

elektrode in demselben Elektrolyten) bis zu einem vorgegebenen Wert (ca. 1300 mV) und anschließend einer stetig fallenden Spannung ausgesetzt. Der dabei fließende anodische oder kathodische Strom wird als Funktion<sup>7</sup> der Bezugsspannung registriert (Abb. 2).

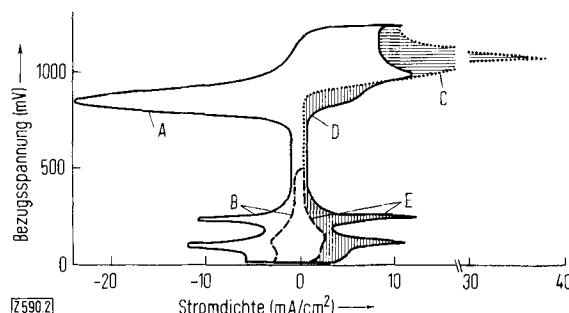


Abb. 2. Periodische Stromspannungskurven einer Platinelktrode mit und ohne Selenadsorbat und potentiodynamische Kurve der Oxidation des Selenadsorbats.

— ohne Se-Adsorbat; - - - mit Se-Adsorbat; . . . . Oxidation des Se-Adsorbats.  
 Elektrolyt: 3 N  $H_2SO_4$ ; 90 °C. Bezugsspannungsänderung 40 mV/min.  
 Die Schraffur bedeutet: Differenz der Ladungsmengen

Die Schraffur bedeutet: Direktan der Ladungsmengen.  
 A: kathodische Reduktion des O-Adsorbats; B: kathodische Reduktion (Entladung) von  $H^+$ -Ionen unter Bildung des H-Adsorbats;  
 C: anodische Oxidation des Se-Adsorbats; D: anodische Oxidation des Wassers unter Bildung des O-Adsorbats; E: anodische Oxidation des

Auf der Platinoberfläche befindet sich in vielen sauren und alkalischen Elektrolyten bei 0 mV ein monatomares Wasserstoffsorbat, das sich reversibel erzeugen und entfernen lässt. Bei ca. 1300 mV befindet sich auf der Platinoberfläche ein monatomares Sauerstoffsorbat. Die  $O_{ad}$ -Bildung beginnt in Säure bei 800 mV durch Übertritt von Elektronen aus adsorbierten Wassermolekülen und in Lauge bei 550 mV durch Übertritt von Elektronen aus adsorbierten Hydroxid-Ionen. Die Reduktion des Sauerstoffsorbats tritt bei niedrigerer Bezugsspannung ein als die Bildung des Adsorbats.

Schwefel- oder Selenatome können an der Platinoberfläche bis zu monatomarer Bedeckung adsorbiert werden. Die vom Schwefel oder Selen bedeckten Oberflächen-Platinatome sind für die Wasserstoffsorption blockiert. Der Bedeckungsgrad lässt sich durch Vergleich der Elektrizitätsmengen (Fläche der Kurven von 0 bis 500 mV) ermitteln, die zum Abscheiden oder Entfernen der  $H_{ad}$ -Schicht mit und ohne  $S_{ad}$ -bzw.  $Se_{ad}$ -Schicht benötigt werden (Abb. 2). Die Adsorption des Schwefels kann erreicht werden durch Einbringen der Elektrode in Schwefeldampf, Schwefellösung, Schwefelkohlenstoff, Schwefelwasserstoffgas oder Natriumsulfidlösung sowie durch kathodische Reduktion von Schwefelsäure, schwefliger Säure oder Sulfatlösung. Selen kann aus einer Lösung in konzentrierter Schwefelsäure adsorbiert werden, indem man diese geringfügig verdünnt. Entsprechend gelingt die Adsorption anderer Elemente.

Die Adsorbatschichten lassen sich anodisch oxidieren (Abb. 2). Zur vollständigen Oxidation des Schwefels muß man die Elektrode etwa eine Stunde (bei Selen mehrere Stunden) bei einer Bezugsspannung oberhalb 1200 mV belassen. Die benötigte Elektrizitätsmenge ist etwa viermal so groß wie die, welche zur Oxidation der bei der Adsorption des Schwefels oder Selens verdrängten  $H_{ad}$ -Menge benötigt wird. Daraus folgern wir, daß je Oberflächen-Platinatom ein Schwefel- oder Selenatom adsorbiert ist, das mit vier Oxidationsäquivalenten zu  $SO_2$  bzw.  $SeO_2$  oxidiert wird. In Säure ist das Schwefeladsorbat bei 70 °C bis zu einer Bezugsspannung von etwa 650 mV beständig<sup>[2]</sup>. Dieser Wert liegt 200 mV über der Standard-Bezugsspannung der Oxidation (Normalpotential) von Schwefel in Säure. In Kaliumhydroxid-Lösung beginnt die Oxidation bei ca. 450 mV (Thermodynamisch ist Schwefel in Lauge überhaupt nicht beständig!). Selen wird in Schwefelsäure erst ab ca. 900 mV oxidiert (Abb. 2); die

Standard-Bezugsspannung beträgt 740 mV. Verschiedene Bedeckungsgrade erzielt man am einfachsten durch partielle Oxidation einer vollständigen Schicht.

