

<b>Zeitschrift:</b>	Helvetica Physica Acta
<b>Band:</b>	9 (1936)
<b>Heft:</b>	I
<b>Artikel:</b>	Zur Kenntnis der Lichtabsorption von Porphinfarbstoffen und über einige mögliche Beziehungen derselben zu ihrer Konstitution
<b>Autor:</b>	Hagenbach, A. / Auerbacher, F. / Wiedemann, E.
<b>DOI:</b>	<a href="https://doi.org/10.5169/seals-110615">https://doi.org/10.5169/seals-110615</a>

### Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. [Mehr erfahren](#)

### Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. [En savoir plus](#)

### Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. [Find out more](#)

**Download PDF:** 22.02.2026

**ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://www.e-periodica.ch>**

Zur Kenntnis der Lichtabsorption von Porphinfarbstoffen  
und über einige mögliche Beziehungen derselben zu ihrer  
Konstitution

von

A. Hagenbach, F. Auerbacher<sup>1)</sup> und E. Wiedemann<sup>2)</sup>.

(11. I. 36.)

Porphinfarbstoffe sind seit langer Zeit als wohl definierte chemische Verbindungen bekannt. Zu ihnen rechnet man die Farbstoffkomponente des Hämoglobins mit ihren Derivaten sowie die des Blattgrüns und ihrer Abkömmlinge. Die Mehrzahl der heute darstellbaren Porphine ist indessen erst durch die chemischen Untersuchungen der letzten Jahre bekannt geworden, weshalb es verständlich erscheint, dass quantitative und vergleichende Absorptionsmessungen in dieser durch prächtige Spektralerscheinungen ausgezeichneten Körperklasse erst in neuerer Zeit durchgeführt worden sind.

A. STERN und H. WENDERLEIN<sup>3)</sup> haben als erste systematisch eine grösse Zahl von Porphinfarbstoffen der Hämin- und Chlorophyllreihe einer quantitativen Absorptionsmessung im sichtbaren Teil des Spektrums unterzogen, nachdem vereinzelte Ausmessungen solcher Verbindungen schon früher von J. B. CONANT<sup>4)</sup>, A. TREIBS<sup>5)</sup>, R. KUHN<sup>6)</sup>, F. HAUROWITZ<sup>7)</sup> und anderen, zum Teil auch über grössere Spektralbereiche, vorgenommen worden waren.

Die zahlreichen Messungen von A. STERN und H. WENDERLEIN, deren Bekanntgabe uns veranlasst, nunmehr auch einen Teil unserer im Laufe der letzten 1½ Jahre gewonnenen Resultate mitzuteilen, beschränken sich bisher auf die Verfolgung des Absorptionsverlaufs im sichtbaren Teil des Spektrums und die Dis-

<sup>1)</sup> Bearbeiter des physikalischen Anteiles der vorliegenden Abhandlung.

<sup>2)</sup> Bearbeiter des chemischen Anteiles der vorliegenden Abhandlung.

<sup>3)</sup> Z. phys. Ch. A, **170**, 337, 1934; ebenda, A, **174**, 81, 321, 1935.

<sup>4)</sup> J. B. CONANT und KAMERLING, Journ. Am. Chem. Soc. **53**, 3522, 1931.

<sup>5)</sup> H. **212**, 33, 1932; H. **217**, 38, 1933.

<sup>6)</sup> R. KUHN und WINTERSTEIN, in Handb. der Pflanzenanalyse von G. KLEIN, Wien 1933, Bd. 4, II, S. 1403 bzw. 1426.

<sup>7)</sup> F. HAUROWITZ, Eigenschaften der Porphyrin-Metallkomplexe etc. B. **68**, 1795, 1935.



kussion der genannten Autoren erstreckt sich in erster Linie auf jene spektrale Veränderungen, die — dem Porphinchemiker qualitativ längst bekannt — durch Ersatz von substituierenden Gruppen in  $\beta$ -Stellung der Pyrrolkerne oder an den Methinbrücken des Porphins hervorgerufen werden.

Unsere eigenen Untersuchungen, über die wir nachstehend berichten, verfolgten nicht dieses Ziel. Wir haben uns einerseits die Frage vorgelegt, welche Änderung in den Spektralerscheinungen begründet sein mag durch chemisch definierte Veränderungen der Porphin-Kernstruktur; andererseits interessierte uns, welche Deutungsmöglichkeiten aus den Spektralerscheinungen bei chemisch noch nicht genau definierten Umwandlungen am Porphinkern für die letzteren abgeleitet werden könnten.

Unser erstes Interesse galt dabei jener interessanten Umwandlung, die in der chemischen Literatur in der Reihe der Verbindungen des Chlorophylls Gegenstand vielfacher Erörterungen gewesen ist, nämlich der Umwandlung der grünen Phorbide in rote Porphyrine<sup>1)</sup> bzw. der roten Porphyrine in grüne Chlorine<sup>2)</sup>, welch letzterer Übergang heute mit grosser Wahrscheinlichkeit als Umkehrung des vorgenannten aufgefasst werden darf. Sodann galt unser Interesse jenen Veränderungen, die durch den Eintritt eines zentralen Metallatoms in komplexer Bindung in die Reihen der Phorbide und Porphyrine bewirkt werden.

Dies ist der Grund, weshalb wir in der Auswahl der auszumessenden Verbindungen anders als A. STERN und H. WENDERLEIN vorgegangen sind und im Gegensatz zu den genannten Autoren auch den Verlauf der Absorptionen im Ultraviolett verfolgt haben.

Nur zu Beginn unserer Untersuchungen haben wir in ähnlicher Weise wie die genannten Autoren einige Porphyrine, die sich durch verschiedene Substitution in 6- und  $\gamma$ -Stellung<sup>3)</sup> unterscheiden, ausgemessen, um das Verhältnis der hierbei auftretenden Spektralverschiebungen zu definieren und mit den späteren Vergleichsmessungen von Verbindungen verschiedener Kernstruktur vergleichen zu können. Bezuglich der Spektralverschiebungen durch Austausch substituierender Gruppen möchten wir zunächst auf die sehr anschauliche Darstellung der genannten Autoren verweisen<sup>4)</sup>, die ohne weiteres erkennen lässt, dass bei allen diesen Vorgängen der Spektral-*Typ* derselbe bleibt. Es treten nur kleine

<sup>1)</sup> Vgl. z. B. R. WILLSTÄTTER und A. STOLL, Untersuchungen über Chlorophyll, Berlin J. SPRINGER 1913, S. 334.

<sup>2)</sup> Vgl. A. TREIBS und E. WIEDEMANN, A. 466, 286, 1928.

<sup>3)</sup> Vgl. die Konstitutionsformeln des Porphins und Diydroporphins S. 7.

<sup>4)</sup> loc. cit. 2. Abhandlung, Fig. 1 und 2.

Lagen- und Intensitätsänderungen der Absorptionsbanden auf. Daran ändert auch der gleichzeitige Austausch zweier solcher Gruppen nichts, wie aus dem nachstehenden Vergleich der Spektren und der Formeln des Phyllo- und Rhodoporphyrins ersichtlich ist.

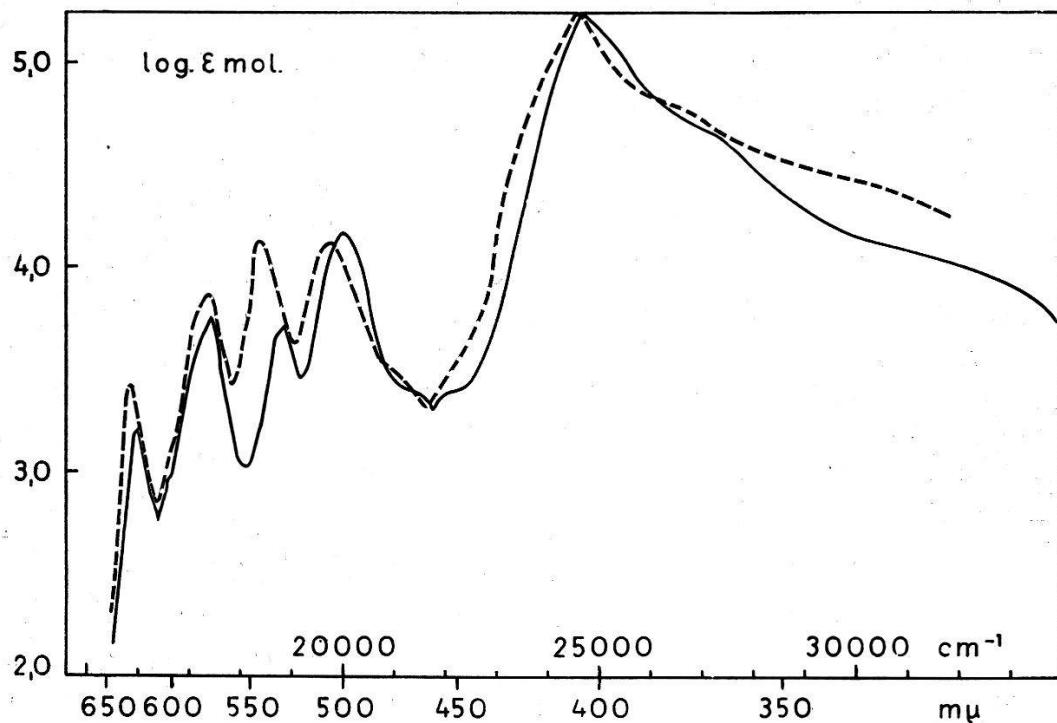
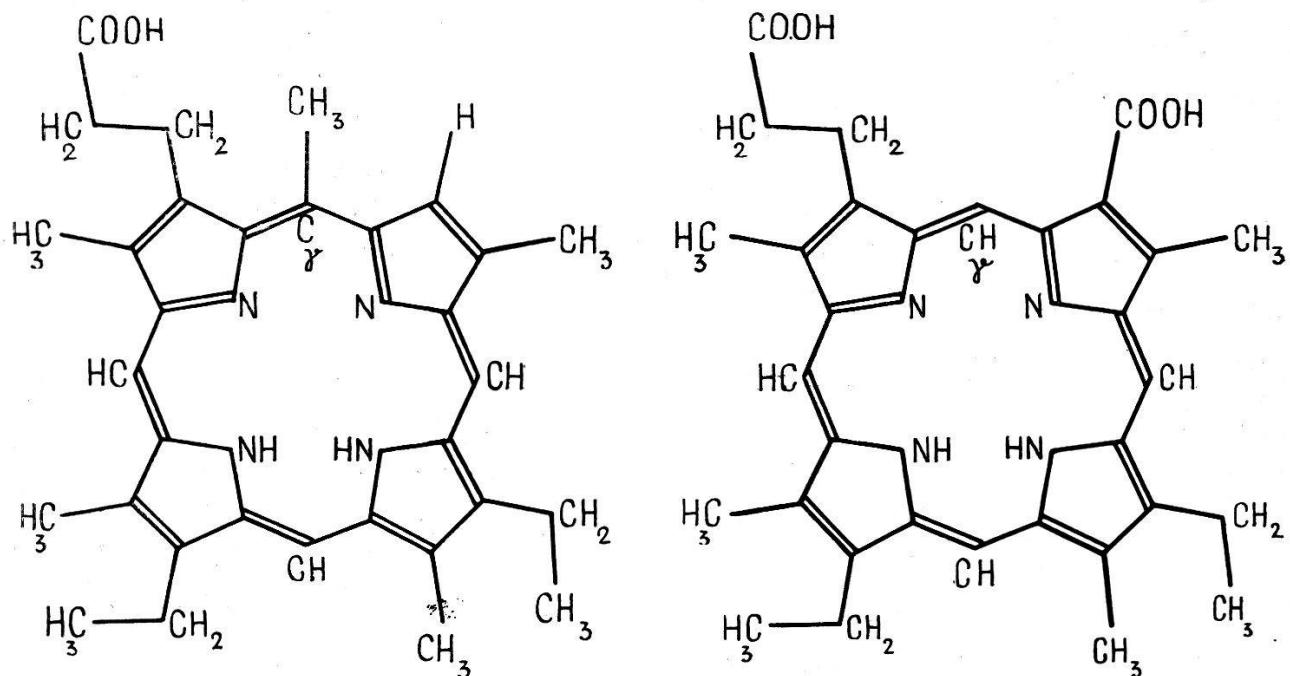


Fig. 1.

