

- [23] M. Binder u. Ch. Tamm, unpublizierte Versuche.
- [24] A. Krishan, J. Ultrastruct. Res. 36, 191 (1971).
- [25] J. T. Wrenn u. N. K. Wessels, Proc. Nat. Acad. Sci. USA 66, 904 (1970).
- [26] B. S. Spooner u. N. K. Wessels, Proc. Nat. Acad. Sci. USA 66, 360 (1970).
- [27] A. T. Davies, R. D. Estensen u. P. G. Quie, Proc. Soc. Exp. Biol. Med. 137, 161 (1971).
- [28] C. A. Allison, P. Davies u. S. De Petries, Nature New Biol. 232, 153 (1971).
- [29] R. J. Haslam, Biochem. J. 127, 34 P (1972).
- [30] G. J. White: Roussel Conference on Platelet Aggregation. 4. März 1971. Masson, Paris 1971.
- [31] D. Shepro, F. A. Belamarich, L. Robblee u. F. C. Chao, J. Cell Biol. 47, 544 (1970).
- [32] N. K. Wessels, B. S. Spooner, J. F. Ash, M. O. Bradley, M. A. Luedena, E. L. Taylor, J. T. Wrenn u. K. M. Yamada, Science 171, 135 (1971).
- [33] J. Lash, R. A. Cloney u. R. R. Minor, Biol. Bull. 139, 427 (1970).
- [34] J. A. Williams u. J. Wolff, Biochem. Biophys. Res. Commun. 44, 422 (1971).
- [35] J. G. Schofield, Nature New Biol. 234, 215 (1971).
- [36] S. Hayakawa, T. Matsushima, H. Minato u. K. Hirose, Brit. Pat. 1 160 846 (1949).

Mechanistische Analyse von Lösungsreaktionen durch nichtisotherme Kalorimetrie

Von Erhard Koch^[*]

Zur schnellen kinetischen und energetischen Analyse von Reaktionen in Lösung ($\tau_{20^\circ\text{C}} > 10^{-4}$ s) durch Differential-Thermoanalyse (DTA) werden folgende Thermogramm-Kenngrößen definiert, die den Reaktionsbeginn charakterisieren: 1. Anfangstemperatur, 2. Aktivierungsenergie der Startreaktion. In Verbindung mit dem Formindex (Asymmetrie der DTA-Kurve) und der auf physikalische Standardbedingungen (Zellenkonstante, Aufheizgeschwindigkeit und Temperaturdifferenz) bezogenen Halbwertsbreite der DTA-Kurve erlauben diese Größen, in einfacher Weise zwischen Einstufenreaktionen erster und zweiter Ordnung und zusammengesetzten Reaktionen zu unterscheiden. Es läßt sich erkennen, ob Parallel-, Folge- oder Gleichgewichtsreaktionen oder deren Kombination vorliegen. Durch Messungen bei verschiedenen Konzentrationen und Aufheizgeschwindigkeiten und durch Diskussion der Enthalpiewerte kann der Reaktionsmechanismus in vielen Fällen geklärt werden. Das in diesem Fortschrittsbericht beschriebene abgekürzte Verfahren zur Auswertung der Thermogramme wurde mit Hilfe eines Analogrechners abgeleitet und experimentell überprüft.

1. Einleitung

Nichtisotherme thermische Meßverfahren haben gegenüber vielen anderen Untersuchungsmethoden den Vorteil universeller Anwendbarkeit. Sie erfassen schon in einer Messung sowohl die Energetik als auch die Kinetik jedes untersuchten Systems. Die nichtisotherme thermische Reaktionsanalyse ist daher im Prinzip eine ideale Ergänzung zu allen substanzanalytischen Methoden und ihr Meßergebnis, das Thermogramm, eine Art „reaktionsanalytische Visitenkarte“.

Bisher sind jedoch thermische Messungen in Lösung unter anderem deswegen seltener angewendet worden, weil die Zusammenhänge zwischen den Reaktionsparametern und der gemessenen Temperatur nicht einfach sind und daher der erzielbare Zeitgewinn durch die komplizierte Auswertung wieder verloren ging.

Die gebräuchlichste thermische Untersuchungsmethode ist die Differential-Thermoanalyse (DTA)^[1]. Ihr Einsatz

zur exakten kinetischen Analyse von Lösungsreaktionen erfordert jedoch kalorimetrische Arbeitsbedingungen^[2-4]:

1. Verdünnte Lösungen,
2. Rühren der Probe- und Vergleichslösung zur Vermeidung von Temperaturdifferenzen innerhalb der Lösungen,
3. Temperaturmessung in beiden Lösungen.

Unter diesen Aspekten konstruierte Apparaturen ergeben für Einstufenreaktionen Thermogramme, die einer von Borchardt und Daniels entwickelten Gleichung genügen^[2,3]:

$$k = \left[\frac{V|\Delta H|}{C_p} \right]^{n-1} \frac{c \cdot \theta + \frac{d\theta}{dt}}{\left[c \int_0^\infty \theta dt - \theta \right]^n} \quad (1)$$

k = Reaktionsgeschwindigkeitskonstante

n = Reaktionsordnung

V = Volumen der Probelösung

ΔH = molare Reaktionsenthalpie

C_p = Wärmekapazität

θ = Temperaturdifferenz zwischen Probe- und Vergleichslösung

c = kinetische Zellenkonstante

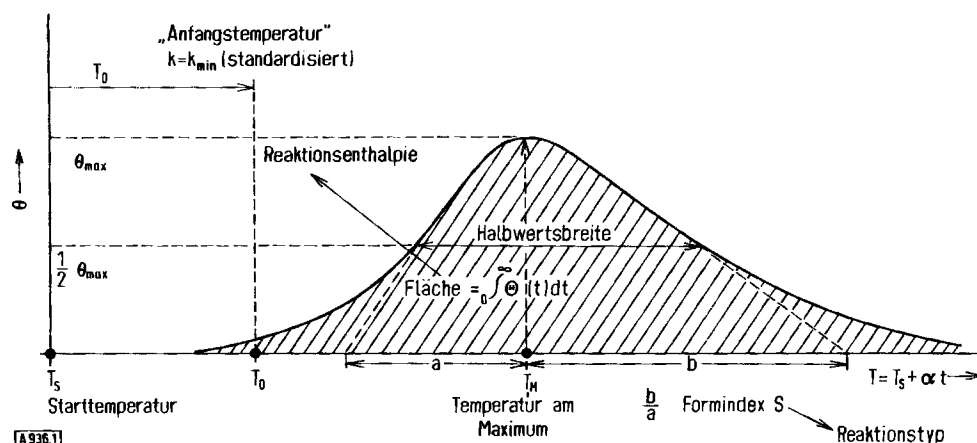
[*] Dr. E. Koch
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
Abteilung Strahlenchemie
433 Mülheim/Ruhr, Stiftstraße 34-36

Für gebrochene Werte n liefert die Auswertung nach dieser Gleichung zwar formale Aktivierungsenergien und Aktionskonstanten, aber keine Informationen über die Art der Verknüpfung der Einzelprozesse. Auf kompliziertere Prozesse ist sie nicht mehr anwendbar. Für solche wird nun im folgenden ein Auswerteverfahren geschildert, das auf einer Zerlegung in Einzelprozesse basiert und viele Typen von komplizierten Thermogrammen ohne großen mathematischen Aufwand genau und schnell zu interpretieren ermöglicht. Es ist in seinen Grundprinzipien auf andere nichtisotherme Untersuchungsmethoden übertragbar.

2. Thermogramme und ihre Charakterisierung

Die Auswertung der DTA-Kurve ($\theta = f(t)$, $T = T_0 + \alpha \cdot t$) stellt einige Probleme, weil sowohl apparative physikalische als auch chemische Parameter in mathematisch komplizierter Kombination eingehen. Den Chemiker interessieren aber nur die chemischen Konsequenzen. Um den Einfluß aller Parameter zu studieren, entwickelten wir ein Analogrechner-Programm, das auch die Untersuchung komplexer Mechanismen (bis zu vier simultane Reaktionen) zuläßt^[5]. Die Resultate dieser Untersuchungen sprechen dafür, fünf voneinander unabhängige Kurvengrößen zur Charakterisierung jedes einzelnen Thermogramm-Signals zu verwenden (vgl. Abb. 1):

1. Gesamtfläche,
2. Anfangs-Temperatur,
3. Anfangs-Aktivierungsenergie,
4. Formindex,
5. Halbwertsbreite.



[A 936.1]

Abb. 1. Charakteristische Parameter von Thermogrammen mit einem Signal.

