

Die Analyse der in den USA und England vor allem kupferfixierten Handelspräparate wäre nach Entfernung des Zentralmetalls durch Fraktionierung der erhaltenen Chlorine nach *Willstätter* und *Mieg*²⁴⁾ möglich. Dieser Weg ist jedoch schwer zu begreifen, da nicht nur die Gemische sehr zahlreiche Komponenten enthalten, sondern auch infolge der Unreinheit der Präparate der größte Teil des Materials in einer jedem Chlorophyll-Chemiker bekannten Weise ausflockt.

Der einfachste Weg ist folgender: Die vorliegenden Salze werden in die freien Säuren der Chlorin-Komplexe übergeführt und diese, nach schonender Trocknung, in Chloroform oder Aceton mit Diazomethan verestert. (Die Veresterung der Salze mit Dimethylsulfat führt zu einer noch mitzuteilenden interessanten Verfälschung der Ergebnisse).

Die so entstandenen Methylester der Kupferkomplexe werden an Aluminiumoxyd mit Chloroform chromatographiert und die erhaltenen Komponenten auf übliche Weise identifiziert.

Die Ergebnisse sind insofern überraschend, als auch die höchsten prozentigen Produkte des Handels (90–120 % NNR) nur sehr geringe Mengen Chlorin-e₆-Kupferkomplex enthalten. Die Hauptmenge der a-Komponenten liegt als Isochlorin-e₄-Kupferkomplex vor. Wir haben diese Verbindung nach Entfernung des komplexen Kupfers auf folgende Weise identifiziert:

1.) Reduktion mit HJ ergab Meso-isochlorin-e₄, ein Hinweis auf die freie 6-Stellung.

2.) Das erhaltene Mesoprodukt wurde mit Schwefelsäure zu Mesopyrophäphorbid cyclisiert²⁵⁾ und dieses

3.) durch HJ in Phylloerythrin²⁶⁾ übergeführt.

4.) Die Elementaranalyse ergab:

	C	H	N	OCH ₃
Berechnet auf Isochlorin-e ₄ -kupferkomplex-dimethylester ..	64,80	5,67	8,93	10,18
Berechnet auf Chlorin-e ₆ -kupferkomplex-trimethylester	65,45	5,96	8,72	9,76
	63,45	5,75	8,00	13,27

²⁴⁾ Liebigs Ann. Chem. 350, 1 [1906].

²⁵⁾ Fischer u. Laubereau, Liebigs Ann. Chem. 535, 26 [1938].

²⁶⁾ Fischer-Orth: D. Chemie des Pyrrols; II. Band, 2. Hälfte, S. 189.

Das überraschende Auftreten von Isochlorin e₄ erklärt sich durch die Wärmebehandlung der Kupferkomplexe in schwach alkalischen Medium sowohl bei der Einführung des Kupfers als bei der Trocknung des Endproduktes. Außerdem sind in den Handelsprodukten noch 5 bis 6 Chlorine der a- und der b-Reihe enthalten.

Die Salze der Kupferkomplexe sind in wässrigen Lösungen autoxydativen Prozessen unterworfen, so daß diese Lösungen, obwohl sie die grüne Farbe bewahren, nach ein bis zwei Wochen tiefgreifende Veränderungen aufweisen.

In Zahnpasten liegen meist die unlöslichen Ca-salze der Chlorin-Komplexe vor, so daß man sich hier eine eventuelle Wirkung schwer vorstellen kann. Bestimmt wirkungslos sind die nicht flüchtigen Chlorophyll-Derivate in dem sog. „Luftverbesserer“ mit Dacht. Das Prinzip dieser „Luftverbesserer“ beruht auf der Anwesenheit flüchtiger Aldehyde, die geeignet sind, die Geruchsnerven zu lähmen oder abzustumpfen²⁷⁾.

Von Interesse ist die Einwirkung von Chlorophyll-Derivaten auf Mikroorganismen. Sowohl freie Chlorine als auch ihre Kupferkomplexe besitzen eine Wachstumshemmwirkung z. B. gegenüber *staphylococcus pyogenes aureus* und zeigen auch an gramnegativen Bakterien definierbare Effekte. Die stärkste Wirkung unter den geprüften Chlorinen besitzt Rhodochlorin, während bei den Kupferkomplexen Isochlorin e₄ die stärkste wachstumsemmende Wirkung aufweist. Kupferkomplexe der b-Reihe sind, soweit untersucht, wirkungslos. Die Lösungen der Handelsprodukte zeigen beim Stehen eine deutliche Abnahme der Wirkung und nach etwa 4 Wochen ist im Loctest jede absolute und relative Hemmung verschwunden. Dieser Befund geht parallel mit dem feststellbaren tatsächlichen Gehalt an Isochlorin-e₄-kupferkomplex.