Absorptionsspektrum des Phyllo- (—) und Rhodoporphyrins (---).

Wie erwähnt, beziehen unsere Messungen auch den ultravioletten Teil der Absorptionsspektren mit ein.



Konstitutionsformeln des Phyllo- und Rhodoporphyrins.

Die am vorstehenden Beispiel gezeigte Ähnlichkeit der Absorptionsspektren besteht nicht mehr, wenn Veränderungen an dem Grundgerüst aromatischen Charakters, dem Porphinkern, eintreten.

Bekanntlich hat in der chemischen Literatur, nachdem die Konstitution der Porphyrine in dem von W. KÜSTER<sup>1)</sup> vorgeschlagenen Sinne zum grossen Teil durch die umfassenden Arbeiten von H. FISCHER und Mitarbeitern<sup>2)</sup> sichergestellt worden war, eine ausführliche Diskussion darüber stattgefunden, in welcher Weise der Porphinkern des Chlorophylls zu formulieren sei, der infolge seiner leichten Überführbarkeit in Porphyrin einerseits sehr nahe damit verwandt und andererseits doch wesentlich davon verschieden sein musste. Chemische Untersuchungen führten, nach einem physikalischen Hinweis<sup>3)</sup>, schliesslich dazu, in Chlorophyll selbst wie in seinen Abkömmlingen grüner Farbe, einen Dihydro-Porphyrinkern anzunehmen<sup>4)</sup>. Dieser Dihydro-Porphyrinkern kann auch in aus Porphyrinen darstellbaren grünen Verbindungen vom Typ der synthetischen Chlorine<sup>5)</sup> vorhanden sein.

Ohne auf weitere Einzelheiten einzugehen, sei hier erwähnt, dass zuletzt gleichzeitig und unabhängig von A. STOLL<sup>6)</sup> einerseits und H. FISCHER und A. STERN<sup>7)</sup> andererseits auf Grund von Ergebnissen des wissenschaftlichen Laboratoriums der chemischen Fabrik vormals Sandoz in Basel und des chemischen Institutes der technischen Hochschule in München identische Formelbilder für Chlorophyll a und Chlorophyll b veröffentlicht wurden, deren wesentliches, uns hier interessierendes Merkmal die Annahme eines Dihydro-Porphyrinkerns in diesen grünen Verbindungen ist. Unter Aufhebung einer der konjugierten Doppelbindungen des Pyrrolkerns III (vgl. Formeln S. 5) sind zwei Wasserstoffatome in 5- und 6-Stellung an den ursprünglichen Porphyrinkern angelagert worden. A. STOLL nimmt an, dass die besagten beiden Wasserstoffatome nicht unbedingt diesen Standort haben müssen,

<sup>1)</sup> H. 82, 463, 1912.

<sup>2)</sup> Vgl. z. B. H. FISCHER in B. 60, 2621—2622, 1927.

<sup>3)</sup> J. B. CONANT und KAMERLING, Journ. Am. Soc. 53, 3522, 1931.

<sup>4)</sup> Vgl. A. STOLL und E. WIEDEMANN, Naturwiss. 20, 791, 1932. Diese Auffassung wurde von H. FISCHER und Mitarbeitern zunächst bestritten (vgl. z. B. A. 502, 175, 1933), in neuester Zeit aber selbst vertreten (vgl. A. 520, 88, 1935).

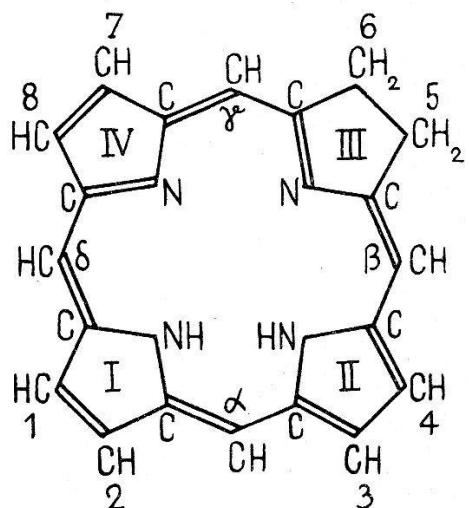
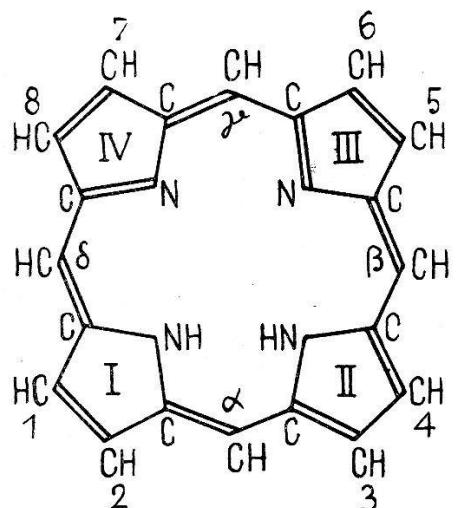
<sup>5)</sup> H. FISCHER, A. TREIBS und H. HELBERGER A. 466, 243, 1928.

<sup>6)</sup> Internationaler Botaniker Kongress Amsterdam, Sept. 1935, im Druck erschienen Naturwiss. 24, 53, 1936.

<sup>7)</sup> A. 520, 88, 1935.

sondern ihn unter Umständen energieausgleichend wechseln können<sup>1)</sup>, soweit die Möglichkeiten dazu vorhanden sind.

Die nachstehenden Formeln zeigen das Grundgerüst der Porphyrine, deren einfachster Vertreter, das Porphin selbst, kürzlich von H. FISCHER und W. GLEIM<sup>2)</sup> synthetisch erhalten wurde, sowie das noch hypothetische Dihydro-Porphin, wie es zur Zeit in den Formelbildern des Chlorophylls und seiner grünen Derivate anzunehmen ist.



Konstitutionsformeln des Porphins und des Dihydroporphins.

Beide Formeln erlauben noch gewisse Mutationen, die bei dem Porphin durch Verschieben von Imino-Wasserstoffatomen infolge Verlegung der konjugierten Doppelbindungen, bei dem Dihydro-Porphin auch noch durch Verschieben eines oder beider hinzugekommenen Wasserstoffatome unter Beibehaltung der fortlaufenden Konjugation der Porphinring-Doppelbindungen auszudrücken wären und die in der chemischen Literatur zum grössten Teil bereits diskutiert sind. Wir wollen an dieser Stelle hierauf nicht eingehen.

Uns interessiert vielmehr, wie sich die Verschiedenheit des Porphins von dem Dihydro-Porphin im Prinzip in den Absorptionsspektren äussert. Die nachstehende Fig. 2 zeigt dies an Hand von etwas komplizierteren Derivaten, nämlich an Phäoporphyrin a<sub>5</sub> im Vergleich mit Dihydro-Phäophorbid a. Diese beiden Verbindungen unterscheiden sich, wie man heute annimmt und wie es auch aus den nachfolgenden Konstitutionsformeln ersichtlich ist, nur durch die besprochene Variation der Kernstruktur.

<sup>1)</sup> Internationaler Botaniker-Kongress, Amsterdam, 2. Sept. 1935. Im Druck erschienen: Naturwiss. 24, 53, 1936.

<sup>2)</sup> A. 521, 157, 1935.