2.1. Gesamtfläche $\int_0^{\infty} \theta dt$

Die gesamte Fläche zwischen einer DTA-Kurve $\theta = f(t)$ und der Nulllinie liegt der Berechnung der Reaktionswärme^[1,4] zugrunde, während die Teilfläche ab einem Zeitpunkt t bis zum Abklingen der Kurve ($t = \infty$, Integral in Gl. (1)) ein Maß für die Konzentration der noch vorhandenen reaktionsfähigen Substanz(en) ist.

Nun herrschen bei Reaktionsbeginn besonders übersichtliche kinetische Bedingungen, weil das zeitabhängige Teil-

integral mit dem Gesamtintegral praktisch noch übereinstimmt und wegen der resultierenden Konstanz des Nenners in Gl. (1) die Reaktionsordnung noch nicht eingeht. Wie noch gezeigt werden wird, ist es auch aus anderen Gründen vorteilhaft, die kinetischen Kenngrößen in diesem Bereich der Kurve zu definieren.

2.2. Anfangs-Temperatur T_0

Bei der ersten merklichen Kurvenabweichung von der Nulllinie dürfte im allgemeinen eine Reaktion stark bevorzugt sein. Während in der isothermen Kinetik die Reaktivität einer Substanz üblicherweise durch eine Reaktionsgeschwindigkeitskonstante beschrieben wird, ist für die nicht-isotherme Kinetik eine Temperatur geeigneter, die über die Arrhenius-Gleichung einer festen, einmal definierten Standard-Geschwindigkeitskonstanten^[*] entspricht^[5]. Da nun die Geschwindigkeitskonstante zu Anfang einer DTA-Kurve immer in der gleichen Größenordnung ($k = 10^{-6}$ bis 10^{-4} s^{-1}) liegt, wählen wir als Bezugswert $k_{\min} = 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. Bei pseudo-unimolekularen Prozessen muß dieser Wert noch durch die Konzentration des überschüssigen Agens dividiert werden, um die wahre, bimolekulare Konstante zu erhalten. Eine solche Anfangs-Temperatur hat gegenüber der leichter zu entnehmenden „Spitzentemperatur“ T_m am Maximum den Vorteil, daß sie von der Wärmeleitfähigkeit praktisch unabhängig ist und direkte Reaktivitätsvergleiche zuläßt^[5]. Für den Bereich der Lösungsreaktionen würde daher eine so definierte Temperatur den Vergleich^[6,7] und die Dokumentation von Ergebnissen, die mit verschiedenen DTA-Apparaturen erzielt wurden, erleichtern.

Für Apparaturen vom kalorimetrischen „Borchardt-Daniels-Typ“ ergibt sich die Anfangs-Temperatur für das oben festgelegte „ k_{\min} “ rein empirisch aus der Temperatur T_0 für die erste merkliche Abweichung der Kurve von der Nulllinie und aus der Signalthöhe L zu

$$T_0 \approx T_0' - 7 + 0.12 \cdot L - \frac{32}{L} - \frac{0.18}{c} \quad (2)$$

(maximaler Fehler $\pm 3^\circ \text{K}$), L = Signalthöhe in mm

[*] Die folgenden Angaben beziehen sich auf die Aufheizgeschwindigkeit 1.5°C/min .

2.3. Anfangs-Aktivierungsenergie

Am Anfang der DTA-Kurve folgt aus Gl. (1) für die Aktivierungsenergie aus zwei Kurvenpunkten (T_1 , θ_1 und $d\theta_1/dt$ sowie T_2 , θ_2 und $d\theta_2/dt$) eine einfache Beziehung:

$$E_0 = \frac{1}{R} \cdot \frac{T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{c \theta_2 + d \theta_2/dt}{c \theta_1 + d \theta_1/dt} \quad (3)$$

Aus T_0 und dem nach Gl. (3) berechneten E_0 erhält man über die Arrhenius-Gleichung die „Anfangs-Aktionskonstante“ ($k_{\infty 0}$)

$$\lg k_{\infty 0} = \frac{\lg e}{R T_0} \cdot E_0 + \lg k_{\min} \quad (4)$$

2.4. Formindex S

Diese Größe beschreibt die Asymmetrie der Kurve^[8] und steht mit dem vorliegenden Reaktionstyp in Verbindung (Abb. 1). Für den Fall konstanter Aufheizgeschwindigkeit leitete Kissinger die Beziehung

$$S = 0.63n^2 \quad (5)$$

ab, die aber für DTA in Lösung und bei n -Werten > 1 zunehmend ungenau wird^[5,8-11]. Auch ist der Formindex von der Zellenkonstanten c sowie der Aufheizgeschwindigkeit abhängig^[5,12]. Um den S -Wert trotzdem als Kriterium für die (scheinbare!) Reaktionsordnung zu verwenden, muß er daher auf Standardbedingungen hinsichtlich dieser Größen und auch auf verschwindende Temperaturdifferenz zwischen Probe- und Vergleichslösung korrigiert werden. Geeignete Korrekturtabellen lassen sich mit einem Analogrechner erstellen^[5]. Durch Zusatzheizung wie im „Differential-Scanning-Calorimeter“ läßt sich aber auch die Meßtechnik auf das Einhalten dieser zuletztgenannten Bedingung auslegen.

Unter den hier gewählten Standardbedingungen $c = 0.18 \text{ min}^{-1}$, $dT/dt = 1.5^\circ\text{C/min}$, $\theta_{\max} \rightarrow 0$ nimmt S für eine Reaktion 1. Ordnung den Wert 0.65, für eine Reaktion 2. Ordnung mit 1.2 jedoch nur etwa einen halb so großen Wert an, wie nach Gl. (5) zu erwarten wäre. Dennoch hat sich an zahlreichen gemessenen Einstufenreaktionen erwiesen, daß dieser Wert offenbar für die 2. Ordnung typisch ist.

2.5. Halbwertsbreite h

Diese letzte Kurvenkenngröße ist unmittelbar zu entnehmen. Für eine zeitlineare Aufheizung der Probe kann sie ebenfalls zur Bestimmung des Reaktionstyps dienen.

3. Halbwertsbreite bei Einstufenprozessen

Aus unseren zahlreichen Experimenten und Modellrechnungen geht hervor, daß bei einer Reaktion 1. Ordnung folgende charakteristische Beziehung zwischen Aktivie-

rungsenergie, Aktionskonstante und der auf Standardbedingungen korrigierten Halbwertsbreite besteht:

$$M_1 = \frac{E}{h(\lg k_{\infty} - \lg \tilde{k})^2} \approx \text{const.} = 4.2 \cdot 10^{-3} \text{ kcal/mol} \cdot ^\circ\text{K} \quad (6)$$

$\lg \tilde{k}$ entspricht mit -3 etwa der Geschwindigkeitskonstante zur Zeit des θ -Maximums. Die Beziehung läßt sich auch rein mathematisch herleiten.

Führt man in die Arrhenius-Gleichung (4) die Temperaturen T_1 und T_2 , für die jeweils $\theta = 1/2 \theta_{\max}$ wird, sowie die entsprechenden Geschwindigkeitskonstanten k_1 und k_2 ein, so wird $T_2 - T_1 = h$ und nach einigen Umformungen

$$\frac{E}{h(\lg k_{\infty} - \lg k_1)(\lg k_{\infty} - \lg k_2)} = \frac{R}{\lg e \cdot \lg \frac{k_2}{k_1}} \quad (7)$$

Nun läßt sich zeigen, daß $\lg k_2/k_1$ praktisch unabhängig von E und $\lg k_{\infty}$ ist. Man kombiniert dazu die Arrhenius-Gleichung mit der Lösung der Differentialgleichung (8), welche die Bilanz zwischen erzeugter und abgeleiteter Wärme beschreibt^[13]:

$$\frac{d\theta}{dt} = \frac{1}{C_p} \cdot \frac{dq}{dt} - c \cdot \theta \quad (8)$$

Man erhält für $\theta(t)$ einen expliziten Ausdruck mit Integralen, die aber erst durch berechnete Vereinfachungen^[11] lösbar werden und schließlich die Beziehung (6) ergeben.