Neben vielen Vergiftungerscheinungen durch die beschriebenen Adsorbate ist kürzlich auch die Beschleunigung<sup>[2]</sup> von Reaktionen beobachtet worden: Zersetzung von Ameisensäure, Reformierung von Kohlenmonoxid sowie deren anodische Oxidation.

Eingegangen am 3. April und 24. Juli 1967 [Z 590]

[\*] Dr. H. Binder, Ing. A. Köhling und Dr. G. Sandstede  
Battelle-Institut e.V.  
6 Frankfurt/Main, Postfach 1337.

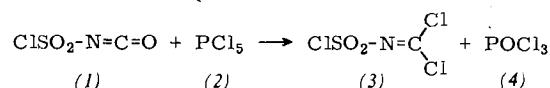
[1] H. Binder, A. Köhling u. G. Sandstede, Advanced Energy Conversion 6, 135 (1966).

[2] H. Binder, A. Köhling u. G. Sandstede, Advanced Energy Conversion (im Druck); Nature (London) 214, 268 (1967); Angew. Chem. 79, 477 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 471 (1967).

## Darstellung von *N*-Dichlormethylen-sulfonyl-chloridamid und *N*-Dichlormethylen-sulfonylfluoridamid [1]

Von *H. W. Roesky* und *U. Biermann* [\*]

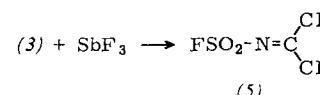
Sulfonylchloridisocyanat (1)<sup>[2]</sup> reagiert mit Phosphor-pentachlorid (2) zu *N*-Dichlormethylen-sulfonylchloridamid (3).



Man erhitzt 0,1 mol (1) und 0,1 mol (2) in einem dickwandigen geschlossenen Glasrohr 1,5 Std. auf 210 °C. Die Rohre können bei Raumtemperatur ohne Kühlung geöffnet werden. (1) und (4) werden unter Normaldruck abdestilliert, während (3) im Wasserstrahlvakuum destilliert,  $K_p = 71-72$  °C/15–16 Torr, 32–33 °C/0,2 Torr. Ausbeute: 10 %. (3) ist zunächst mit  $(\text{CNCI})_3$  verunreinigt und lässt sich nur durch mehrmalige Destillationen rein gewinnen.

Das Massenspektrum von (3) enthält neben dem Molekülion bei  $m/e = 195$  die folgenden Bruchstücke:  $\text{SO}_2\text{NCCl}_2$  (160),  $\text{SO}_2\text{Cl}$  (99),  $\text{NCCl}_2$  (96),  $\text{SO}_2$  (64),  $\text{NCCl}$  (61),  $\text{SO}$  (48),  $\text{CCl}_2$  (47). Das IR-Spektrum (kapillarer Film) zeigt im  $\text{NaCl}$ - und  $\text{KBr}$ -Bereich Absorbtionen bei  $1608, 1570, 1402, 1180, 940, 790, 627, 593, 550, 530 \text{ cm}^{-1}$ . Sie werden versuchsweise folgenden Schwingungen zugeordnet:  $\nu(\text{C}=\text{N})$  1608 und 1570 (infolge von Fermi-Aufspaltung),  $\nu_{\text{as}}(\text{SO})$  1402,  $\nu_{\text{s}}(\text{SO})$  1180,  $\nu_{\text{as}}(\text{CCl})$  940,  $\nu_{\text{s}}(\text{CCl})$  790,  $\nu(\text{S}-\text{N})$  627,  $\nu(\text{S}-\text{Cl})$  593 und Deformationsschwingungen.

Mit Antimontrifluorid reagiert (3) zum *N*-Dichlormethylen-sulfonylfluoridamid (5).



Man erhitzt 0,3 mol (3) mit überschüssigem  $\text{SbF}_3$  ( $\text{SbCl}_5$  als Katalysator) 2 Std. auf 60 °C und 2 Std. auf 85 °C. Anschließend destilliert man im Ölpumpenvakuum. (5) sammelt sich in einer Kältefalle (flüssiger Stickstoff) und wird erneut fraktioniert. Rohausbeute: 0,2 mol, Reinausbeute ( $K_p = 114$  bis 115 °C) 0,05 mol. Die Verbindung (5) kann auch aus Sulfonylfluoridisocyanat und Phosphorpentachlorid im geschlossenen Rohr mit 5 % Ausbeute hergestellt werden.