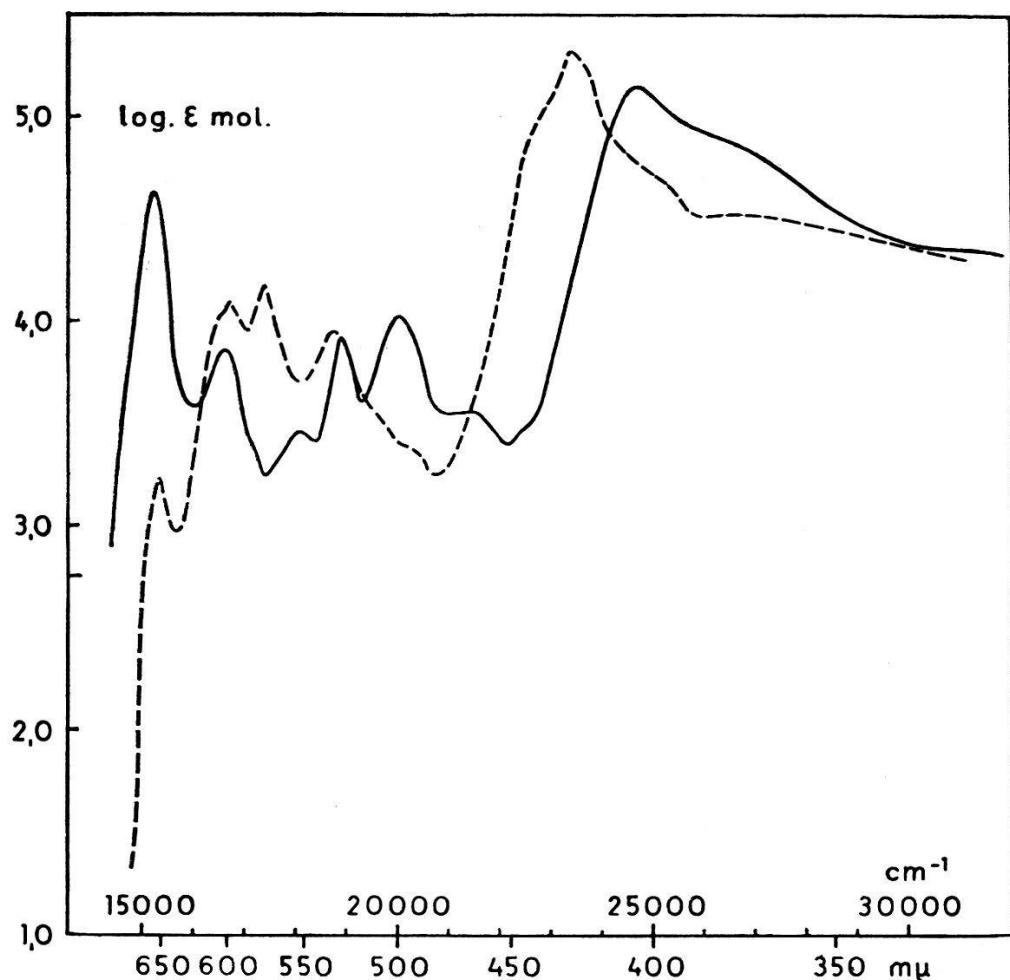
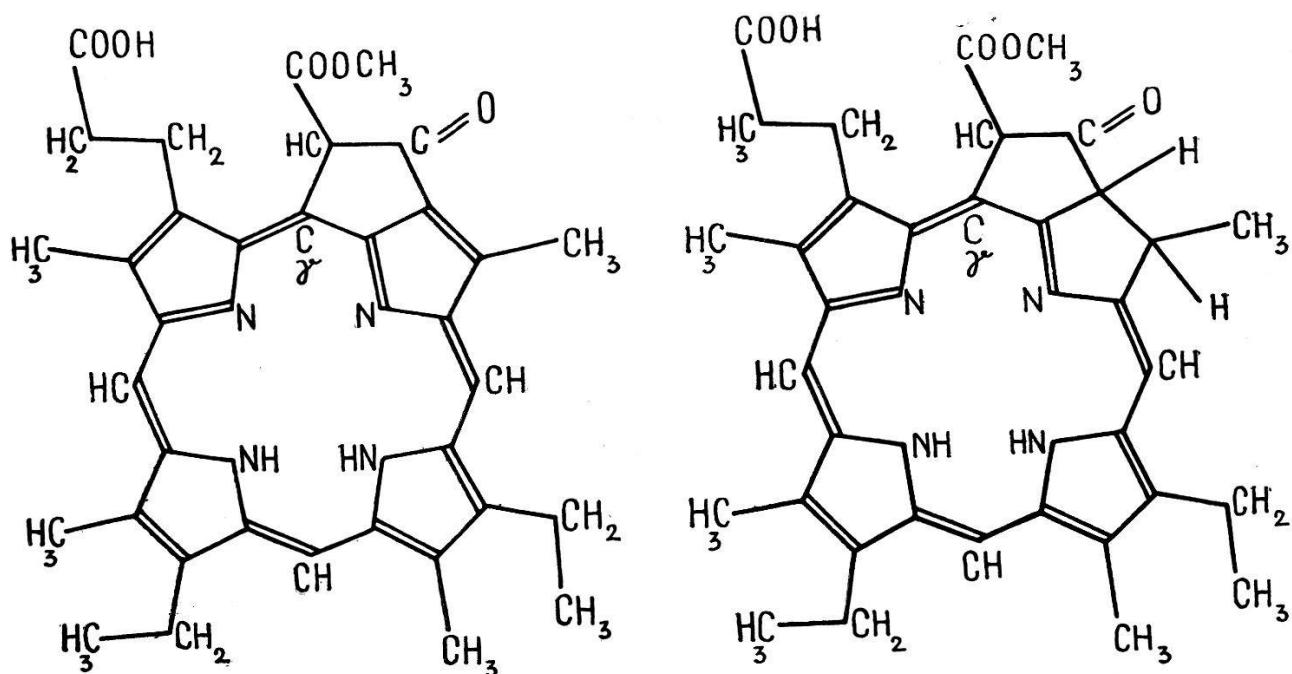


Fig. 2.  
Absorptionsspektrum des Phäoporphyrins a<sub>5</sub> (---) und des Dihydro-  
Phäophorbids a (—).



Konstitutionsformeln des Phäoporphyrins a<sub>5</sub> und des Dihydro-Phäophorbids a.

Der sichtbare Teil dieser Spektren ist, allerdings ohne Hinweis auf die hier erwähnten Zusammenhänge, von A. STERN und H. WENDERLEIN<sup>1)</sup> bereits publiziert worden. An Hand des Vergleiches unserer Messungen stellen wir fest:

1. Das Spektrum des Dihydro-Phäophorbids a ist gegenüber dem des Phäoporphyrins a<sub>5</sub> durchschnittlich um 25 m $\mu$  nach kleineren Wellenlängen verschoben.
2. Besonders Bande II des Phorbids ist im Vergleich mit der entsprechenden Bande des Porphyrins bedeutend geschwächt.
3. Das Phorbid besitzt eine neu hinzukommende, intensive Bande im Rot.

Macht man sich die kleine Mühe, die Formeln dieser Verbindungen mit allen zugehörigen Valenzelektronen auszuschreiben<sup>2)</sup>, so findet man, dass nach Abzug der in Ringbindung<sup>3)</sup> abgesättigten Valenzelektronen dem Porphyrinkern noch sehr wahrscheinlich 28, dem Phorbidkern 26 solcher Elektronen verbleiben. Von E. HÜCKEL<sup>4)</sup> ist gezeigt und quantenmechanisch bewiesen worden, dass nach Abzug der durch Einfachbindung abgesättigten Valenzelektronen beim Benzol 6 nicht in lokalierter Bindung festgelegte Elektronen<sup>5)</sup> eine abgeschlossene Elektronengruppe bilden, womit der genannte Autor die Stabilität und relative chemische Beständigkeit des Benzols erklärt. Diese Verhältnisse sind von E. HÜCKEL auch auf das Pyrrol übertragen worden und auch hier wurde gezeigt, dass schliesslich eine Gruppe von 6 nicht lokalisierten Elektronen angenommen werden kann. Der aromatische Charakter der Porphinfarbstoffe ermöglicht nun, diese Betrachtungen nach dem Vorgang von F. HUND<sup>6)</sup> auf deren Ringsysteme zu übertragen, wobei wir allerdings darauf hinweisen müssen, dass auch hier die genaue Anzahl der nicht lokalisierten Elektronen ebenfalls erst durch quantenmechanische Überlegungen (wie beim Benzol etc.) nachzuweisen wäre.

Hier interessiert uns nicht so sehr die numerische Anzahl der nicht lokalisierten Valenzelektronen, sondern vielmehr

<sup>1)</sup> loc. cit.

<sup>2)</sup> Vgl. Formeln S. 20.

<sup>3)</sup> Gemeint ist: Pyrrol- und Porphin-Ringbindung.

<sup>4)</sup> Z. Phys. **70**, 204, 1931, zuletzt Journ. Phys. Serie VII, Tome VI, S. 347, 1935.

<sup>5)</sup> Die wir im folgenden als „nicht lokalisierte Valenzelektronen“ bezeichnen.

<sup>6)</sup> F. HUND, Zur Frage der chemischen Bindung, II, Z. Phys. **73**, 565, bzw. 574 (1932).

die durch den Unterschied zweier H-Atome (der in der chemischen Schreibweise die Aufhebung einer aromatischen  $\text{>C=C<}$  Bindung mit sich bringt) begründete *Differenz von 2 nicht lokalisierten Valenzelektronen*, die wir als wesentlichen Unterschied zwischen dem Porphyrin- und Phorbid-Ring anzusehen geneigt sind. Es darf angenommen werden, dass dieser Unterschied mit dem Auftreten einer weiteren starken Absorptionsbande bei den grünen Verbindungen in einem noch nicht näher bekannten Zusammenhange steht, vielleicht insofern, als der genannte optische Effekt durch eine von A. STOLL<sup>1)</sup> erstmalig angenommene besondere Beweglichkeit der beiden hinzukommenden Wasserstoffatome bewirkt wird, denen ein termverschiebender Einfluss zuzusprechen wäre<sup>2)</sup>.

Das Auftreten von Absorptionsbanden im Rot infolge Hinzukommens auxochromer Gruppen steht hier ausser Diskussion.

Wir kommen nun zu der Beschreibung eines anderen, bekannten optischen Effektes, der sowohl in der Reihe der Porphyrine als auch der Phorbide beobachtet wird, wenn ein Metallatom von dem Porphin in komplexer Bindung aufgenommen wird. Man hat Gründe, anzunehmen, dass sich das Metall im Zentrum des Moleküls unter Austritt zweier an Stickstoffatomen stehender Wasserstoffatome an die vier Stickstoffatome anlagert<sup>3)</sup>.

Wir haben in der Reihe der Phorbide die Spektren von Chlorophyll a (Magnesium-Komplexsalz des Phäophytins a) und Phäophorbid a, sowie von Chlorophyll b (Magnesium-Komplexsalz des Phäophytins b) und Phäophorbid b aufgenommen.

<sup>1)</sup> loc. cit.

<sup>2)</sup> Diese Möglichkeit muss berücksichtigt werden. Sie ist unter Umständen sogar die wahrscheinlichere, wie aus der folgenden Betrachtung hervorgeht: Die Aufhebung nur einer Doppelbindung durch Hydrierung bewirkt bei einfachen aromatischen Verbindungen, wie Benzol und Naphtalin *nicht* das Auftreten einer neuen (relativ langwelligen) Absorptionsbande, sondern im Gegenteil Bandenauslöschung. Daraus folgt, dass bei dem hier diskutierten Übergang: Porphyrin + 2 H = Phorbid nicht nur eine *Abnahme* der Zahl der nicht lokalisierten Valenzelektronen um zwei, sondern auch eine *Zunahme* um zwei von ihnen erwartet werden kann. Diese letztere Möglichkeit entspräche gut der obigen Annahme von A. STOLL. Sie bestünde darin, dass die beiden hinzukommenden Wasserstoffatome ihre Elektronen der (schon vorhandenen) aus nicht lokalisierten Valenzelektronen gebildeten Hülle abgeben und die beiden beweglichen Protonen eine Deformation derselben und damit eine Termverschiebung im Porphin hervorrufen würden. (Es ist offen gelassen, ob es sich dabei um Elektronen- oder Schwingungssterme handelt.)

<sup>3)</sup> Vgl. hierzu F. HAUROWITZ, loc. cit.