Für Einstufenreaktionen 1. Ordnung ist über die Gleichungen (4) und (6) aus Halbwertsbreite und Anfangstemperatur direkt die Aktivierungsenergie zu berechnen.

Bei Reaktionen 2. Ordnung hat sich ergeben, daß für den gleichen Bereich der Aktionskonstanten nun nicht mehr M_1 , sondern folgende, aus M_1 abgeleitete Größe eine Konstante von ungefähr doppeltem Betrag wird:

$$M_2 = M_1 \cdot \sqrt{\lg k_{\infty}} \approx \text{const.} = 9 \cdot 10^{-3} \text{ kcal/mol} \cdot ^\circ\text{K} \quad (9)$$

Die so definierten M_1 und M_2 sind aus h abgeleitete Hilfsgrößen, die offensichtlich ähnlich wie die Formindizes mechanistischen Aussagewert haben. Wie weiterhin gezeigt werden wird, wiederholen sie jedoch nicht die durch letztere gegebene Information, sondern führen zur weiteren Spezifizierung. Wir schlagen daher für M_1 die Bezeichnung „Reaktionstypindex“, für M_2 „zweiter Reaktionstypindex“ vor.

4. Einfluß einer zweiten Reaktion

Beschränken wir uns zunächst auf zwei Reaktionen gleicher Enthalpie. Von diesen möge eine bei der DTA etwas eher beginnen, also ein tieferes T_0 haben. Dann läßt sich die zweite Reaktion als Störung der ersten auffassen, am Anfang der Kurve vernachlässigen und E_0 nach Gl. (3) für die erste Reaktion berechnen.

Im weiteren Verlauf wird nun entweder die zweite Reaktion immer mehr an Einfluß gewinnen oder aber – bei geringerer Aktivierungsenergie – immer unbedeutender werden. Im ersten Fall ist anzunehmen, daß Halbwertsbreite und/oder Formindex gegenüber der ersten Reaktion verändert sind. Handelt es sich z. B. um eine Folgereaktion, die noch nicht um soviel langsamer verläuft, daß sich schon ein zweites Signal zeigt, so ist eine Signalverbreiterung zu erwarten. Bei einer Kondensationsreaktion des Produkts mit dem Edukt hingegen müßte man wegen der zusätzlichen Abreaktion der Ausgangskomponente mit einer Verringerung von h , also einer Erhöhung von M_1 oder M_2 gegenüber den in Abschnitt 3 angegebenen konstanten Werten rechnen.

Nun lassen sich alle Reaktionsmechanismen aus Einstufenprozessen 1. Ordnung oder Prozessen vom bimolekularen Typus $A+B \rightarrow C$ zusammensetzen. Um alle denkbaren Reaktionen einzubeziehen, stellten wir daher für alle Kombinationen aus zwei Einstufenprozessen 1. oder 2. Ordnung (vgl. Legende zu Abb. 2) Scharen von Modellkurven her. Wir hielten dazu am Analogrechner eine Reaktion als Standardreaktion fest mit folgenden Daten:

$$E = 15 \text{ kcal/mol}, \quad k_{\infty} = 10^{10.2} \text{ s}^{-1}$$

$\alpha \approx dT/dt$, c und θ_{\max} entsprachen den Standardbedingungen. Für die zweite Reaktion wurden für alle Mechanismen E und T_0 in folgenden Bereichen variiert:

$$6 < E_2 < 20 \text{ kcal/mol}, \quad -30 < T_{02} - T_{01} < +30^\circ \text{C}$$

Anomal hohe oder tiefe Aktionskonstanten ($\lg k_{\infty} > 15 \text{ s}^{-1}$ bzw. $< 5 \text{ s}^{-1}$) blieben unberücksichtigt. Bimolekulare Startreaktionen wurden für den Anfangskonzentration 1 mol/l programmiert.

So erhielten wir für jeden Mechanismus eine Schar von 20–40 Einzelkurven, für die die Form- und Reaktionstypindices berechnet wurden. Zur Darstellung der Abhängigkeit von den Mechanismus-Grundtypen wählen wir ein Diagramm mit dem Formindex S als lineare Abszisse und M_1 als lineare Ordinate (s. Abb. 2, Feld links unten). Für M_1 -Werte, die um mehr als die Fehlergrenze ($\approx 5\%$) unterhalb des für die Reaktionen 1. Ordnung typischen Werts liegen, tritt an Stelle von M_1 nunmehr M_2 in nach unten angeschlossenen gleichem Maßstab. Für die verschiedenen Grundmechanismen ergeben sich die Gebiete in Abbildung 2. Hier sind auch die Kurven für $k_{\infty 2} = k_{\infty 1} = \text{const.} = 10^{10.2} \text{ s}^{-1}$ und stetig erhöhtes E_2 eingezeichnet. Bewegt man sich in Pfeilrichtung auf diesen Kurven, so

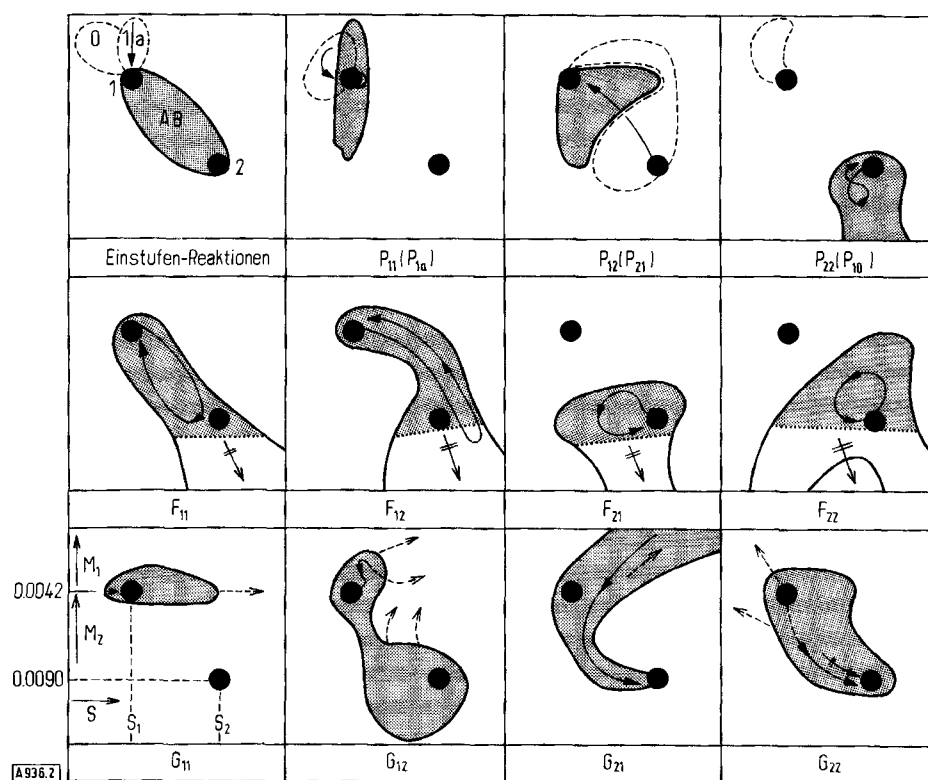
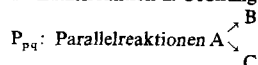


Abb. 2. Mechanistische Analyse von Thermogrammen.

- ↔ Aufspaltung in zwei Signale;
 - Verschwinden von Signalen;
 - Kurven für $k_{\infty 2} = 10^{10.2} \text{ s}^{-1}$;
 - Grenzen der „mechanistischen Gebiete“;
 - dsgl., Mechanismenbezeichnung in Klammern, z. B. (P_{21}).
- Zur Bezeichnung der Mechanismus-Typen aus zwei Reaktionen
 0: Reaktion von formal 0. Ordnung (z. B. katalytisch).
 1: Einzelreaktion 1. Ordnung $A \rightarrow B$
 1a: Autokatalytische Reaktion $A \rightleftharpoons 2B$ (Idealtyp).
 AB: Bimolekulare Reaktion $A + B \rightarrow C$.
 2: Einzelreaktion 2. Ordnung ($[A] = [B]$).