Das IR-Spektrum von (5) zeigt folgende Absorptionsen: 1615, 1440, 1220, 950, 850, 798, 628, 570, 500  $\text{cm}^{-1}$ . Sie werden versuchsweise folgenden Schwingungen zugeordnet:  $\nu(\text{C}=\text{N})$  1615,  $\nu_{\text{as}}(\text{SO})$  1440,  $\nu_{\text{s}}(\text{SO})$  1220,  $\nu_{\text{as}}(\text{C}-\text{Cl})$  950,  $\nu(\text{SF})$  850,  $\nu_{\text{s}}(\text{C}-\text{Cl})$  798,  $\nu(\text{SN})$  628 und Deformationsschwingungen.

Das  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum enthält ein Signal bei  $\delta = -54,2$  ppm gegen  $\text{CCl}_3\text{F}$  als äußeren Standard. Das Massenspektrum zeigt neben dem Molekülion bei  $m/e = 179$  die Bruchstücke  $\text{FSO}_2\text{NCCl}$  (144),  $\text{SO}_2\text{F}$  (83),  $\text{SF}$  (51),  $\text{SO}$  (48).

Eingegangen am 26. Juli 1967 [Z 585]

[\*] Dr. H. W. Roesky und Dipl.-Chem. U. Biermann  
Anorganisch-Chemisches Institut der Universität  
34 Göttingen, Hospitalstraße 8/9

[1] V. Mitteilung über Schwefel-Stickstoff-Verbindungen. – IV. Mitteilung: *H. W. Roesky*, Angew. Chem. 79, 724 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 711 (1967).

[2] Den Farbwerken Hoechst danken wir für Sulfonylchlorid-isocyanat.

## Adsorption von $\text{N}_2$ an Eisen

Von R. Brill, E.-L. Richter und E. Ruch [\*]

Im Zusammenhang mit Untersuchungen zur  $\text{NH}_3$ -Synthese mit Eisen-Katalysatoren wurde die Adsorption von Stickstoff an Eisenspitzen mit dem Feldelektronenmikroskop untersucht. Abbildung 1a zeigt eine saubere Spitze, wie sie durch Feldverdampfung der Oberflächenatome in Gegenwart von Wasserstoff erhalten wird. Der die Spitze bildende Ein-Kristall ist so orientiert, daß die Längsachse der Spitze senkrecht auf 110 steht. Abbildung 1b zeigt die Veränderung der Spitze durch physikalische Adsorption von  $\text{N}_2$  bei  $76^\circ\text{K}$ . Abbildung 1c wurde erhalten, nachdem die Spitze mit dem physikalisch adsorbierten  $\text{N}_2$  im feldlosen Zustand etwa 3 sec auf ca.  $400^\circ\text{C}$  erhitzt worden war. Man sieht, daß die wesentliche Änderung gegenüber Abb. 1a und b im Hervertreten der 111-Flächen als schwarze Flecken besteht. Hier ist also die Elektronenaustrittsarbeit wesentlich erhöht. Ferner sind die 111-Flächen ungewöhnlich groß. (Veränderungen sind auch an den 100-Polen und in einer kreisförmigen Zone um diese herum zu sehen. Diese kreisförmige Zone besteht wahrscheinlich aus einer Reihe von Treppenstufen.)

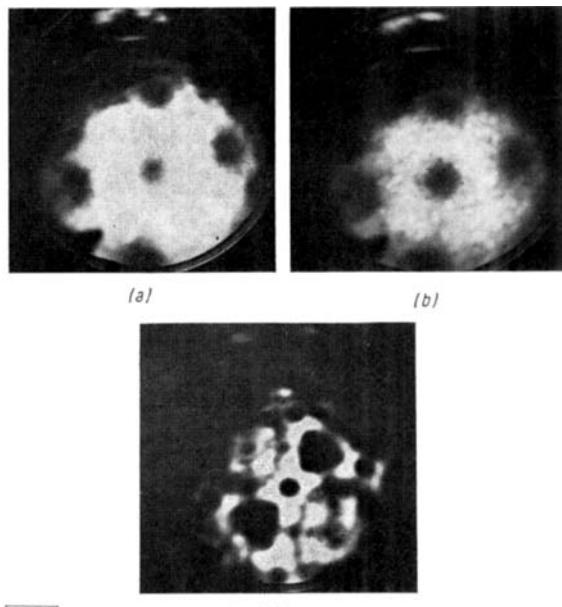


Abb. 1. Feldelektronenmikroskopische Aufnahmen (a) einer sauberen Eisenspitze (die Längsachse der Spitze steht senkrecht auf der Fläche 110), (b) der gleichen Spitze nach Adsorption von  $\text{N}_2$  bei  $76^\circ\text{K}$ , (c) nach Adsorption von  $\text{N}_2$  und ca. 3 sec Erhitzen auf ca.  $400^\circ\text{C}$ .

