

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 Einkristall 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 Hervortreten 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 Treppentufen.)

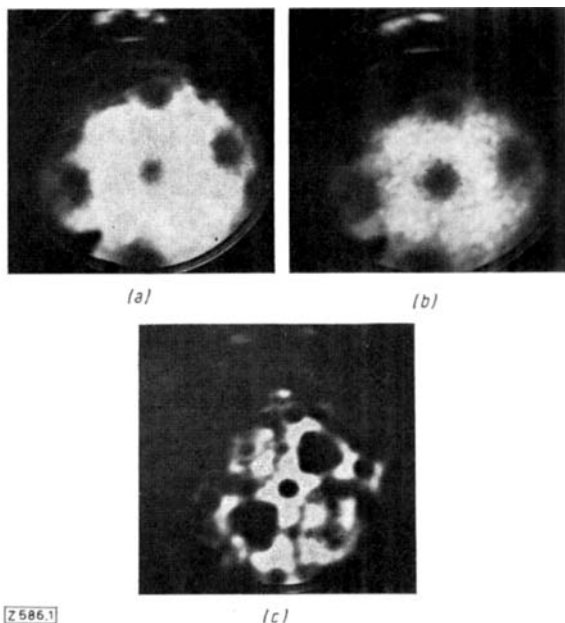


Abb. 1. Feldelektronenmikroskopische Aufnahmen (a) einer sauberen Eisenspitze (die Längsachse der Spitze steht senkrecht auf der Fläche 110), (b) der gleichen Spitze nach Adsorption von  $\text{N}_2$  bei  $76^\circ\text{K}$ , (c) nach Adsorption von  $\text{N}_2$  und ca. 3 sec Erhitzen auf ca.  $400^\circ\text{C}$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

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>[1]</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 Elektronenbahnfunktionen 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. Bezold, 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 Porphyrurie erkrankt sind, oder aus Urin von Kaninchen, denen Sedorin oder andere Porphyrurie 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) gärungschemisch mit *P. shermanii* gewinnen läßt. Porphobilinogen wird an das Kulturmedium abgegeben. Die Porphobilinogen-Bildung gelingt auch mit ruhenden Zellen. Das bietet den Vorteil, daß die schwierige

