

als Überlagerung einer Druckspannung erster Art mit einem Spannungsverlauf zweiter Art gedeutet werden<sup>9</sup>). Die Spannung erster Art beträgt für die (310)-Ebene ohne Berücksichtigung des Einflusses der elastischen Anisotropie der Einzelkristallite etwa 20 kg/mm<sup>2</sup> Druckspannung. Um Übereinstimmung mit den Meßergebnissen zu erhalten, wurde für die nach GREENOUGH<sup>7</sup>) berechneten Werte (Annahme nach TAYLOR) der fünffache Betrag eingesetzt. Abätzen mit Salpetersäure auf beiden Seiten der Probe um je 0,22 mm änderte an dem Verlauf nichts, siehe Fig. 2b. Zum Nachweis der Überlagerung von Spannungen erster und zweiter Art wurde der Probestab mit einer Biegespannung von 15 kg/mm<sup>2</sup> belastet und auf der Zugseite erneut der Gitterkonstantenverlauf ermittelt, s. Fig. 2c. Die restliche Spannung erster Art beträgt etwa 5 kg/mm<sup>2</sup> Druckspannung. Bezüglich des Zutreffens der einen oder anderen Annahme ergibt sich aus den Untersuchungen folgendes: Die Annahme der freien Verformbarkeit ist nicht erfüllt; die Ergebnisse sind mit der TAYLORSchen Annahme qualitativ im Einklang; es kann eventuell auch eine Kombination der nach beiden Annahmen berechneten Werte zur Deutung herangezogen werden.

Bei ähnlichen Untersuchungen an Eisen nach plastischer Verformung von mehr als 15% fanden KAPPLER und REIMER<sup>10</sup>) ebenfalls Spannungen zweiter Art in Höhe des 7- bis 8fachen Betrages der nach TAYLOR berechneten Werte, jedoch keine Überlagerung mit Spannungen erster Art.

Eine eingehende Veröffentlichung erfolgt im Archiv für das Eisenhüttenwesen. Weitere Versuche sind in Durchführung begriffen.

*Institut für Werkstoffkunde der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen.*

VIKTOR HAUKE.

Eingegangen am 10. Juli 1953.

<sup>1</sup>) MÖLLER, H., u. J. BARBERS: Mitt. Kaiser-Wilhelm-Inst. Eisenforsch. 17, 157 (1935).

<sup>2</sup>) BOLLENRATH, F., u. E. SCHIEDT: Z. Ver. dtsh. Ing. 82, 1094 (1938).

<sup>3</sup>) BOLLENRATH, F., V. HAUKE u. E. OSSWALD: Z. Ver. dtsh. Ing. 83, 129 (1939). — BOLLENRATH, F., u. E. OSSWALD: Z. Ver. dtsh. Ing. 84, 539 (1940).

<sup>4</sup>) SMITH, S. L., u. W. A. WOOD: Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A 178, 93 (1941); 179, 450 (1942); 181, 72 (1943); 182, 404 (1944).

<sup>5</sup>) HEYN, E.: Festschrift Kaiser-Wilhelm-Gesellschaft 1921, S. 121—131. — MASING, G.: Wiss. Veröff. Siemens-Konz. 3, 231 (1923); 5, 135 (1926).

<sup>6</sup>) GREENOUGH, G. B.: Nature [London] 160, 258 (1947).

<sup>7</sup>) GREENOUGH, G. B.: Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A 197, 556 (1949).

<sup>8</sup>) TAYLOR, G. I.: J. Inst. Metals 62, 307 (1938).

<sup>9</sup>) HAUKE, V.: Vortrag im Haus der Technik, Essen am 13. März 1953.

<sup>10</sup>) KAPPLER, E., u. L. REIMER: Vortrag auf der Physiker-Tagung in Bad Salzungen am 26. April 1953. Naturwiss. 40, 360 (1953).

#### Modifizierte Ionenaustauscher als spezifische Adsorbentien.

Die charakteristischen chemischen Gruppen der Ionenaustauscherharze, welche man normalerweise rein elektrostatisch reagieren läßt, können auch zur Betätigung kovalenter Bindungen veranlaßt werden. Dadurch wird es möglich, die Harzoberfläche mit den verschiedensten Molekeln zu besetzen und unter Ausnützung der porösen Harzstruktur zu neuen Adsorbentien mit ganz bestimmter Spezifität zu kommen.

Wir haben einige Beispiele für diese Möglichkeit untersucht: An einem feinkörnigen, weißen Carbonsäureharz (Amberlite XE 64) lassen sich die Carboxylgruppen durch Kochen mit Thionylchlorid-Pyridin in die Säurechloridgruppen überführen. Das schwach gelbliche Produkt enthält bis zu 20% Chlor und ist recht reaktionsfähig; es setzt sich mit Phenolen, Aminosäureestern, Proteinen usw. um. Besonders interessierte zunächst das Veresterungsprodukt mit dem sekundären Hydroxyl des Chinins. Das Chininharz, welches etwa 25% Chinin enthält, ist ein wirksamer Anionenaustauscher mit optisch aktiven basischen Zentren, an welchen die Auftrennung racemischer Säuren möglich ist. Eine solche Auftrennung ließ sich beispielsweise bei Mandelsäure in Chloroformlösung an einer 150 mm langen Säule bewirken. Die ersten Fraktionen enthielten optisch fast reine I(—)Mandelsäure.