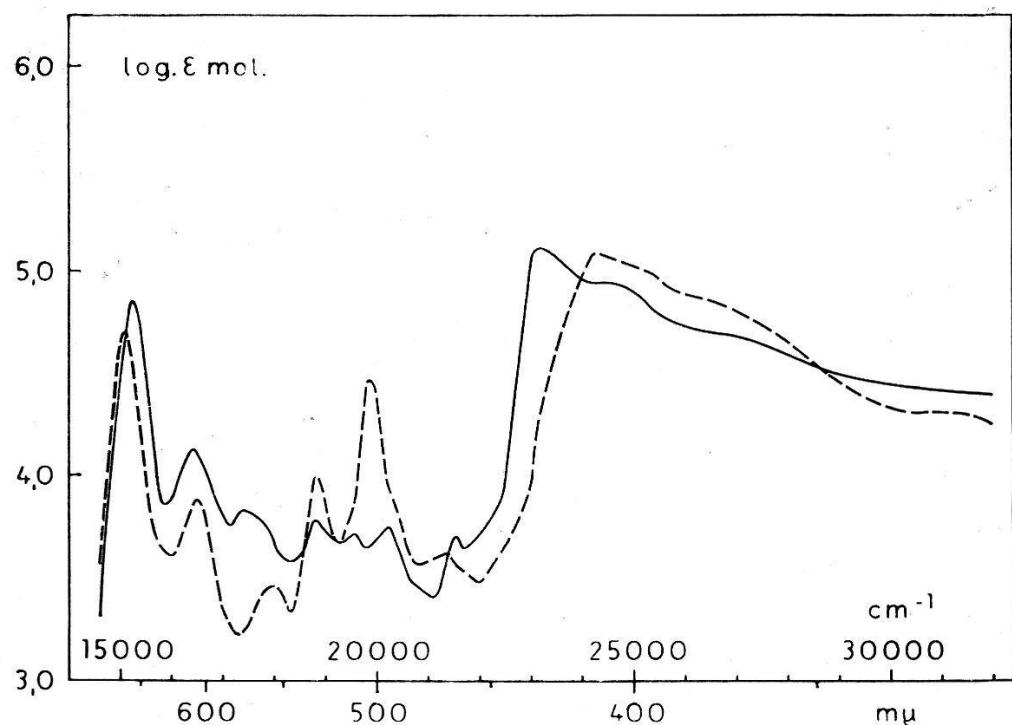


Fig. 3.

Absorptionsspektrum von Chlorophyll a (—) und Phäophorbid a (···).

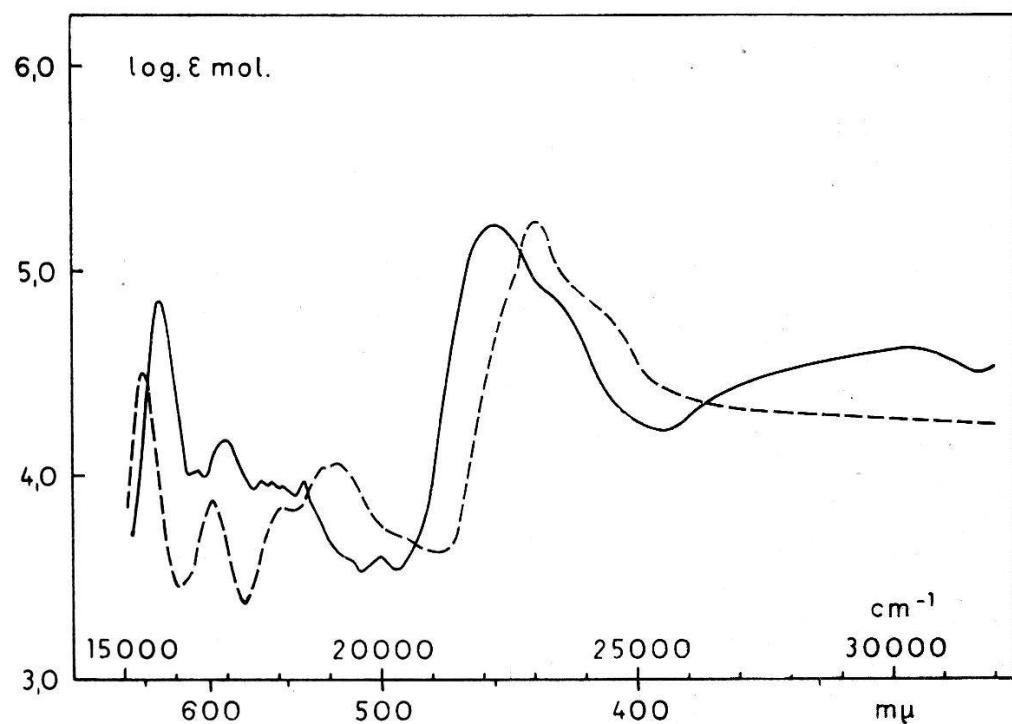
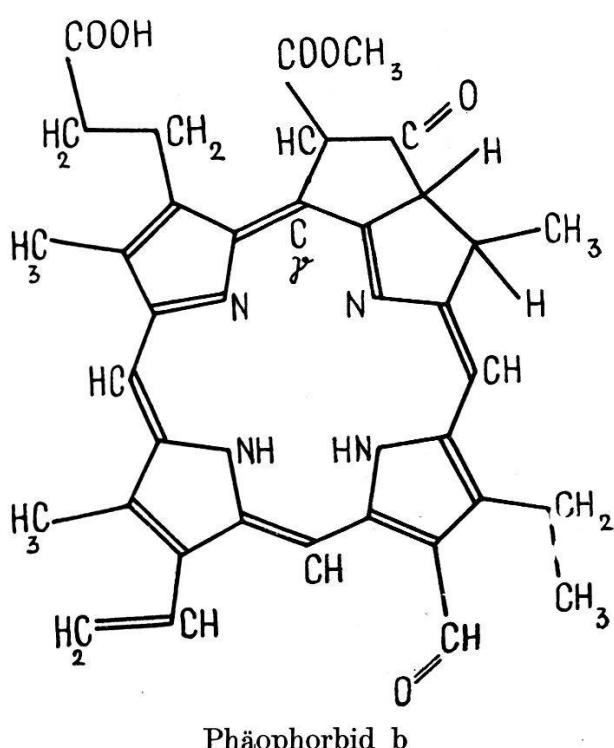
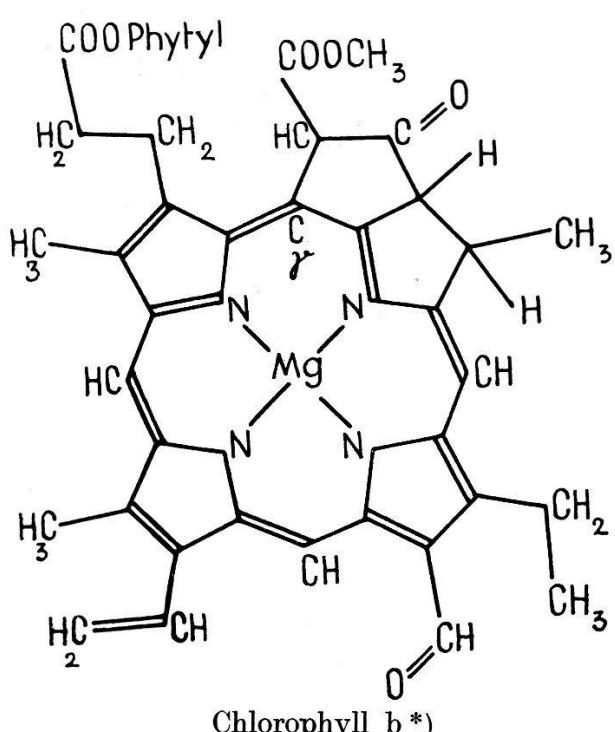
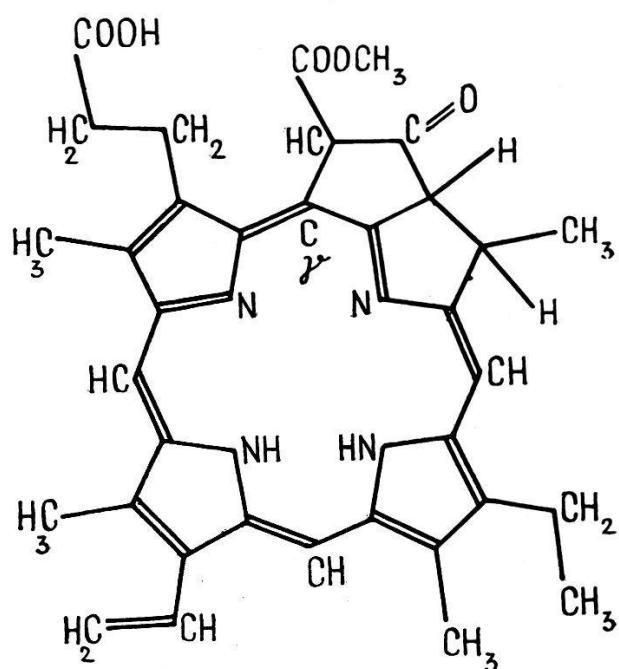
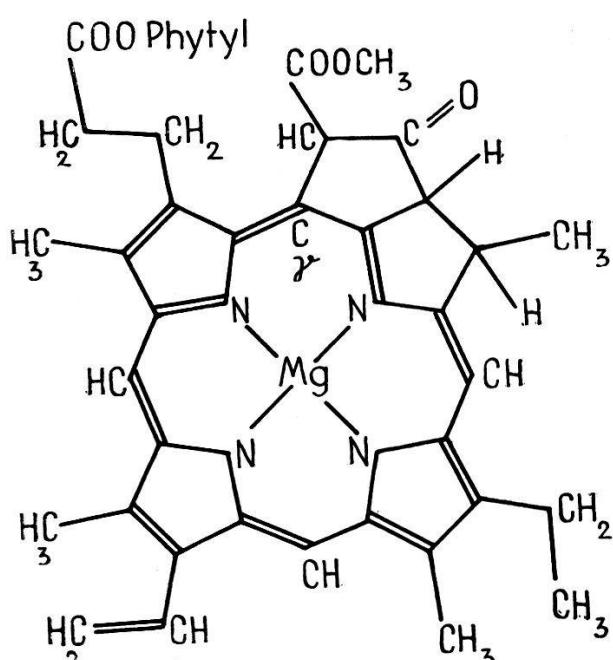


Fig. 4.

Absorptionsspektrum von Chlorophyll b (—) und Phäophorbid b (···).



Die Spektren der Chlorophylle a und b sind vor einiger Zeit von R. KUHN und WINTERSTEIN<sup>1)</sup>) nach der lichtelektrischen Methode aufgenommen worden; unsere Messungen, an reinsten<sup>2)</sup> Präparaten durchgeführt, weichen nur wenig von denjenigen der

<sup>1)</sup>) Zu der Schreibweise der Chlorophylle vgl. die Ausführungen S. 18 ff.

<sup>2)</sup>) loc. cit.

<sup>2)</sup>) Vgl. exp. Teil.

genannten Autoren ab. Die Spektren der Phäophorbide sind in ihrem sichtbaren Teil durch die Messungen von A. STERN und WENDERLEIN<sup>1)</sup> zuerst bekannt geworden. Die von uns erhaltenen Kurven stimmen, soweit vergleichbar, mit denen der genannten Autoren überein<sup>2)</sup>.