- 1. Index = Ordnung der Reaktion mit kleinerem T_0 ($= 0, 1$ oder 2);
 - 2. Index = Ordnung der Reaktion mit größerem T_0 ($= 0, 1$ oder 2);
- Index a = bimolekulare Kondensation von B mit A;
 Index x (ggf. auch y) 1. oder 2. Ordnung.

F_{pq} : Folgereaktionen $A \rightarrow B \rightarrow C$.

Indices wie oben, 1. Index entspricht aber immer der Startreaktion.

G_{pq} : Gleichgewichtsreaktionen $A \rightleftharpoons B$.

1. Index entspricht immer der Hinreaktion.

U_{pq} : Kinetisch voneinander unabhängige Reaktionen $A \rightarrow C$, $B \rightarrow C$ oder D. Indices wie bei Parallelreaktionen.

Hier sind die Gebiete ähnlich wie bei den Folgereaktionen. Reaktionstypen in Klammern sind nur schwach ausgeprägt.

beteiligt sich die zweite Reaktion immer weniger an dem Gesamtgeschehen; wie zu erwarten, mündet die Kurve bei Parallelreaktionen (= P) schließlich in den Punkt für die entsprechende Einstufen-Startreaktion 1. oder 2. Ordnung ein. Bei Folgereaktionen (= F) geht sie für den anderen Extremfall einer viel schnelleren zweiten Reaktion auch von diesem Punkt aus, um schließlich nach der Aufspaltung des Thermogramms in zwei Signale für das erste Signal wieder dorthin zurückzukehren.

Damit gibt es für ein noch nicht interpretiertes Thermogramm ein klares Kriterium, ob es sich um eine reine Ein-

stufen-Gebiete. Bei Parallelreaktionen (= P) konvergieren hingegen die Punkte gegen das Gebiet der Startreaktion (Tabelle 1).

2. Es wird bei höherer Konzentration gemessen. Dadurch werden Reaktionen 2. Ordnung mehr bevorzugt und ihre Anfangstemperaturen nach unten verschoben. So ergibt sich das in Tabelle 1 gezeigte Konvergenzverhalten der verschiedenen Typen.

Überlagerte Gleichgewichte (= G) sind nur zu diskutieren, wenn das erste Signal ersichtlich in ein zweites übergeht. Hat die Rückreaktion ein viel tieferes T_0 als die Startreak-

Tabelle 1. Asymptotisches Verhalten der mechanistischen Koordinaten der Grundmechanismen bei Erhöhung von Aufheizgeschwindigkeit oder Konzentration (vgl. Abb. 2 und 3).

	End-Typ	Parallelreaktionen					Folgereaktionen				Gleichgewichte				Unabhängige Reaktionen			
		11	12	21	22	1a	11	12	21	22	11	12	21	22	11	12	21	22
Verringerung von $dT/dt = \alpha$	1 2	●	●			●	○	○	○		●	●			○	○	○	
				●	●			○	○	○		○	●	●		○	○	○
Erhöhung der Konzentration	k 1 2	●			●	●	●			●	●			●	●		○	○
			●	●				●	○			+	○			○	○	
								○					●			○	○	

k: keine Änderung.

● Zutreffender Mechanismus;

○ zutreffender Mechanismus, aber Signalaufspaltung;

○ Verhalten des entstandenen zweiten Signals;

+ Verschwinden der Signale.

stufenreaktion handelt oder nicht. Man entnimmt T_0 , S und h dem Thermogramm, berechnet E_0 , korrigiert S und h und trägt das über $\lg k_{\infty}$ berechnete M_1 (oder M_2 , falls $M_1 < 0.004$) als Funktion von S auf. Befindet sich der so gewonnene Punkt in den wegen der Fehlergrenzen etwa ovalen Gebieten für eine Einstufenreaktion 1. oder 2. Ordnung, so wird die beobachtete Reaktion nicht durch Nebenreaktionen merklich gestört. In diesem Fall ist die Anfangs-Aktivierungsenergie E_0 auch mit der aus h und T_0 oder nach anderen Methoden, z. B. Computersimulation, berechneten Brutto-Aktivierungsenergie identisch. Liegt der Punkt jedoch außerhalb der Einstufen-Gebiete, so ist sofort ersichtlich, welche Grundmechanismen infrage kommen und welche nicht.

Auch die Verhältnisse bei verschiedenen Enthalpien der beiden Reaktionen sind durch Rechnungen simulierbar. Kinetisch und qualitativ gesehen wirkt sich aufgrund von Gl. (4) eine Erhöhung der Enthalpie der zweiten Reaktion analog aus wie eine Erniedrigung ihrer Anfangstemperatur T_{02} .

5. Hinweise für die praktische Anwendung

Die hier beschriebene Diagnosemethode ist zwar für jedes Einzelsignal eines Thermogramms anzuwenden, läßt aber wegen der Überlappung der „Gebiete“ (Abb. 2) sehr oft mehrere mechanistische Möglichkeiten offen. Zur weiteren Spezifizierung kommen folgende Kunstgriffe infrage^[4,5]:

1. Es werden Analysen bei geringerer Aufheizgeschwindigkeit durchgeführt. Dadurch wandern bei Folgereaktionen (= F), Gleichgewichten (= G) sowie voneinander unabhängigen Reaktionen (= U) die Punkte im Diagramm zunächst gegen den unteren Rand, dann erfolgt Signalaufspaltung und ein Zurückwandern in die entsprechenden Ein-

stufenreaktion, so können sich die Meßeffekte zum Teil kompensieren. Da ΔH_1 und ΔH_2 von verschiedenen Vorzeichen, aber absolut nahezu gleich sein müssen, treten dann eventuell nur sehr geringe Temperaturdifferenzen auf, die sich aber durch Reaktionstrennung (Verringerung der Aufheizgeschwindigkeit) wieder steigern lassen.

Bei komplizierteren Mechanismen erscheinen meistens mehrere Signale in den Thermogrammen. Die Ergebnisse der soeben geschilderten Einzelsignal-Analyse liefern auch hier für jede isolierte Signalgruppe die Basis für eine Reaktionstrennung nach den erörterten Prinzipien, also eine Aufspaltung in weitere Einzelsignale.

Weitere Hilfsmittel der Reaktionsanalyse sind der Zusatz von Abfangreagentien (Einführung bimolekularer Reaktionen) und der Ersatz eines in die Reaktion eingreifenden Lösungsmittels durch ein inertes (Eliminierung pseudo-unimolekularer Reaktionen).

Nach weitgehender Reaktionstrennung und Festlegung der Einzeltypen läßt sich der gesamte Reaktionsmechanismus aus Parallelschritt- oder Einstufenschritt-Bruchstücken aufbauen.

Da nach der mechanistischen Klärung die thermodynamischen Daten aller Einzelschritte unter Verwendung eines Analogrechners zugänglich sind, wird eine Bestätigung der inzwischen in der Struktur formulierten Zwischenprodukte nunmehr sowohl durch Thermogramme von Modellsubstanzen als auch durch Vergleich der reaktionskinetischen und energetischen Daten möglich.

6. Beispiele

An Systemen, deren Verhalten bekannt ist, wird im folgenden die Anwendung des Analyseverfahrens entsprechend

Tabelle 2. Kinetische und mechanistische Analyse von Thermogrammen.