Die Durchführung der bakteriologischen Untersuchungen hat freundlicherweise Herr Privatdozent Dr. med. E. Kanz übernommen. Der Fa. Archer-Daniels-Midland Company, Minneapolis USA, danken wir schon hier für Ihre Unterstützung.

Eingeg. am 6. Oktober 1953 [Z 84]

²⁷⁾ A. H. Corwin, Vortrag vor New York Section, Amer. Chem. Soc. 5. Dez. 1952.

Versammlungsberichte

GDCh-Ortsverband Göttingen

am 20. Juli 1953

LINUS PAULING, Pasadena: *A Theory of Ferromagnetism*¹⁾.

Das Verhalten ferromagnetischer Stoffe steht in gutem Einklang mit der Weissschen Theorie. Darin wird gefordert, daß die Parallelstellung der atomaren magnetischen Momente nicht allein durch das außen angelegte Feld hervorgerufen wird, sondern zusätzlich durch ein inneres Feld, welches der Magnetisierung proportional ist.

In den letzten Jahren ist oft versucht worden, die Wechselwirkungen, die zum inneren Feld führen, verständlich zu machen und damit die magnetischen Momente der Atome und die Curie-Temperaturen in Übereinstimmung mit den empirischen Werten zu berechnen.

Die neue Theorie geht von der Voraussetzung aus, daß von den Metallelektronen des Eisens 6 Elektronen auf ein Atom entfallen.

Nach früheren Arbeiten²⁾ konnte für Eisen ein Beitrag von 5,78 Elektronen/pro Atom angenommen werden, den man erhält, wenn man von der Anzahl aller Außen elektronen ($Fe = 8$ Elektronen plus Argon-Rumpf) 2,22 ungepaarte Elektronen abzieht, die durch das magnetische Moment von

2,22 Bohrsches Magnetron (BM)
Atom

nahegelegt worden waren.

Eine Diskussion der Bindungsstärken führt zur Annahme, daß im Eisen eine 3d⁸ 4s 4p²-Mischung vorliegt. Die beiden übrig bleibenden entkoppelten 3d-Elektronen stellen ihre Spins parallel und geben somit zu 2 BM/Atom Anlaß.

Beim Durchgang der Leitungselektronen, die vom dsp-Hybrid gestellt werden, treten diese in Wechselwirkung mit den Elek-

tronen, die das Atommoment bilden. Das Austauschintegral ist, entsprechend dem Hundischen Prinzip, positiv. Daraus resultiert ein Parallelstellen eines Teiles der Metallelektronen gegenüber dem Atommoment und führt weiterhin zu einem bevorzugten parallelen Ausrichten aller Atommomente.

Quantitative Überlegungen mit Hilfe optischer Daten und des Kastenmodells freier Metallelektronen ergeben, daß im Fe 26 % der Leitungselektronen pro Atom ihren Spin parallel zu den Atommomenten einstellen. Nach Umrechnung ergibt sich pro Atom ein Wert von 2,20 BM in guter Übereinstimmung mit dem experimentellen Wert von 2,22 BM.

Die Wechselwirkungsenergie- e zwischen Leitungselektronen und Atomelektronen wird ebenfalls aus spektroskopischen Werten abgeschätzt. Nach der Weissschen Theorie ergibt sich die Curie-Temperatur zu

$$T_c = n \epsilon \frac{S+1}{S} \frac{1}{3K}$$

(n = Anzahl der Leitungselektronen pro Atom; S = Spinquantenzahl; K = Boltzmann-Konstante).

Für Fe folgt daraus 1350 °K gegenüber dem experimentellen Wert von 1043 °K ($\epsilon_{Fe} \sim 0,135$ eV).

Ganz ähnlich wurde bei Co und Ni vorgegangen. Im einzelnen ergab sich für Co 1,72 BM/Atom, $T_c = 1190$ °K bei empirischen Werten von 1,71 BM/Atom, $T_c = 1395$ °K. Für Ni sind die entsprechenden Ergebnisse 0,617 BM/Atom, 367 °K; gegenüber 0,606 BM/Atom, 631 °K empirisch.

In der Diskussion wurde die Frage aufgeworfen, inwieweit diese Theorie in Einklang mit der Bändertheorie der Metalle steht. Es zeigte sich, daß die Paulingschen Ausführungen sich nicht mit den bisherigen im Rahmen der Bändertheorie gemachten Vorstellungen im Eisen decken; leider gestatten die vorliegenden optischen Messungen noch keine klare Entscheidung für eine der beiden Theorien.

Es ist zu hoffen, daß künftige experimentelle Untersuchungen, durch die neue Theorie angeregt, Wesentliches zum Verständnis des Ferromagnetismus beitragen werden.

P. [VB 497]