Wir folgern aus dem Vergleich<sup>3)</sup> unserer Absorptionskurven zunächst, dass

1. sozusagen jedem Absorptionsband der Chlorophylle ein solches der Phäophorbide zugeordnet werden könnte, mit anderen Worten, dass der Spektraltyp durch den Ein- oder Austritt des Magnesiums als Zentralatom in komplexer Bindung *nicht* geändert wird, und dass
2. die Chlorophylle a und b ebenso wie die Phäophorbide a und b nur Lagen- und Intensitätsverschiedenheiten der einzelnen Banden aufweisen. Während durch den Eintritt des Magnesiums als komplex gebundenes Zentralatom keine wesentliche Lagenänderung der Banden bewirkt wird, ist die Variation der Intensitäten hauptsächlich im mittleren Teil des Spektrums deutlich.

Wir heben heraus, dass die Hauptabsorptionsbande der Phorbide im Rot (bei etwa  $650 \text{ m}\mu$ ) durch den Eintritt des Magnesiums (ebenso wie durch den Eintritt anderer Metalle in komplexer Bindung, z. B. Kupfer, Zink, Silber usw. nach bekannten qualitativen Versuchen) *nicht* verschwindet.

Da das Hinzutreten eines komplex gebundenen Metallatoms sowohl in der Reihe der Phorbide wie auch der Porphyrine nur geringe Lagen- und mehr oder weniger deutliche Intensitätsänderungen im mittleren Teil des sichtbaren Spektrums bewirkt<sup>4)</sup>, ist nicht wahrscheinlich, dass bei dieser Umwandlung die Anzahl der nicht lokalisierten Valenzelektronen eine Änderung erfährt. Die Metallkomplexsalze der Phorbide und Porphyrine dürften die gleiche Zahl der nicht lokalisierten Valenzelektronen wie diese selbst besitzen.

<sup>1)</sup> loc. cit.

<sup>2)</sup> Unterschiede infolge Verwendung verschiedener Lösungsmittel vgl. experimenteller Teil.

<sup>3)</sup> Der Vergleich der gewählten Verbindungen ist zulässig, da ihre Verschiedenheit bezüglich der An- bzw. Abwesenheit des Phytolrestes optisch bedeutungslos ist.

<sup>4)</sup> Diese Unterschiede sind in der Porphyrinreihe grösser als in der Reihe der Phorbide; ihre spezielle Ausdeutung steht hier nicht zur Diskussion (vgl. F. HAUROWITZ, loc. cit.).

Damit gewinnt aber unsere Vermutung, dass die beiden nach A. STOLL<sup>1)</sup> beweglich gedachten Wasserstoffatome der Phorbide und ihrer Metallkomplexsalze mit der starken Absorptionsbande dieser Stoffe bei etwa  $650 \text{ m}\mu$  in einer besonderen Beziehung stehen, an Wahrscheinlichkeit.

Da gerade diese Absorptionsbande der Chlorophylle für die Assimilationsleistung des Blattgrüns besonders wichtig ist<sup>2)</sup>, dürfen wir annehmen, dass den genannten „nicht lokalisierten“ Wasserstoffatomen in erster Linie die Bedeutung zukommt, für die Aufnahme eines grossen Teiles der Lichtenergie verantwortlich zu sein.

Weiter oben haben wir an Hand zweier Beispiele, die sich beliebig vermehren liessen, gezeigt, dass die Zahl der Absorptionsbanden bei Phorbiden, und wie wir gleich sehen werden, auch bei Porphyrinen durch den Eintritt eines zentralen Metallatoms in komplexer Bindung im Prinzip nicht geändert wird. Wir haben dabei bisher nur koordinativ vierwertige Metalle in den Kreis unserer Betrachtungen einbezogen und wollen nun sehen, wie weit dies auch für das koordinativ zumeist sechswertige Eisenatom gilt, das in der Chemie des Blutfarbstoffes und der eisenhaltigen Atmungsfermente eine grosse Rolle spielt.

Wir vergleichen hierzu die Absorptionsspektren von Protoporphyrin, Hämochromogen (Pyridin-Hämochromogen des natürlichen Hämins) und Hämin (Fe—Cl-Komplexsalz des Protoporphyrins).

Das Absorptionsspektrum des Protoporphyrins, dessen Verlauf im sichtbaren Teil des Spektrums von A. STERN und WENDERLEIN<sup>3)</sup> bereits mitgeteilt wurde, bietet seiner Art nach im Vergleich mit den eingangs gegebenen Spektren von Phyllo- bzw. Rhodoporphyrin nichts Neues. Führt man in Protoporphyrin nach einer der üblichen Methoden in Gegenwart von Cl-Ionen Eisen ein, so erhält man natürliches Hämin<sup>4)</sup>. Reduziert man auf bekannte Weise eine Lösung von Hämin in Pyridin mit Hydrazinhydrat, so erhält man eine Lösung des Pyridin-Hämochromogens von Hämin<sup>5)</sup>.

<sup>1)</sup> loc. cit.

<sup>2)</sup> Die Hauptabsorptionsbanden der Chlorophylle a und b im Rot fallen mit dem Maximum der Energieverteilung im normalen Sonnenspektrum sozusagen zusammen. Die Energieaufnahme durch diese Banden allein dürfte mindestens 30% der gesamten Energieaufnahme betragen!

<sup>3)</sup> loc. cit.

<sup>4)</sup> H. FISCHER und K. ZEILE, A. **468**, 98, 1929.

<sup>5)</sup> Vgl. H. FISCHER in B. **60**, 2611, 1927.

Die Absorptionsspektren dieser beiden letztgenannten Verbindungen sind in Fig. 5 wiedergegeben.

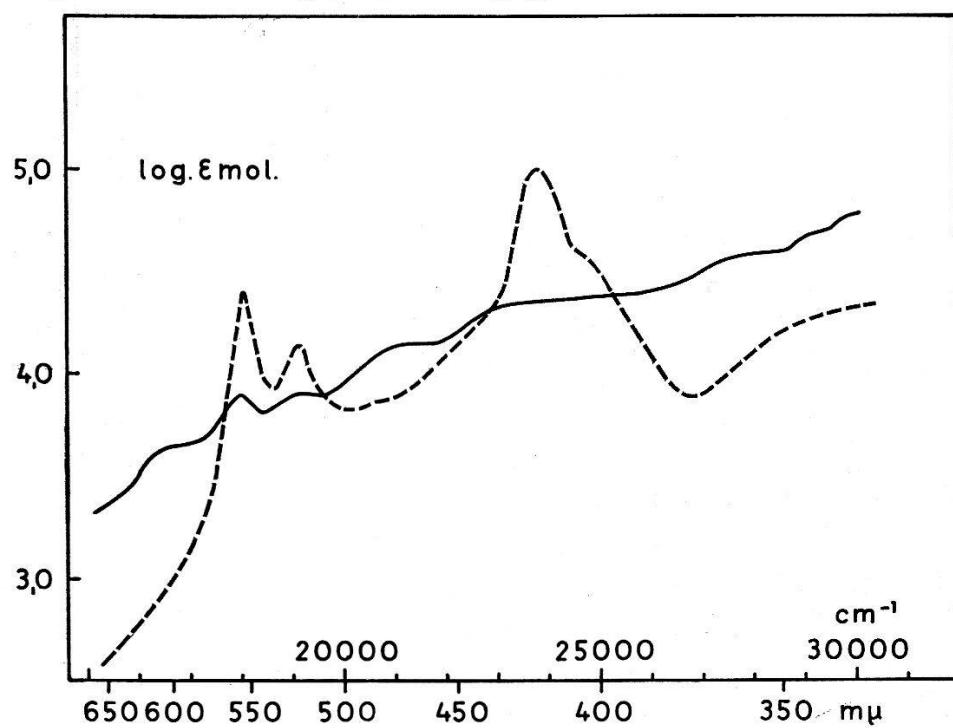
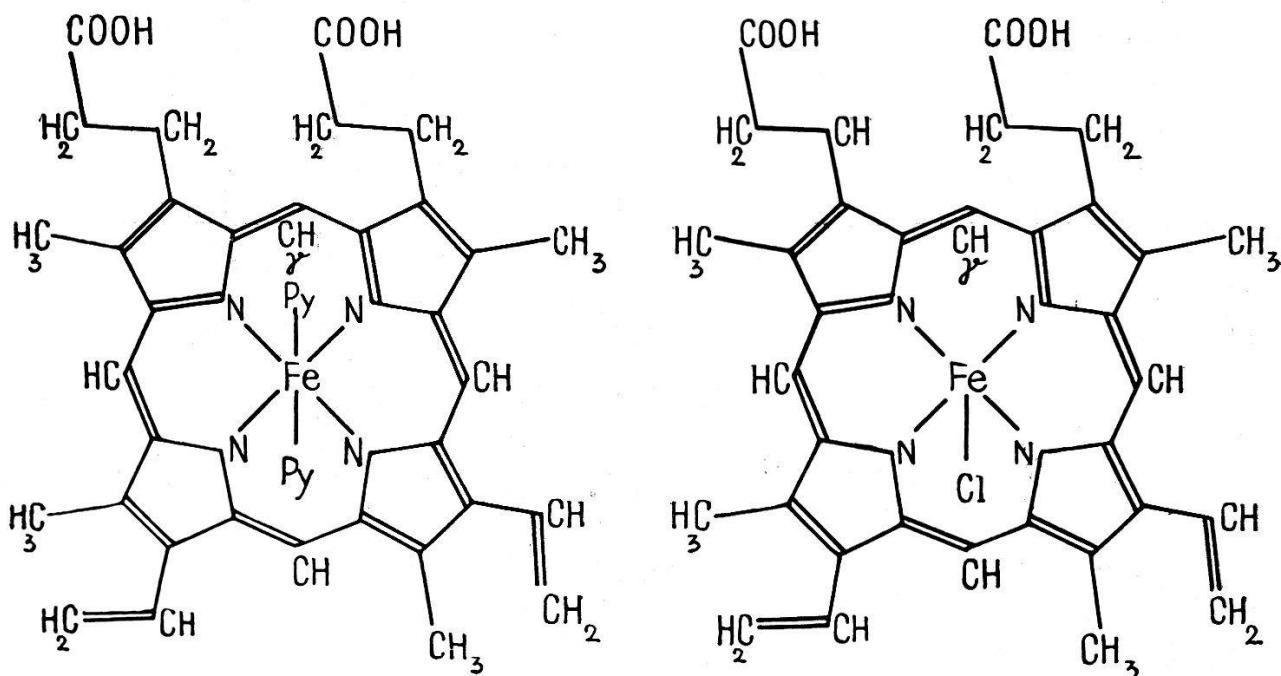


Fig. 5.

Absorptionsspektrum von Hämochromogen (Pyridin-Hämochromogen von Hämin) (—) und Hämin (Fe-Cl-Komplexsalze des Protoporphyrins) (---).



Formeln des Hämochromogens und Hämins\*).

Vergleicht man den Typ des Porphyrinspektrums (Fig. 1) mit dem Spektrum des Hämochromogens, so findet man, dass das letztere

\*) Zur Schreibweise dieser Komplexsalze vgl. S. 18 ff.

