn das Zentral-Atom durch H-Atome ersetzt wird, so liefern diese keine  $p_z$ -Elektronen, und daher ist dieser Übergang gegen Substitution im Koordinationszentrum stark empfindlich. Da die Wechselwirkung nur sehr schwach ist, ist sie auch durch die Dipol-Liganden in 5. und 6. Koordination stark beeinflussbar, die die  $p_z$ -Wolke des Zentral-Atoms in Richtung der  $z$ -Achse deformieren, wie der Unterschied zwischen dem  $\lambda_2$ -Wert des Methanol- und dem des Äther-Komplexes zeigt. Nach den beiden Kriterien, erstens der Schwingungsempfindlichkeit von  $\lambda_1$  und zweitens der Komplexempfindlichkeit von  $\lambda_2$  ist an der Richtigkeit der neuen Bandenzuordnung nach KUHN und HUBER kaum noch zu zweifeln.

Man könnte nach der in Abb. 3 dargelegten Beziehung der Übergänge  $\lambda_1$  bis  $\lambda_4$  zueinander annehmen, daß diese der Formel

$$\frac{1}{\lambda_4} - \frac{1}{\lambda_3} + \frac{1}{\lambda_1} - \frac{1}{\lambda_2} = 0$$

gehören. Jedoch ist nach KUHN hier das einfache im Ein-Elektronenmodell gegebene Termschema mit der obigen Beziehung bei Berücksichtigung der Elek-

<sup>16</sup> G. R. SEELY, J. Chem. Phys. **27**, 126 [1957].

<sup>17</sup> H. HARTMANN, Theorie der chemischen Bindung, Springer-Verlag, Berlin 1954, S. 237.

tronenwechselwirkung nicht mehr zu verwenden. Durch Elektronenwechselwirkung werden demnach alle vier Übergänge verschieden beeinflusst, und darin liegt nach KUHN der Grund, warum die experimentellen Beträge die genannte Beziehung nicht genau erfüllen.

Vorliegende Arbeit hat also gezeigt, wie in der

Chlorophyllchemie die theoretischen Voraussagen über thermische Schwingungsmöglichkeiten und Komplexbildung mit der Struktur und Veränderlichkeit der Spektren in Zusammenhang zu bringen sind, wenn man eine dementsprechend geeignete Zuordnung der berechneten Übergänge zu den experimentellen Übergängen vornimmt.

## Electrical Effects observed with solid and Gaseous $\text{CO}_2$ \*

By S. MASCARENHAS

Departamento de Física, Esc. Eng. de S. Carlos, Universidade de São Paulo, Brasil

(Z. Naturforsch. 15 a, 139—141 [1960]; eingegangen am 5. November 1958)

I. In a recent work the author and others<sup>1</sup> have shown that when solid carbon-dioxide is formed by adiabatic expansion, a rather large charge separation can be observed. The dry-ice resulting from the process presents a negative charge "iced" in the bulk of the material. At first it was thought that this effect was similar to the COSTA RIBEIRO Effect<sup>2</sup> already observed with water, water solutions<sup>3</sup>, and organic materials<sup>4</sup>, but it was shown by the authors in the above mentioned paper that the effect is probably due to charge separation by friction in the nozzle through which the expansion takes place. This was further confirmed by the fact that by performing the solidification of the carbon-dioxide without the adiabatic expansion it was found that the material presented no such charges.

In the present work experimental results on the behavior of the charged solid and of the gas to which it vapourizes are described.

II. The measurement of the total charge of the solid was performed by putting it into a FARADAY-cage F (Fig. 1), connected with an electrometer-capacitor system. The electrometer E was a quartz-string WULF instrument in heterostatic mounting. The cage was put over the pan B of a highly damped sensitive balance, resting upon lucite insulators I. The whole assembly was protected by a metallic screen SC. Thus simultaneous measurements of

charge and rate of phase-change were possible. The resulting gas could escape through a grid G in the base of F. Condenser C was used to measure the

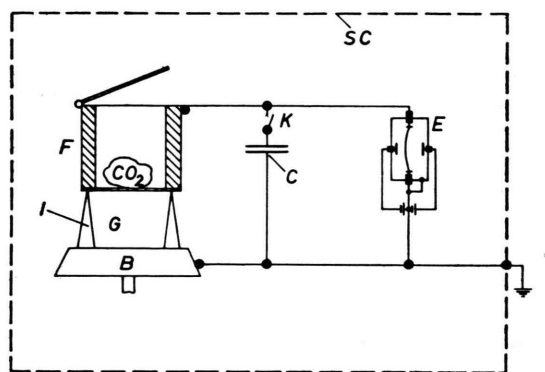


Fig. 1. Assembly for the measurement of the specific-charges of solid and gaseous phase. F—FARADAY-cage; I—Lucite insulators; B—balance pan; G—grid; C—air-condenser; E—WULF-electrometer; SC—general screen.

total initial charge of the solid, being out of circuit subsequently, when the smaller charges carried off by the gas were to be measured. We were thus able to measure the specific-charge (charge per unit mass) of the solid and of the gas. A typical result of such a measurement is shown in Fig. 2. Curves MI and MII show the variation of the mass of the solid with time and curves VI and VII are the cor-

\* This work was made under a contract with the National Research Council of Brazil.

<sup>1</sup> S. MASCARENHAS, F. GAMBIRASIO and Y. MASCARENHAS, "CO<sub>2</sub> Electrostatic Generator", Amer. J. Phys. **26**, 563 [1953].

<sup>2</sup> J. COSTA RIBEIRO. An. Acad. Brasil. Ciênc. **17**, 2 [1944]; Ibid **22**, 365 [1950].

<sup>3</sup> E. WORKMAN and S. REYNOLDS, Phys. Rev. **78**, 254 [1950]; DIAS TAVARES, An. Acad. Brasil. Ciênc. **24**, 4 [1952]; E. GILL and G. ALFREY, Nature, Lond. **169**, 203 [1952]; J. LODGE, M. BAKER and J. PIERRARD, J. Chem. Phys. **24**, 716 [1956].

<sup>4</sup> S. MASCARENHAS, An. Acad. Brasil. Ciênc. **26**, 345 [1954]; B. KRAUSE and M. RENNINGER, Acta Cryst. **9**, 174 [1956]; E. RODRIGUES, An. Acad. Brasil. Ciênc. **26**, 381 [1954].