Aus diesen Ergebnissen können folgende Schlüsse gezogen werden:

1.  $\text{N}_2$  ist vorzugsweise an der 111-Fläche des Eisens chemisorbiert.
2. Die Elektronenaustrittsarbeit wird durch die Adsorption von  $\text{N}_2$  erhöht.

3. Durch Adsorption von  $\text{N}_2$  wird die Oberflächenenergie von 111 vermindert. Als Folge davon wächst diese Nicht-Gleichgewichtsfläche.

Diese Folgerungen können aus einem theoretischen Modell<sup>[11]</sup> verstanden werden, das die Eigenschaften eines möglichen Bindungspartners für das Stickstoffmolekül beschreibt. Danach sollte der Partner die Fähigkeit besitzen, die vier  $\pi$ -Elektronen des  $\text{N}_2$ -Moleküls aufzunehmen, ohne deren Bindungsfunktion zwischen den Stickstoff-Atomen entscheidend zu beeinträchtigen. Er sollte also leere Elektronenbahnenfunktionen niedriger Energie besitzen, die bezüglich einer mindestens dreizähligen Achse das Transformationsverhalten  $e^{i\varphi}$  und  $e^{-i\varphi}$  zeigen und mit den Bahnfunktionen der vier  $\pi$ -Elektronen eines entlang dieser Achse orientierten  $\text{N}_2$ -Moleküls ausreichend überlappen, ohne daß wesentliche Abstoßung mit den übrigen Elektronen des Stickstoffs die Bindung in Frage stellt.

Im Falle des Eisens, dessen Atome im Kristall von acht nächsten Nachbarn auf den Ecken eines umschriebenen Würfels umgeben sind, bietet sich die 111-Ebene als aktive Oberfläche für eine Bindung des Stickstoff-Moleküls mit der Achse senkrecht zu dieser Ebene an. Da die Eisen-Atome der 111-Fläche auf den Gitterpunkten eines hexagonalen zweidimensionalen Flächengitters sitzen, deren Abstand das  $2\sqrt{2/3}$ -fache des Abstandes nächster Nachbarn im Kristall beträgt, umranden die Eisen-Atome der Oberfläche Vertiefungen in dieser Oberfläche von trigonaler Symmetrie. Es darf angenommen werden, daß die Oberflächen-Atome unbesetzte Atombahnfunktionen zur Verfügung stellen, die zur Konstruktion von Bahnfunktionen mit  $\pi$ -Charakter bezüglich der trigonalen Lochachsen gemäß den obigen Forderungen benutzt werden können. Auf diese Weise kann eine Adsorption von Stickstoff-Molekülen an den Vertiefungen in der 111-Oberfläche erklärt werden. Da die angenommene Bindung die  $\text{N}_2$ - $\pi$ -Bindungen des Stickstoff-Moleküls schwächt, könnte hierin der einleitende Schritt für die Katalyse der  $\text{NH}_3$ -Synthese bestehen.

Eingegangen am 27. Juli 1967 [Z 586]

[\*] Prof. Dr. R. Brill und E.-L. Richter  
Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft  
1 Berlin 33 (Dahlem), Faradayweg 4–6  
Prof. Dr. E. Ruch  
Institut für Quantenchemie der Freien Universität  
1 Berlin, Holbeinstr. 48

[1] E. Ruch: Zehn Jahre Fonds d. Chem. Industrie. Verlag: Verband der Chemischen Industrie e. V., Fond der Chemischen Industrie, Düsseldorf 1960, S. 163.

## Gewinnung von Porphobilinogen aus $\delta$ -Aminolaevulinsäure mit *Propionibacterium shermanii*

Von G. Bezzold, G. Müller und O. Müller [\*]

Porphobilinogen (1) ist präparativ nur schwer zugänglich<sup>[1]</sup>. Es kann aus dem Harn von Patienten, die an akuter Porphyrie erkrankt sind, oder aus Urin von Kaninchen, denen Sedormid oder andere Porphyrie induzierende Verbindungen verabreicht worden sind, isoliert werden<sup>[1]</sup>. Eine weitere Methode zur Gewinnung von Porphobilinogen besteht in der enzymatischen Umwandlung von  $\delta$ -Aminolaevulinsäure (2) mit  $\delta$ -Aminolaevulinsäure-Dehydratase<sup>[1, 2]</sup>.

Wir haben gefunden, daß sich Porphobilinogen (1) aus  $\delta$ -Aminolaevulinsäure (2) gärungchemisch mit *P. shermanii* gewinnen läßt. Porphobilinogen wird an das Kulturmödium abgegeben. Die Porphobilinogen-Bildung gelingt auch mit ruhenden Zellen. Das bietet den Vorteil, daß die schwierige