Spektrum wesentlich an Ausprägung verloren hat. Mit einiger Sorgfalt gelingt es aber dennoch, alle Porphyrinbanden wiederzufinden und sie zu koordinieren, was uns zu der Aussage berechtigt, dass auch bei dieser Umwandlung die Zahl der Banden erhalten bleibt. Dasselbe gilt nach den Beobachtungen der Mitarbeiter von F. HAUROWITZ<sup>1)</sup> auch für die Einführung koordinativ vierwertiger Metalle in Porphyrine.

Wie aus dem optischen Befund<sup>2)</sup> zu schliessen ist, wird in den Komplexsalzen der Phorbide mit koordinativ vierwertigem Metall, also beispielsweise in Chlorophyll a und b, die gleiche Anzahl nicht lokalisierter Valenzelektronen wie in den Phorbidien selbst anzunehmen sein. Dasselbe gilt für die Einführung koordinativ vierwertiger Metalle in Phorphyrine. Im Falle der Hämochromogene und Hämine komplizieren sich die Verhältnisse dadurch, dass das Fe-Atom im allgemeinen mehr als 4 Valenzelektronen abgibt, die nicht alle von dem Porphin aufgenommen werden können. Dies mag der Grund sein, weshalb Hämochromogene allgemein zwei Moleküle einer zur Absättigung je einer Nebenvalenz befähigten Base binden und Hämine noch ein Halogenatom oder eine durch dieses vertretbare Gruppe ( $-\text{OH}$  im Hämatin) enthalten.

Nur im Falle der vor einiger Zeit aufgefundenen „Häme“ (Porphyrin-Fe-Komplexsalze chemisch ungesättigten Charakters, ohne angelagerte basische Reste<sup>3)</sup>) hat das Fe-Atom nur 4 Valenzelektronen abgegeben und wir halten es für eine interessante Aufgabe zum Studium dieses Sonderfalls, die Absorptionsspektren einiger Häme aufzunehmen und sie mit denen der Hämochromogene und Hämine zu vergleichen.

Wir kommen zurück auf das Spektrum des Hämochromogens im Vergleich mit dem des Hämins. Es fällt auf, dass bei dem letzteren die Ausprägung dreier Banden zugenommen hat. Wesentlicher aber ist, dass das Hämin zwei Banden des Hämochromogens nicht mehr besitzt.

Auch dem Hämin wird die gleiche Zahl nicht lokalisierter Valenzelektronen wie seinem zugehörigen Porphyrin, dem Protoporphyrin zuzusprechen sein. Also kann der von dem des Protoporphyrins und Hämochromogens abweichende optische Befund beim Hämin nicht mit der Zahl der nicht lokalisierten Valenzelektronen in einem Zusammenhang stehen.

<sup>1)</sup> Vgl. insbesondere die Darstellung B. 68, S. 1800 und 1801, 1935, aus der allerdings der genaue Absorptionsverlauf teilweise nur schwer ersichtlich ist.

<sup>2)</sup> Vgl. Fig. 3 und 4.

<sup>3)</sup> H. FISCHER, A. TREIBS und K. ZEILE H. 195, 1, 1931.

Zunächst sei bemerkt, dass im Falle des Hämins die Elektronenabgabe des Eisens in anderer Weise als bei den Hämochromogenen erfolgt. Das im Hämin zumeist als dreiwertig angesehene Eisenatom<sup>1)</sup> spendet 4 Bindungselektronen an das Porphin und eines an das Chlor- (im allgemeinen: Halogen-) Atom oder an eine durch dieses vertretbare Gruppe ( $-OH$  im Hämatin).

Das letztere Bindungselektron wird von der Elektronenhülle des Chlors in heteropolarer Bindung übernommen. Die Existenz gewisser Molekülverbindungen des Hämins<sup>2)</sup> macht wahrscheinlich, dass das Fe-Atom des Hämins darüber hinaus noch weitere Valenzelektronen abgeben kann.

Einen Hinweis auf eine mögliche Erklärung dafür, dass Hämin zwei Banden des Hämochromogens nicht mehr besitzt, finden wir, wenn wir, gestützt auf den aromatischen Charakter des Porphinrings zurückgreifen auf die gleichen, beim Benzol oder Pyrrol bewiesenen Verhältnisse. Wird Benzol durch ein Halogenatom substituiert, beispielsweise durch Cl, so tritt eine teilweise Auslöschung der scharfen Bandenstruktur des Absorptionsspektrums im Ultravioletten ein<sup>3)</sup>). Diese Auslöschung ist umso umfangreicher, je schwerer das hinzutretende Atom ist. In ähnlicher Weise scheint die Annahme möglich, dass im Hämin das hinzugegangene Chloratom für die Auslöschung zweier Banden verantwortlich zu machen ist. Diese Annahme gewähne an Wahrscheinlichkeit, wenn gezeigt würde, dass die Spektren von Brom- und Jödhämin, ähnlich wie die des Mono-Brom- und Mono-Jod-Benzols<sup>3)</sup> mit steigendem Gewicht des Halogenatoms eine abnehmende Bandenzahl aufweisen.

Die Heranziehung der Valenzelektronentheorie zur Ausdeutung unserer Befunde gibt uns Veranlassung, auf die Bindung der zentralen Metallatome in Phorbiden und Porphyrinen zurückzukommen.

Die letztgenannten Verbindungen enthalten zwei, die Phorbide nach der Schreibweise H. FISCHERS und vieler anderer Autoren ebenfalls zwei, nach J. B. CONANT<sup>4)</sup> aber drei zur Salzbildung befähigte Iminogruppen an zwei bzw. drei Pyrrolkernen ihres Moleküls.

Tritt ein Metallatom ein, so werden nach der allgemein gültigen Auffassung zwei dieser Iminowasserstoffatome durch das

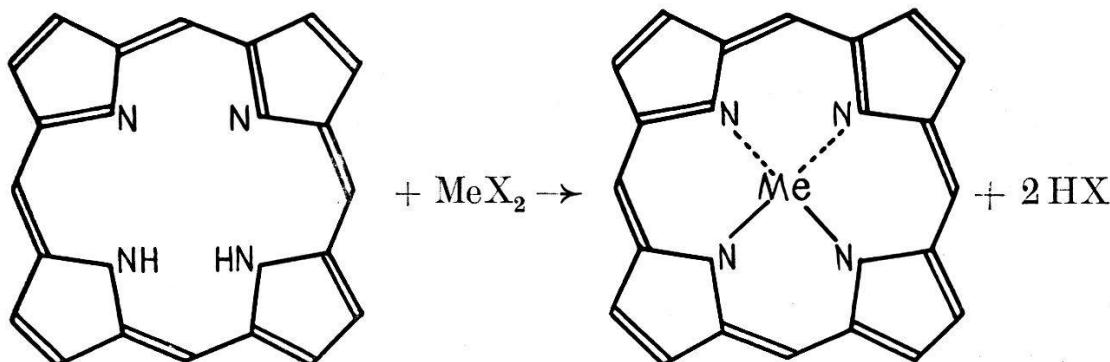
<sup>1)</sup> Vgl. hierzu B. 60, 2622, 1927; H. 195, 1, 1931.

<sup>2)</sup> Vgl. H. FISCHER und Mitarbeiter, a. v. O.

<sup>3)</sup> Vgl. H. LEY und K. ENGELHARDT, Z. f. phys. Chem. 74, 34, 1910.

<sup>4)</sup> Journ. Am. Chem. Soc. 56, 2185, 1934.

Metall substituiert. Über diesen Vorgang, speziell beim Eintritt eines Fe-Atoms, haben H. FISCHER, A. TREIBS und K. ZEILE<sup>1)</sup> sowie A. TREIBS<sup>2)</sup> interessante Studien angestellt. Die Umsetzung wird, unter Weglassung der Zwischenstufen, bisher wie folgt formuliert,



(Die Substituenten in  $\alpha-\delta$ - und 1—8-Stellung sind der Übersichtlichkeit halber weggelassen.)

wenn Me ein zweiwertiges Metallatom und X einen einwertigen negativen Rest bedeutet.

Diese Schreibweise der Metallkomplexsalze von Porphyrinen und Phorbiden nach WERNER ist mit der Valenzelektronen-Formulierung, die wir, gestützt auf die Arbeiten von E. HÜCKEL und F. HUND<sup>3)</sup> auf die hier vorliegenden Verhältnisse übertragen wollen, infolge der sich zwangsläufig ergebenden Gleichartigkeit aller 4 Metall-Stickstoffbindungen nicht in Einklang zu bringen, fordert doch die Valenzelektronentheorie eine Gleichartigkeit der vier Bindungen vom Metallatom zu den vier Stickstoffatomen.

Auch die Schreibweisen von F. HAUROWITZ<sup>4)</sup> befriedigen nicht im Sinne der Valenzelektronentheorie. Es erscheint zweckmäßig und ohne weiteres möglich, dass in der Formulierung von Komplexverbindungen der vorliegenden Art die gleichmässige, symmetrische Verteilung der Bindungselektronen zum Ausdruck gebracht wird.

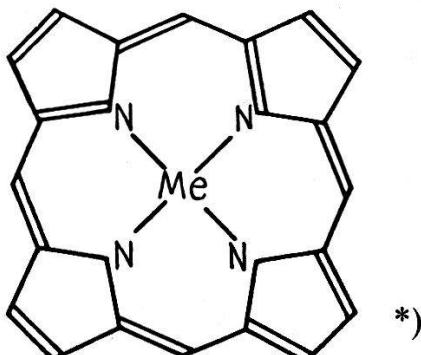
<sup>1)</sup> H. 195, 1, 1931.

<sup>2)</sup> H. 212, 26, 1932.

<sup>3)</sup> loc. cit.

<sup>4)</sup> Vgl. zuletzt B. 68, 1802, 1935. F. HAUROWITZ und Mitarbeiter haben festgestellt, dass in Methylalkohol gelöste Komplexsalze von Porphyrinen auch bei Anlegung von Spannungen über 1000 Volt keinen Zerfall in Ionen zeigen. Bei den Überführungsversuchen wandert stets der ganze Komplex anodisch, was unserer Meinung nach begründet ist durch das Vorhandensein eines von nicht lokalisierten Valenzelektronen erzeugten Feldes. Aus diesen Versuchen scheint uns des weiteren hervorzugehen, dass die Annahme einer *ionogenen* Bindung des Metalls in diesen Komplexsalzen, wie sie F. HAUROWITZ vertritt, nicht sinngemäß erscheint.

Dies kann man in den Konstitutionsformeln dadurch bewirken, dass man das Porphinkomplexsalz wie nachstehend schreibt:



Die dieser formelmässigen Darstellung der komplex gebundenes Metall enthaltenden Porphine zugrunde liegende Gleichwertigkeit der Bindungen des Metalls an Stickstoff, wie wir sie im besonderen auch für die Konstitution der Chlorophylle a und b sowie des Hämins vertreten möchten, scheint uns mit dem chemischen Verhalten dieser Substanzen nicht im Widerspruch zu stehen.