Nr.	Reaktanden [mol/l]	T ₀	E ₀	S	M ₁ (M ₂)	infrage kommende Typen
1	0.3 (1) (R=H) in CH ₂ Cl ₂	304	30	0.71	39	1 (P ₁₁ F ₁₁)
2	0.3 (1) (R=CH ₃) in CH ₂ Cl ₂	293	28	0.73	40	1 (AB, P ₂₁ F ₁₁)
3	0.1 (3) in CH ₂ Cl ₂	245	17	0.69	40	1
4	0.84 (4) + 0.08 (3) in CH ₂ Cl ₂	202	5	0.61	50	1 P ₁₁ P _{1a}
5	0.037 (5) + 0.1 Ph ₃ P in CH ₂ Cl ₂	194	7.6	0.90	40	1 AB P ₁₂ P ₂₁
6	0.086 (5) in CH ₃ OH	258	19.6	0.68	41	1
7	0.12 (5) in THF	286	22.5	0.64	(13)	AB P _{1a} F ₁₁
8a	0.04 (8) in CH ₃ OH	258	19.5	0.72	45	1 (F _{1a} P _{2a})
8b	1 Anilin + 1 NaNO ₂ + 1 HCl, dann + 7 NaN ₃ (in CH ₃ OH + 20% H ₂ O)	272	24	0.63	40	1
9	1.22 (9) in HOCH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂ OCH ₃	419	26.6	1.13	(92)	2
10	0.05 (2) + 0.05 O ₃ in CClF ₃	125	4.5	1.2	(96)	2 (AB)
11a	1.4 (10) + 0.5 (11) in THF	294	17	0.98	(130)	AB(P ₁₂ F _{1a} F ₂₂ G ₂₁)
11b	0.1 (10) + 0.1 (11) in Toluol	239	13	1.68	51	G ₂₁ F _{1a}
12a	0.1 (2) + 0.025 O ₃	192	9.5	0.74	(120)	AB P ₁₂ F ₁₁ F _{2a} G _{2a}
12b	0.1 (2) + 0.050 O ₃	195	≈ 10	0.75	(72)	P ₂₂ F _{2a} G ₁₂
12c	0.1 (2) + 0.075 O ₃ (in CH ₂ Cl ₂)	196	7.8	0.80	(90)	2 P _{2a} F _{2a} G ₁₂ G _{2a}
12d	0.1 (2) + 0.100 O ₃	200	8.0	0.72	(110)	AB P ₂₁ F _{1a} F ₂₁ G _{2a}
12e	0.1 (2) + 0.125 O ₃	222	11.4	0.65	50	1 (P _{1a} P ₀₁ F _{1a})
12f	0.1 (2) + 0.150 O ₃	223	15.6	0.70	43	1
13	0.85 (13) + 0.034 (3) in CH ₂ Cl ₂	215	11.4	0.51	(70)	P ₁₁ (P ₁₂)
14	0.1 (14) in CH ₃ OH	214	11.2	1.3	48	P ₂₁
15	0.61 (16) + 0.04 (3) in CH ₂ Cl ₂	226	6.7	0.45	90	0 P ₁₀ P _{1a} (P ₁₁)
16	0.04 (17) + 0.1 Ph ₃ P in CH ₂ Cl ₂	183	10.1	2.0	(65)	P ₂₂ F _{1a} F ₂₂ G ₁₂ (G ₂₂)
17	0.05 PhNH ₂ · HCl + 0.05 i-C ₃ H ₇ NO ₂ + 0.05 NaN ₃ in Methanol/H ₂ O (7:1)	α 188 β 220 γ 288	10 10.3 19	1.0 0.88 0.78	80 (83) 46	G ₂₁ P _{1a} F _{1a} 1 (P _{1a} P ₂₁)
18	4.5 (13) + 0.05 CH ₂ N ₂ in Äther	220	8.5	0.64	85	1a P ₀₁ P ₁₁ P _{1a} (F ₁₁)
19	0.14 (19) + 3 H ₂ O in THF	α 267 β 280	70 18.9	1.2 0.8	160 (12)	P ₂₁ F _{1a} (1) AB F ₁₁ F _{2a}

α, β, γ: 1., 2., bzw. 3. Maximum (ab tiefer Temperatur);

T₀: Anfangs-Temperatur [°K];E₀: Anfangs-Aktivierungsenergie [kcal/mol];

S: korrigierter Formindex;

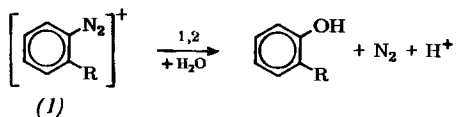
M₁, M₂: Reaktionstypindices [10⁻⁴ kcal/mol · °K].

Typen: siehe Erläuterungen zu Abb. 2.

der Reihung von Tabelle 2 näher erläutert. Die Lage der Beispiele im mechanistischen Diagramm geht aus Abbildung 3 hervor.

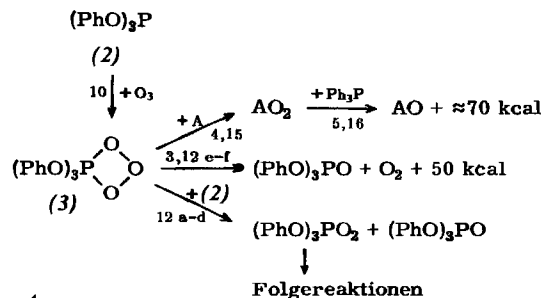
6.1. Reaktionen 1. Ordnung

Eine mehrmals für DTA-Untersuchungen herangezogene Testreaktion ist der Zerfall von Arendiazonium-Salzen unter N₂-Abspaltung in verdünnten Säuren^[2,3,5,14,15] (Beispiel 1 und 2).



Wie Abbildung 3 zeigt, entspricht die Lage der Punkte im M/S-Diagramm im Rahmen der Fehlergrenzen einer nur wenig gestörten Reaktion 1. Ordnung.

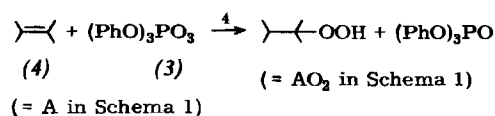
Das aus Ozon und Triphenylphosphit (2) bei -85°C erhältliche instabile Ozonid (3)^[16,17] (Schema 1) ist als Oxidationsreagens bei tiefer Temperatur wirksam^[18,19] und überführt so Olefine in Hydroperoxide, die bisher zum Teil nur durch photosensibilisierte Oxygenierung zugänglich waren^[20-23].



Schema 1.

Sein Zerfall (Beispiel 3) verläuft bei genügend geringen Konzentrationen ausschließlich nach 1. Ordnung.

Bei Zugabe von Tetramethyläthylen (4) in großem Überschuß bei -90°C wirkt dieses als Fänger, und es findet nur die bimolekulare Reaktion 4 unter Hydroperoxid-Bildung statt. Wegen des pseudo-unimolekularen Charakters der Reaktion wird praktisch eine Reaktion 1. Ordnung beobachtet.



Setzt man einer photochemisch oder thermisch dargestellten Verbindung AO₂, z. B. dem Epidioxydihydrofuran