Sie scheint uns im Gegenteil eine gute Erklärung für das Verhalten dieser Verbindungen beim Versuch ihrer katalytischen Hydrierung abzugeben.

Hämin nimmt bei der katalytischen Hydrierung zwei Mole  $\text{H}_2$  auf, dann bleibt, nach Absättigung der beiden aussenstehenden Vinylgruppen, die Reaktion stehen<sup>1)</sup>. Fe-Komplexsalze von Porphyrinen ohne ungesättigte Seitenketten werden überhaupt nicht hydriert<sup>2)</sup>. Chlorophylle nehmen nach A. STOLL und E. WIEDEMANN<sup>3)</sup>, wie von H. FISCHER und SPIELBERGER bestätigt wurde<sup>4)</sup>, bei der katalytischen Hydrierung nur ein Mol  $\text{H}_2$  auf und lassen sich nicht weiter hydrieren. Auch hier erfolgt nach der Absättigung der einen, aussenstehenden Vinylgruppe keine Wasserstoffaufnahme mehr; allgemein: Porphin-Metallkomplexe werden nicht kernhydriert. A. STOLL und E. WIEDEMANN haben des öfteren<sup>5)</sup> die Ansicht vertreten, dass in dem System der konjugierten Doppelbindungen der Porphine ein „Fliessen“<sup>6)</sup> dieser Bindungen angenommen werden müsse. Letzteres zieht notwendiger Weise

<sup>1)</sup> Die Substituenten sind der Übersichtlichkeit halber weggelassen; um den aromatischen Charakter des Kerns auszudrücken, behalten wir die übliche Schreibweise der aromatischen Bindung bei.

<sup>2)</sup> Vgl. B. **60**, 1992, 1927.

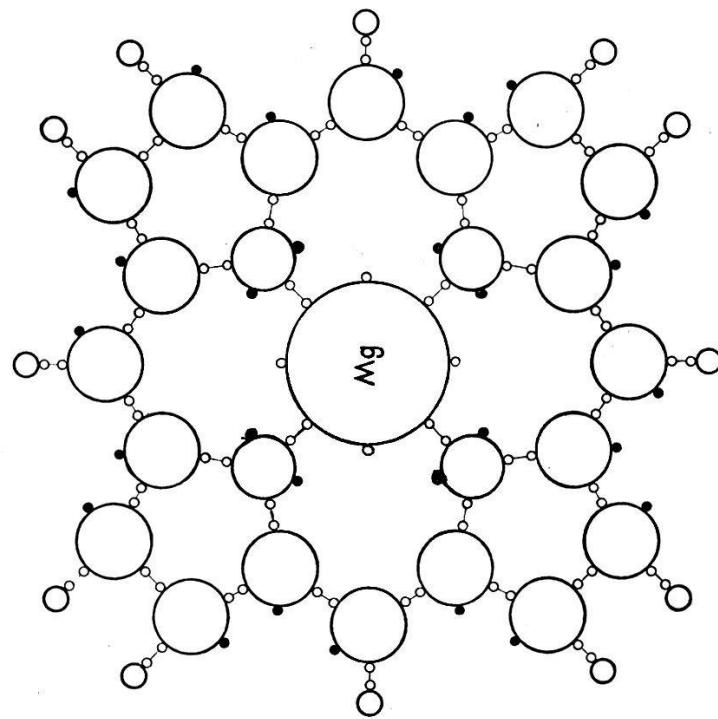
<sup>3)</sup> Vgl. A. **506**, 128, 1933.

<sup>4)</sup> Naturwiss. **20**, 956, 1932.

<sup>5)</sup> A. **515**, 134, 1935.

<sup>6)</sup> loc. cit.

<sup>6)</sup> Gemeint ist damit: „Oscillieren“ im Sinne KEKULÉS; es sollte so die Gleichwertigkeit der aromatischen  $>\text{C}=\overset{\mid}{\text{C}}-\overset{\mid}{\text{C}}=\text{C}<$  Bindungen definiert werden.

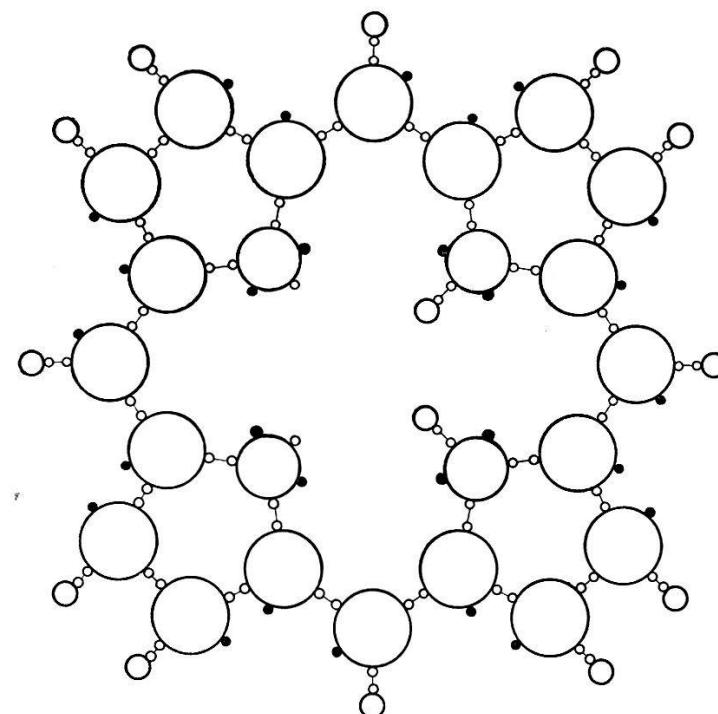


Valenzelektronenformel des Porphin-Magnesium-Komplexsalzes.

Darin bedeuten:

die Kreise, im Verhältnis ihrer Atomdurchmesser gezeichnet, der Grösse nach: Kohlenstoff, Stickstoff, Wasserstoff,

- lokalisierte Valenzelektronen,
- nicht lokalisierte Valenzelektronen,
- für die Bindung verantwortliche lokalisierte Valenzelektronen der anliegenden Atome.



Valenzelektronenformel des Porphins.

nach sich, dass in Porphin-Komplexsalzen die nach WERNER ungleich angenommenen Bindungen von dem Metallatom zu den (Pyrrol-) Stickstoff-Atomen mitfließen müssen, sodass als *Summe* der einzelnen Metall-Stickstoff-Bindungen gleiche Größen resultieren. Hiermit ist vom Standpunkt des Chemikers aus auch bei Anwendung der Schreibweise nach WERNER den vorerwähnten experimentellen Befunden erstmalig Rechnung getragen worden. A. STOLL<sup>1)</sup> hat im Falle des Chlorophylls auf Grund dieser Überlegung angenommen, dass das Mg-Atom das System der konjugierten Doppelbindungen stabilisiere.

Wir möchten diese Erklärung der Verhältnisse durch die Valenzelektronenformulierung ergänzen, nach der die durch Elektronenabgabe des Metallatoms erfolgende Bindung desselben nach allen vier Stickstoffatomen hin als gleichwertig zu betrachten ist und damit die Stabilität der Metallkomplexe der Porphine gegenüber dem Angriff katalytisch erregten Wasserstoffs ihre Erklärung findet. Bei den Phorbiden und Porphyrinen fehlt diese Stabilisierung, und so erscheint es verständlich, dass hier das aromatische Ringsystem des Kerns in ähnlicher Weise wie Benzol Wasserstoff aufnehmen und dadurch in Leukoverbindungen übergehen kann.

Aus der Übereinstimmung der physikalischen Betrachtung mit dem chemischen Experiment sei der Schluss erlaubt, unsere Variation der Schreibweise der Porphinkomplexsalze zur Diskussion zu stellen.

### Experimenteller Teil.

#### 1. Substanzen.

Die zur Untersuchung gelangten Präparate verdanken wir dem Entgegenkommen von Herrn Prof. Dr. A. STOLL, Basel<sup>2)</sup>. Sie waren im wissenschaftlichen Laboratorium der Chemischen Fabrik vorm. Sandoz, Basel, hergestellt und für unsere Zwecke noch einer besonderen Reinigung unterworfen worden; mit den analysenreinen Stammpräparaten wurde im einzelnen verfahren wie folgt:

Die Chlorophylle a und b wurden von den letzten Spuren Begleitsubstanzen durch mehrfache Chromatographierung befreit; die Präparate wurden erst verwendet, als in zwei aufeinanderfolgenden Chromatographierungen keine Spuren fremder Zonen mehr erkennbar waren. Die Phorbid- und Porphyrinpräparate

<sup>1)</sup> loc. cit.

<sup>2)</sup> Wir danken auch an dieser Stelle Herrn Prof. Dr. A. STOLL bestens für die Überlassung der wertvollen Präparate.

wurden mehrfacher Umfraktionierung mit Äther und Salzsäure und anschliessender wiederholter Kristallisation aus Äther oder aus Methylalkohol, eventl. unter Zusatz anderer Lösungsmittel, unterworfen. Die in diesen Kristallisationen benötigten Lösungsmittel waren speziell gereinigt worden.

Das zu den Messungen verwendete Hämin war ein Reinpräparat analytischen Ursprungs (aus Rinderblut) und ist für die Verwendung zu den Absorptionsmessungen weitere viermal umkristallisiert worden.

Das Hämochromogen wurde aus der Lösung des Hämins in Pyridin vor jeder Messreihe im Absorptionsgefäß selbst durch Hinzufügen einer Spur Hydrazinhydrat dargestellt. Es wurde dabei darauf geachtet, dass die ganz gefüllte Küvette sofort luftdicht verschlossen wurde, um Oxydationen durch Luftsauerstoff zu vermeiden.

## 2. Lösungsmittel.

Soweit möglich, wurde Äthyläther verwendet, mit Rücksicht darauf, dass der weitaus überwiegende Teil der in der chemischen Literatur publizierten Absorptionsmessungen an Porphinfarbstoffen unter Verwendung dieses Lösungsmittels erfolgt ist. Das Dipolmoment von Äther<sup>1)</sup> ist klein genug, um Messungen in diesem Lösungsmittel zulässig erscheinen zu lassen. Dioxan<sup>2)</sup> wäre unter Umständen geeigneter, doch haben wir beobachtet, dass Hämin damit unter Zerstörung des Farbstoffes zu reagieren vermag, was zur Vorsicht mahnte.

Die Verwendung von Äther erfordert andererseits oft Zusätze von Lösungsvermittlern. Pyridin hat sich hierbei als zweckmässig erwiesen. Mit einer einzigen Ausnahme (im Falle des Hämins und Hämochromogens) musste aber in unseren Versuchen nicht so viel davon zugesetzt werden<sup>3)</sup>, dass dadurch eine nachweisbare Veränderung des Absorptionsspektrums aufgetreten wäre. Somit dürfte in unseren Versuchen eine nennenswerte Beeinflussung der Werte durch das Dipolmoment des Lösungsmittlers (Pyridin) ausgeschlossen worden sein.

Der Äthyläther wurde im Dunkeln über Natrium aufbewahrt und kurz vor Gebrauch über Natrium destilliert, das Pyridin (Kahlbaum reinst) nach Trocknung mittels Bariumoxyd über diesem bis zur Verwendung im Dunkeln aufbewahrt.

<sup>1)</sup>  $\mu = 1,15 \cdot 10^{-18}$ .

<sup>2)</sup> Das Dipolmoment von Dioxan ist praktisch Null. A. STERN und H. WENDERLEIN haben deshalb dieses Lösungsmittel vorgezogen (vgl. Z. phys. Chem. A **170**, 337, 1934).

<sup>3)</sup> Genaue Angaben über die Zusätze an Pyridin, die zur Lösung der Substanzen nötig waren, finden sich in der Tabelle 1 (Substanzen).

### 3. Apparate.

Für die Messungen im Wellenlängenbereich von 700—435 m $\mu$  diente ein König-Martens Spektralphotometer üblicher Bauart in Verbindung mit einer Osram-Punktlichtlampe in Parabolfassung der Firma Henry Sutter (Basel). Im Wellenlängenbereich von 500—435 m $\mu$  wurde rotes Streulicht durch ein Blaufilter beseitigt. Die Breite des Eintritts- und Okularspaltes betrug 0,1 mm (mit Zeiss-Testplatte ausgemessen), was folgendem Spektralausschnitt entspricht:

Wellenlängengebiet . . . . .	640	580	520	460	m $\mu$
Ausschnitt . . . . .	3,1	2,6	2,0	0,7	m $\mu$

In dem genannten kurzwelligen Bereich musste die Breite des Eintrittsspaltes verdoppelt werden. Im Wellenlängenbereich 450—240 m $\mu$  wurde ein Hilger'sches Sektoren-Spektralphotometer verwendet.

### 4. Methodik.

Für jede Messreihe wurden die Substanzproben nach der Abwägung auf der Mikrowage (mit einer Genauigkeit von  $\pm 0,1\%$ ) bei gedämpftem Licht auf möglichst schonende Weise gelöst. Die Lösungen wurden nur einen Bruchteil der Zeit zur Messung verwendet, die ihre normale Haltbarkeit betrug. Es gelangten zwecks Ausschluss von Luftsauerstoff während der Messungen im sichtbaren Bereich verschlossene Doppelküvetten der Firma Leybold in Köln zur Verwendung, für die Messungen im Ultraviolettspektrum entsprechende Quarzküvetten der Glasbläserei Silectra in Uster (Schweiz). Der optisch wirksame Weg betrug in beiden Fällen 4 cm. Bei dieser Schichtdicke erwies sich für die Messungen am König-Martens-Spektralphotometer eine Konzentration der Lösungen von  $c = 2,5 \cdot 10^{-5}$ -molar als günstig. Die Konzentration der Phorbidlösungen musste allerdings infolge ihrer starken Rotabsorption für Messungen in diesem Spektralgebiet auf  $c = 5 \cdot 10^{-6}$ -molar verringert werden. Jeder im maximalen Abstand von 5 zu 5 m $\mu$  gewonnene Messpunkt stellt einen Durchschnittswert aus einer Messreihe von 10 Messungen dar. Bei unabhängiger Wiederholung nach Herstellung einer frischen Lösung lag die erhaltene Abweichung im allgemeinen innerhalb der Messgenauigkeit des Instrumentes. Die Reproduzierbarkeit der Messwerte kann daher der mit der Herstellung der Lösungen erreichbaren Genauigkeit von  $\pm 0,1\%$  gleichgesetzt werden.

Die Ausmessung der Ultraviolettabsorption erforderte aus methodischen Gründen durchschnittlich 4 Konzentrationen im Bereich von  $c = 1 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-6}$ -molar. Die jeweilige Umrechnung des für die betreffende Konzentration bei einer bestimmten Wellenlänge erhaltenen Absorptionswertes auf den molaren Extinktionskoeffizienten ergab eine innerhalb des Messfehlers liegende Abweichung für den aus 2 verschiedenen Konzentrationen erhaltenen Wert des Extinktionskoeffizienten; damit wurde die bereits im Sichtbaren nachgewiesene Gültigkeit des Beer'schen Gesetzes auch für das Ultraviolett bestätigt.

Zur graphischen Darstellung unserer Resultate haben wir einheitliche Maßstäbe gewählt; hierbei sind auf der Ordinate der Logarithmus<sup>1)</sup> des molekularen Extinktionskoeffizienten in halben Einheiten und auf der Abszisse die Wellenlängen in  $m\mu$  und die Frequenzen in  $\text{cm}^{-1}$  angegeben.

An Hand der vorausgegangenen theoretischen Betrachtungen sind die von uns erhaltenen Absorptionskurven der Substanzen:

**Tabelle 1.**

Substanzen	Pyridin-Gehalt der ätherischen Lösung in %
1. Phylloporphyrin . . . .	1
2. Rhodoporphyrin . . . .	32
3. Phäoporphyrin a <sub>3</sub> . . . .	32
4. Dihydro-Phäophorbid a . . . .	5
5. Phäophorbid a . . . .	1
6. Phäophorbid b . . . .	5
7. Chlorophyll a . . . .	0
8. Chlorophyll b . . . .	0
9. Hämochromogen . . . .	100
10. Hämin . . . . .	100

im theoretischen Teil zur Abbildung gebracht worden.

Die nachfolgenden Tabellen 2 und 3 enthalten die numerischen Werte der Maxima und Minima.

Basel, Physikalische Anstalt der Universität.

<sup>1)</sup> Wir haben, zufolge der Grösse der Ultraviolettabsorption und zugunsten der deutlichen Abbildung des sichtbaren Absorptionsverlaufs, statt des Numerus den Logarithmus des Extinktionskoeffizienten als Maßstab gewählt.

**Tabelle 2.** *Molare Extinktionskoeffizienten und Lage der Maxima.*

Substanz	$\lambda^1)$	$\gamma^2)$	$\log \epsilon$	$\lambda$	$\gamma$	$\log \epsilon$	$\lambda$	$\gamma$	$\log \epsilon$
Phylloporphyrin . . . . .				624,8	16000	3,201	573,2	17440	3,750
Rodoporphyrin . . . . .				626,4	15960	3,407	571,3	17500	3,848
Phäoporphyrin $a_5$ . . . . .				632,7	15800	3,230	582,6	17160	4,094
Dihydro-Phäophorbid a . . .	653,8	15290	4,631	600,1	16660	3,863	551,4	18130	3,462
Hämochromogen . . . . .				598,6	16700	3,650	555,4	18000	3,900
Hämmin . . . . .							553,6	18060	4,400
Phäophorbid a . . . . .	662,5	15090	4,689	606,3	16490	3,879	555,7	17990	3,456
Phäophorbid b . . . . .	650,9	15360	4,503	597,6	16730	3,879	552,9	18080	3,842
Chlorophyll a . . . . .	655,6	15250	4,859	608,5	16430	4,132	574,6	17400	3,832
Chlorophyll b . . . . .	637,6	15680	4,857	589,1	16970	4,175	566,7	17640	3,975
Substanz	$\lambda$	$\gamma$	$\log \epsilon$	$\lambda$	$\gamma$	$\log \epsilon$	$\lambda$	$\gamma$	$\log \epsilon$
Phylloporphyrin . . . . .	530,1	18860	3,713	499,9	20010	4,169			404,7
Rodoporphyrin . . . . .	540,4	18510	4,101	502,6	19890	4,091			402,8
Phäoporphyrin $a_5$ . . . . .	560,4	17840	4,170	520,1	19200	3,950	485,0	20610	3,387
Dihydro-Phäophorbid a . . .	528,4	18920	3,930	498,4	20060	4,038	465,9	21460	3,570
Hämochromogen . . . . .	520,1	19200	3,905	470,0	21270	4,144			405,3
Hämmin . . . . .	522,6	19130	4,140				485,0	20610	3,870
Phäophorbid a . . . . .	531,2	18820	3,991	502,7	19870	4,465	467,6	21380	3,615
Phäophorbid b . . . . .	529,5	18880	4,043	522,6	19130	4,063	485,0	20610	3,678
Chlorophyll a . . . . .	531,8	18800	3,785	510,8	19570	3,720	494,2	20230	3,755
Chlorophyll b . . . . .	559,4	17870	3,970	552,6	18090	3,949	540,4	18500	3,975
							499,9	20000	3,606

1)  $\lambda$  in  $m\mu$ .      2)  $\gamma$  in  $\text{cm}^{-1}$ .

**Tabelle 3.** Molare Extinktionskoeffizienten und Lage der Minima.

Substanz	$\lambda^1)$	$\gamma^2)$	$\log \varepsilon$	$\lambda$	$\gamma$	$\log \varepsilon$	$\lambda$	$\gamma$	$\log \varepsilon$
Phylloporphyrin	.	.	.	611,9	16390	2,763	553,3	18070	3,025
Rodoporphyrin	.	.	.	608,8	16420	2,836	557,6	17930	3,402
Phäoporphyrin a <sub>5</sub>	.	.	.	620,2	16120	2,972	571,3	17500	3,955
Dihydro-Phäophorbid a	.	.	.	573,2	17440	3,252	542,1	18440	3,416
Hämochromogen	.	.	.				542,4	18430	3,815
Häm	.	.	.				535,8	18660	3,835
Phäophorbid a	.	.	.	624,8	16000	3,603	579,2	17260	3,220
Phäophorbid b	.	.	.	622,5	16060	3,451	576,5	17340	3,375
Chlorophyll a	.	.	.	629,5	15880	3,859	583,3	17140	3,755
Chlorophyll b	.	.	.	614,8	16260	4,004	570,6	17520	3,934
				603,7	16560	3,994			
Substanz	$\lambda$	$\gamma$	$\log \varepsilon$	$\lambda$	$\gamma$	$\log \varepsilon$	$\lambda$	$\gamma$	$\log \varepsilon$
Phylloporphyrin	521,2	19180	3,459	459,4	21760	3,310			
Rodoporphyrin	521,2	19180	3,602	456,3	21910	3,285			
Phäoporphyrin a <sub>5</sub>	540,1	18510	3,705	472,5	21160	3,250	340,4	29970	4,510
Dihydro-Phäophorbid a	517,2	19330	3,623	475,6	21020	3,558	451,1	22160	3,416
Hämochromogen	510,1	19600	3,897						
Häm	497,4	20100	3,830				371,9	26800	3,890
Phäophorbid a	518,8	19270	3,665	479,9	20830	3,559	455,0	21970	3,473
Phäophorbid b	527,8	18940	4,040				472,7	21150	3,625
Chlorophyll a	518,0	19300	3,676	504,9	19800	3,651	473,6	21110	3,405
Chlorophyll b	555,1	18010	3,939	510,1	19600	3,530	492,5	20300	3,539

1)  $\lambda$  in  $m\mu$ . 2)  $\gamma$  in  $\text{cm}^{-1}$ .