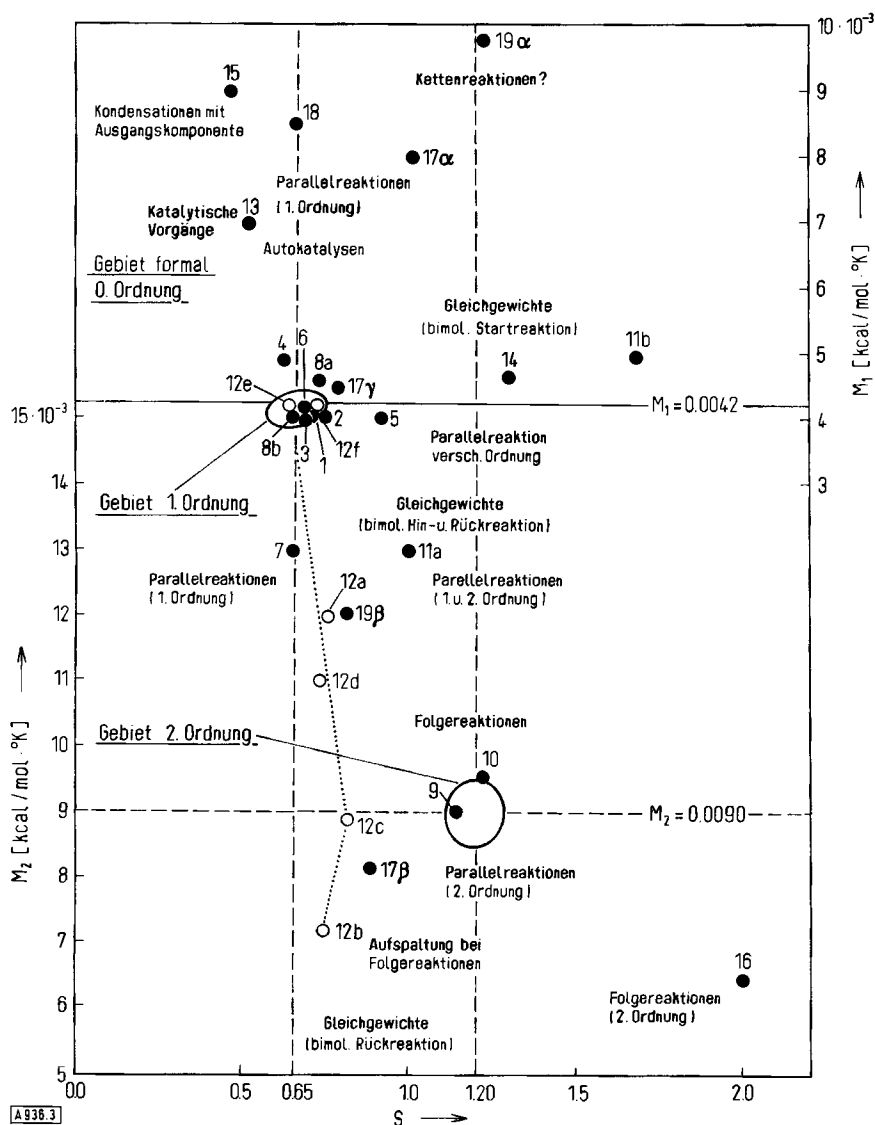
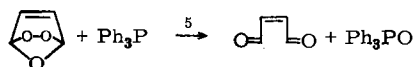


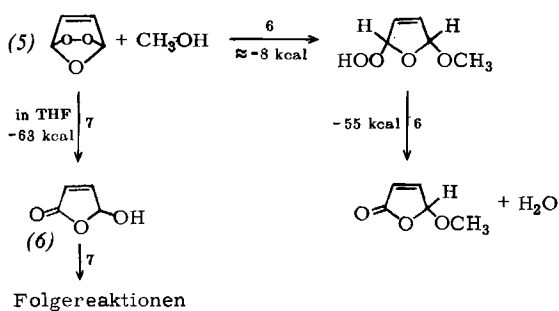
Abb. 3. Lage untersuchter Systeme im mechanistischen Diagramm. Numerierung der Beispiele wie in Tabelle 2 und jeweils an den Reaktionspfeilen. Der erläuternde Text kann nur die Lage typischer Teilgebiete aus Abb. 2 andeuten.

(5) Triphenylphosphan zu, so läßt sich auch die bimolekulare Redoxreaktion^[4,20,24] (vgl. Schema 1) beobachten (Beispiel 5).



(5) (= AO₂) (= AO)

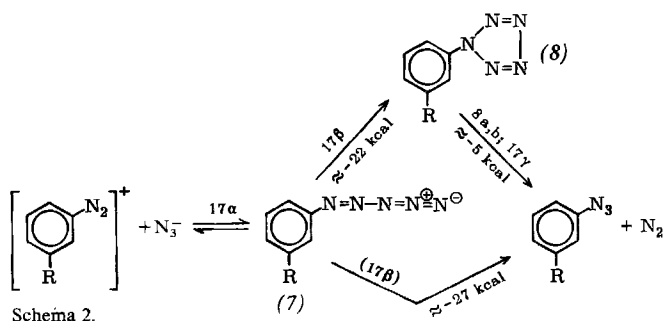
Ein weiteres Beispiel für eine pseudo-unimolekulare Reaktion ist die von einer unmeßbar schnellen Wasserabspaltung



tung gefolgte Anlagerung von Methanol an das ozonidartige Peroxid (5)^[3,4,24] (Beispiele 6).

In Tetrahydrofuran beginnt die Reaktion viel später (Beispiel 7). Wegen des gestörten Verlaufs der Zersetzung ist (6) nicht das einzige Endprodukt; es schließen sich Folgereaktionen, z. B. Bildung von Dimeren, an.

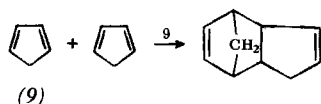
Das aus diazotiertem Aminobenzol und Azid entstehende Pentazol (8)^[25] zeigt nach seiner Isolierung und Lösung in Methanol eine nahezu unimolekular verlaufende Zersetzung (Beispiel 8a; Schema 2).



Verzichtet man auf die Isolierung des Pentazols und untersucht unmittelbar das Reaktionsgemisch (Beispiel 8b), so deutet der reinere Verlauf der Zersetzungsreaktion an, daß das in Beispiel 8a verwendete *p*-Äthoxyphenyl-pentazol sich bei der Isolierung offenbar zum Teil umgelagert hatte.

6.2. Reaktionen 2. Ordnung und bimolekulare Reaktionen (Typ AB) mit nicht-äquimolekularem Verhältnis der Partner

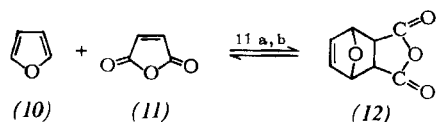
Die Dimerisierung von Cyclopentadien (9)^[26,27] kann thermisch in Lösung verfolgt werden (Beispiel 9).



Sie wird unter diesen Bedingungen offenbar nicht durch Weiterkondensation oder Rückspaltung gestört.

Die Bildung des bereits erwähnten Triphenylphosphit-ozonids (3) (Schema 1) läßt sich in Lösungsmitteln, die Untersuchungstemperaturen unterhalb -120°C zulassen, direkt beobachten. Bei äquimolekularem Verhältnis der Reaktionspartner verläuft sie praktisch nach 2. Ordnung (Beispiel 10).

Bei bimolekularen Reaktionen kann der Einfluß des Molverhältnisses durch Störungen so stark verzerrt werden, daß der resultierende M/S-Punkt nicht mehr im AB-Gebiet der Abbildung 2 liegt (Beispiel 11a, b).



Die Bildung des Diels-Alder-Adduktes (12)^[28,29] ist reversibel, so daß in verdünnter Lösung bei äquimolarem Verhältnis der Partner die Rückreaktion bereits das erste Reaktionssignal beeinflußt.

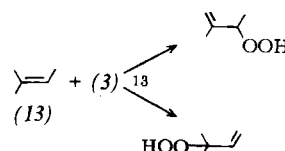
Der Einfluß der Molverhältnisse der Komponenten auf den Reaktionstyp läßt sich gut am System Triphenylphosphit/Ozon untersuchen (Beispiele 12a-f, vgl. Schema 1). Bei starkem O_3 -Unterschuß (12a) ist dem Zerfall des Ozonids (3) zunächst dessen bimolekular verlaufende Reaktion mit überschüssigem Phosphit (2) vorgelagert (vgl. Beispiel 4, Schema 1), die aber über weitere Folgeschritte – Dimerisierung des gebildeten $(\text{PhO})_3\text{PO}_2$ und Disproportionierung – letztlich wiederum (3) liefert, so daß ein zweites und drittes Signal auftritt. Die Aktivierungsenergie dieser Abfangreaktion beträgt nur ca. 5.5 kcal/mol. Bei steigendem O_3 -Zusatz (Beispiele 12b, c) nähert sich der „mechanistische Punkt“ in Abbildung 3 dem Gebiet 2. Ordnung. Wegen der Verarmung an (2) durch die Abfangreaktion verschiebt sich jedoch deren Beginn zu immer höheren Temperaturen (Beispiel 12d), so daß das erste Maximum bis in den Bereich der unimolekularen Zersetzungsreaktion (Beispiel 3) wandert. Liegt Ozon schließlich im Überschuß vor (Beispiele 12e, f), so diktiert diese Reaktion allein das Geschehen, und das Gebiet 1. Ordnung wird erreicht. Ent-

sprechend steigt die Anfangs-Aktivierungsenergie von ca. 8 bis auf 15.6 kcal/mol, d. h. auf etwa den Wert für die Zersetzungsreaktion an (Beispiel 3).

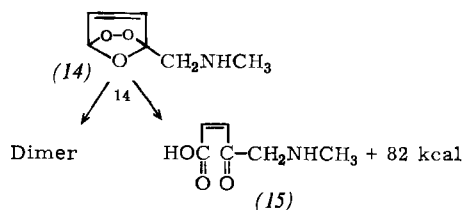
Die folgenden Beispiele komplexer Reaktionstypen berühren alle Teilgebiete von Abbildung 3.

6.3. Komplexe Reaktionen

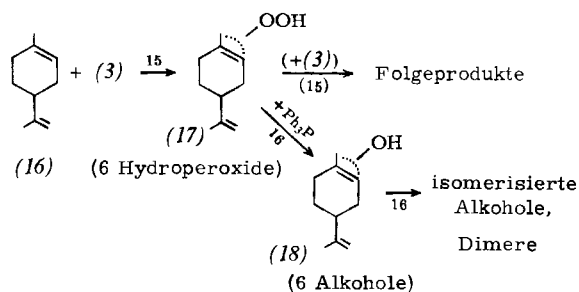
Zwei Parallelreaktionen 1. Ordnung ergeben nur ein Signal. Die Anfangs-Aktivierungsenergie E_0 stimmt mit Aktivierungsenergien in anderen Teilen der Kurve nicht überein. Die Halbwertsbreite h nimmt abnorme Werte an, während der Formfaktor S nur wenig vom Wert für die 1. Ordnung abweicht. Dies zeigt das auch präparativ untersuchte^[30,31] Beispiel 13.



Parallelreaktionen 1. und 2. Ordnung. Die Zersetzung des ozonidartigen Peroxids (14) des *N*-Methylfurfurylamins (Beispiel 14) ergibt (*N*-Methyl)glycyl-acrylsäure (15)^[4,32]. Im hier gewählten Konzentrationsbereich wird jedoch die direkte Bildung eines isolierbaren Dimers beobachtet.



Mehr als zwei Parallelreaktionen 1. Ordnung. Die parallele Bildung von bis zu sechs Hydroperoxiden (17) durch thermische Oxidation des d-Limonens (16)^[20,31,33,34], die zum Teil isomerisieren, ist ein Testfall für die Ausweitung des vorhergehenden Beispiels auf mehr als zwei Prozesse. Aufgrund des großen Überschusses an (16) (Beispiel 15) sind mehrere Parallelreaktionen 1. Ordnung zu erwarten. Der mechanistische Punkt erscheint aber im oberen Grenzbereich des P_{11} -Gebiets, der mehr für Kondensationsreaktionen mit dem Edukt oder für autokatalytische Prozesse typisch ist. Kondensative Folgeschritte sind in diesem Beispiel nicht auszuschließen.



Sechs Parallelreaktionen vom Typ AB mit Folgereaktionen. Die im Beispiel 15 gebildeten Hydroperoxide (17) lassen

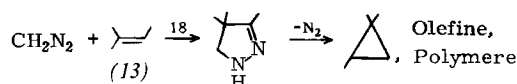
sich durch Triphenylphosphan reduzieren (Beispiel 16). Eine Verschiebung aus dem P_{12}/AB -Bereich in das Gebiet tiefer M -, aber hoher S -Werte (Abb. 3) bestätigt, daß die Reduktionsprodukte isomerisieren oder dimerisieren.

Gleichgewicht, dann Parallel- und Folgereaktion. Die Entstehung und der Zerfall von Pentazolen (8) (Schema 2) läßt sich unmittelbar in Lösung beobachten. Bei genügend tiefer Starttemperatur ($\approx 190^\circ K$) zeigen die Thermogramme diazotierter Anilinsalz-Lösungen in Methanol/Wasser nach Zusatz von überschüssigem NaN_3 drei Maxima, die offenbar der Bildung des linearen Diazoazids (7) (Beispiel 17 α), dessen „Einrollen“ zum Pentazol (8) (17 β) und dessen Zerfall (17 $\gamma = 8a, b$) zuzuordnen sind.

Die mechanistische Analyse zeigt, daß erstens die Bildung von (7) wahrscheinlich eine Gleichgewichtsreaktion ist und zweitens mit dem zum Pentazol (8) führenden Schritt eine Reaktion 1. oder 2. Ordnung konkurriert (die direkt zum Phenylazid führt^[25]), so daß die Ausbeuten an (8) nicht annähernd dem Einsatz entsprechen. Dies läßt sich auch durch Messung der Wärmetönung im dritten Schritt quantitativ untersuchen.

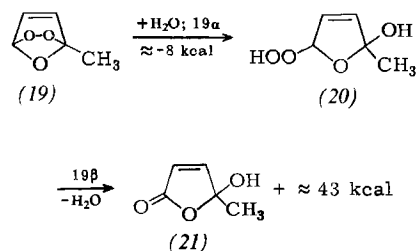
6.4. Auftreten radikalischer Schritte und Kettenreaktionen

Beispiel 18, die Addition von Diazomethan an das Olefin (13) und der sich anschließende Zerfall des gebildeten Pyrazolins^[35,36], führt in den Grenzbereich radikalischer Prozesse.



Damit erhebt sich die noch unbeantwortete Frage, wieweit die bisher angestellten Betrachtungen auf radikalische Mechanismen übertragbar sind. Die Typbestimmung führt im Beispiel 18 zu kondensativen Mechanismen, während man wegen des Olefin-Überschusses eher reine Folgereaktionen erwarten sollte. Es ist aber nur ein Signal vorhanden.

Ein weiteres Beispiel wirft eine ähnliche Problematik auf. Die in vielen Fällen auch präparativ bewiesene Additionsreaktion von Methanol an die ozonidähnlichen, instabilen Epidioxydihydrofurane^[4,37] (vgl. Beispiel 6) läßt sich nicht direkt auf Wasser übertragen. Im Beispiel des Ozonids (19) (und auch für (5)) führt kein einfacher bimolekularer Schritt zu Verbindung (20), sondern eine komplizierte Folge, die offenbar Kettencharakter hat (Beispiel 19):



Während sich das zweite Maximum normal verhält, steigt das erste so steil an, daß die einfache Auswertung über die

Anfangs-Aktivierungsenergie eine unrealistisch hohe Aktionskonstante ergibt. Die Voraussetzung, daß zu Beginn eine einzige Reaktion das Geschehen kinetisch bestimmen muß, ist offenbar nicht mehr erfüllt; vielmehr liegt bereits bei der ersten merklichen Abweichung von der Nulllinie eine Reaktions-Rückwirkung vor, die nach den Methoden der Polymerisationskinetik zu betrachten ist^[38].

Allgemein hat sich gezeigt, daß anomal hohe $k_{\infty 0}$ -Werte (über $10^{16} s^{-1}$) immer durch Kettenreaktionen oder physikalische Störungen, z. B. Substanzabscheidungen, verursacht werden. Eine Ausdehnung des hier geschilderten Modells auf Kettenreaktions-Mechanismen erscheint denkbar.

7. Ausblick

Vor zwei Jahren wurde in dieser Zeitschrift über die Möglichkeiten berichtet, die sich durch Tieftemperatur-DTA, insbesondere in der Photochemie, für den Nachweis und die Untersuchung instabiler Zwischenprodukte bieten^[4]. Zu diesem Aspekt kommt ein weiterer: Diese Methode liefert für alle reagierenden Systeme eine Vielfalt von Parametern, deren volle Bedeutung durch eine mathematische Analyse erkannt werden kann. In Verbindung mit dem Einsatz hybrider Analogsimulatoren besitzt sie ideale Voraussetzungen für eine vollständige Reaktionsanalyse auch noch unbekannt reagierender Systeme.

Das hier vorgestellte Zwei-Reaktionen-Modell führt zu einem universell brauchbaren Auswerteverfahren, das sich besonders zum Aufsuchen neuer Synthesewege und zu ihrer Optimierung eignen sollte. Auch bei komplizierten Prozessen ergibt bereits eine Analyse Hinweise für die Bedingungen, unter denen durch weitere Versuche die thermodynamischen Daten der Einzelprozesse zugänglich werden. Die gegenwärtige stürmische Entwicklung der elektronischen Meßverfahren und der Computertechnik läßt voraussehen, wohin dieser Weg schließlich führen kann: Zum vollautomatischen Reaktionsanalysator, der nach Rückkopplung zwischen Computerergebnissen, Probevorbereitung und Neu-Programmierung der Messung für jede eingegebene Probe das vorliegende Reaktionsschema mit den Daten aller Teilschritte ausdrückt. Dem Chemiker bliebe dann vorerst noch die Aufgabe, die passenden Strukturformeln für Zwischen- und Endprodukte einzusetzen und zu prüfen, ob und wieweit seine Synthese-Vorstellung realisierbar ist.

Den Direktoren des Instituts, Prof. Dr. D. Schulte-Frohlinde und Prof. Dr. O. E. Polansky, danke ich für die Unterstützung der Untersuchungen, Dr. G. von Büнау, Dr. C. von Sonntag und Dr. G. Koltzenburg für wertvolle Diskussionen. M. Barthels, R. Frings, G. Lindner, H. Queck, H. Siepmann und B. Stilkerieg halfen bei technischen und präparativen Vorarbeiten und den DTA-Messungen, Dr. H. Hermann und K. Sandmann bei den Analogrechnerstudien. Auch ihnen gilt mein Dank.

Eingegangen am 22. Juni 1972 [A 936]

[1] D. Schultze: Differentialthermoanalyse. Verlag Chemie, Weinheim 1969.

[2] H. J. Borchardt u. F. Daniels, J. Amer. Chem. Soc. 79, 41 (1957).

- [3] E. Koch, Chem.-Ing.-Tech. 37, 1004 (1965).
 [4] E. Koch, Angew. Chem. 82, 306 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, 288 (1970).
 [5] E. Koch, Chem.-Ing.-Techn. 44, 111 (1972).
 [6] C. H. Horte u. J. Wiegmann, Ber. Deut. Ges. Geol. Wiss. B 11 (2), 239 (1966).
 [7] H. G. McAdie, Anal. Chem. 39, 543 (1967).
 [8] Siehe [1], S. 94ff.
 [9] H. E. Kissinger, J. Res. Nat. Bur. Stand. 57, 217 (1956); Chem. Abstr. 51, 3258 (1957).
 [10] H. E. Kissinger, Anal. Chem. 29, 1702 (1957).
 [11] H. Jüntgen u. K. H. van Heek, Fortschr. Chem. Forsch. 13, 601 (1970).
 [12] R. L. Reed, L. Weher u. B. S. Gottfried, Ind. Eng. Chem. Fundam. 4, 38 (1965).
 [13] Siehe [1], S. 88f.
 [14] L. Crossley, R. H. Kienle u. C. H. Benbrook, J. Amer. Chem. Soc. 62, 1400 (1940).
 [15] H. Blume u. D. Schulte-Frohlinde, Z. Phys. Chem. (Frankfurt/Main) 59, 299 (1968).
 [16] Q. E. Thompson, J. Amer. Chem. Soc. 83, 845 (1961).
 [17] R. W. Murray u. M. L. Kaplan, J. Amer. Chem. Soc. 91, 5358 (1969).
 [18] P. D. Bartlett u. G. D. Mendenhall, J. Amer. Chem. Soc. 92, 210 (1970).
 [19] E. Koch, Tetrahedron 26, 3503 (1970).
 [20] E. Koch, K. Gollnick u. G. Schade, unveröffentlicht.
 [21] G. O. Schenck, Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 56, 855 (1952).
 [22] K. Gollnick, Advan. Photochem. 6, 78 (1968).
 [23] E. Koch, Tetrahedron 24, 6295 (1968).
 [24] E. Koch u. G. O. Schenck, Chem. Ber. 99, 1984 (1966).
 [25] R. Huisgen u. I. Ugi, Chem. Ber. 90, 2914 (1957).
 [26] B. S. Khambata u. A. Wassermann, Nature 137, 496 (1936).
 [27] E. J. Barrett, H. W. Hoyer u. A. U. Santoro, Tetrahedron Lett. 5, 603 (1968).
 [28] O. Diels u. K. Alder, Chem. Ber. 62, 554 (1929).
 [29] J. Sauer, Angew. Chem. 78, 233 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 211 (1966).
 [30] K.-H. Schulte-Elte, Dissertation, Universität Göttingen 1961.
 [31] K. Gollnick, T. Franken, G. Schade u. G. Dörrhöfer, Ann. N. Y. Acad. Sci. 171, 89 (1970).
 [32] E. Koch, unveröffentlicht.
 [33] K. Gollnick u. G. O. Schenck, Pure Appl. Chem. 9, 507 (1964).
 [34] G. O. Schenck, O. A. Neumüller, G. Ohloff u. S. Schröter, Liebigs Ann. Chem. 687, 26 (1965).
 [35] O. E. Polansky u. P. Schuster in H. Hartmann: Chemische Elementarprozesse. Springer Verlag, Berlin 1968, S. 309.
 [36] R. Huisgen, J. Org. Chem. 33, 2291 (1968).
 [37] C. S. Foote, M. T. Wuesthoff, S. Wexler, F. G. Burstain, R. Denny, G. O. Schenck u. K.-H. Schulte-Elte, Tetrahedron 23, 2583 (1967).
 [38] I. Szabó, G. Luft u. R. Steiner, Chem.-Ing.-Tech. 41, 1007 (1969).

Eisen-Schwefel-Proteine: Strukturchemie ihrer Chromophore und verwandter Systeme

Von Ronald Mason und J. A. Zubieta^[*]

Intensive Untersuchungen an Eisen-Schwefel-Proteinen wurden erst vor etwa einem Jahrzehnt begonnen, doch haben sich seither auf diesem Gebiet viele biologische und physikalisch-chemische Einzelerkenntnisse angesammelt, die auch in Übersichtsarbeiten zusammengestellt worden sind^[1-5]. Als Ergebnis der Röntgen-Strukturanalysen von Rubredoxin^[6], Ferredoxin (*Peptococcus aerogenes*)^[7] und des Eisen-Proteins aus *Chromatium vinosum* mit hohem Normalpotential (*high potential iron protein*, HIP^[8]) kann man jetzt eine Übersicht über Natur und Funktion der anorganischen Chromophore in diesen Proteinen geben, diese Befunde mit „Modell“-Systemen von wechselnder Relevanz in Beziehung setzen sowie Redoxprozesse in biologischen Systemen besonders im Hinblick darauf erläutern, was man allosterische Effekte auf die Elektronenübertragung in Metallenzymen nennen könnte.

1. Übersicht über Eisen-Schwefel-Proteine und ihre Eigenschaften

Die hier zu diskutierenden Proteine unterscheiden sich von anderen eisenhaltigen Proteinen^[9] darin, daß das Metall nicht an die komplizierten organischen Liganden gebunden ist, die man z. B. in Häm-Proteinen^[10] und Siderochromen^[11] findet. In Rubredoxin ist das einzige Eisenatom mit vier Cystein-Schwefelatomen koordiniert; die

Ferredoxine aus Pflanzen und Bakterien enthalten Eisenatome, die von Cystein-Schwefel und „anorganischem“ Sulfid (labilem Schwefel, in diesem Fortschrittsbericht oft mit S* abgekürzt) umgeben sind.

Die biologische Rolle des Rubredoxins ist noch nicht völlig geklärt; die der Ferredoxine besteht in der Elektronenübertragung bei so unterschiedlichen Prozessen wie Stickstoff-Fixierung, Photosynthese, Hydroxylierung von Steroiden^[12], Reduktion von Sulfid durch Wasserstoff^[13] und Reduktion von NADP durch Formiat in *Sarcina ventriculi*^[14]. Im weiteren Sinne sind Eisen-Schwefel-Proteine an der Pyruvat-Reduktion^[15] und an der Wirkung der Succinat-Dehydrogenase aus Herzmuskelpartikeln^[16] beteiligt (siehe Tabelle 1).

[*] Prof. Dr. R. Mason und Dr. J. A. Zubieta ^[**]
 School of Molecular Sciences
 University of Sussex
 Falmer, Brighton BN1 9QJ

[**] NIH Postdoctoral Fellow.