Weiter untersuchten wir einen Anionenaustauscher mit primären aromatischen Aminogruppen (Polyaminostyrol). Wir diazotierten das Harz und ließen die Polydiazoniumverbindung in schwach alkalischem Milieu mit Proteinen kuppeln. Die überzähligen Diazogruppen wurden mit  $\beta$ -Naphthol verschlossen. Adsorptionssäulen mit solchen Proteinharzen

ermöglichen es, die Wechselwirkungen zwischen Proteinen untereinander oder zwischen Proteinen und niedermolekularen Substanzen als fraktionierendes Prinzip bei der Säulenchromatographie zu verwenden. Zunächst war zu prüfen, ob die mittels Azogruppen an das Harz fixierten Proteine noch intakt bleiben. Wir kuppelten Diastase, Pepsin, Ribonuclease und Carboxypeptidase an das diazotierte Harz. Die Fermentaktivität blieb erhalten. Die Wirksamkeit des „strukturgebundenen Fermentes“ läßt sich im Falle der Diastase durch Aufgaben einer Stärkelösung besonders leicht am Ausbleiben der Jodstärkereaktion im Durchlauf der Säule zeigen. Auch bei den anderen Fermenten ließen sich die Spaltungsprodukte im Elut nachweisen und bestimmen. Einer präparativen Anwendung könnte die Carboxypeptidase-Harz-Säule fähig sein, an welcher wir Chloracetyl-dl-Alanin in l-Alanin und Chloracetyl-d-Alanin überführten.

Eine ausführliche Beschreibung unserer Versuche erfolgt an anderer Stelle. Der Firma Rohm & Haas, Philadelphia, haben wir für die Überlassung von Austauschharzen und für wertvolle Hinweise zu danken, ebenso der Firma Nyegard, Oslo, für die Überlassung von Polyaminostyrol.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Unterstützung unserer Arbeit mit Sachbeihilfen.

*Institut für Virusforschung, Heidelberg.*

N. GRUBHOFER und LOTTE SCHLEIß.

Eingegangen am 29. August 1953.

#### Wechselwirkung von Elektronen mit festen Stoffen.

Wenn man in der Bildebene eines Elektronenmikroskops dünne Schichten von Kaliumpermanganat mit Elektronen beschießt, so erhält man Reaktionsprodukte mit fünf- und sechswertigem Mangan<sup>1</sup>). In welcher Weise kann man sich nun den Primärakt der Wechselwirkung der Elektronen mit Kaliumpermanganat vorstellen?

Nimmt man eine Stoßionisation der K-Schale des Mangans an, so müßten die Energiebeträge der dabei auftretenden Röntgenwellen<sup>2</sup>) einen Anhaltspunkt für die notwendige Ionisierungsenergie geben. Mangan zeigt folgende Wellenlängen der K-Serie in Å:

$\alpha_2$	$\alpha_1$	$\beta_1$
2,1015	2,0975	1,9062

Die zugehörigen Energiebeträge in eV/Mol sind:

5902	5914	6506
------	------	------

Als optimale Spannung für die Zersetzung von Kaliumpermanganat wurde  $6 \pm 10\%$  kV ermittelt [Strahlstrom 10 bis 30  $\mu$ A/20 cm<sup>2</sup>]<sup>1</sup>). Dieser Wert ist in brauchbarer Übereinstimmung mit den oben errechneten Energiewerten. Variiert man die Spannung zwischen 1 und 50 kV, so ist nur bei 6 kV eine Zersetzung zu beobachten.

Unsere Ergebnisse legen also die Vermutung nahe, daß die Ionisation der inneren Schalen des Zentralatoms der für die Veränderung derartiger Verbindungen ausschlaggebende Faktor ist.

Aber auch die Intensität der Strahlung muß von Bedeutung sein. Bei den oben beschriebenen Versuchen herrschte eine Intensität von 10 bis 30  $\mu$ A/20 cm<sup>2</sup>. Steigert man aber diese auf das 10<sup>5</sup> bis 10<sup>6</sup>-fache, so tritt auch bei anderen Spannungen als 6 kV eine Zersetzung ein, z. B. bei 50 kV, Bedingungen, wie sie bei normalem Betrieb von Elektronenmikroskopen gegeben sind.

Chemische Umwandlungen durch Elektronen sind also auch bei höheren Spannungen als dem Maximum der Ionisierungswahrscheinlichkeit der inneren Schale möglich, wenn die Strahlintensität erhöht wird. Einer Intensitätssteigerung entspricht — bei festgehaltener Spannung — eine höhere Zersetzungswahrscheinlichkeit.

Von der Strahlintensität kann noch die Art der Zersetzungsprodukte abhängen. Bei den erstgenannten Versuchen mit 6 kV und 10 bis 30  $\mu$ A/20 cm<sup>2</sup> wurden auf der gleichen bestrahlten Schicht verschiedene Zersetzungsprodukte in konzentrischer Anordnung festgestellt<sup>1</sup>). Innen lag die höhere, weiter außen die niedrigere Oxydationsstufe. Da die Anodenspannung und der Gesamtstrahlstrom für die ganze Platte gleich waren, kann für das Auftreten der verschiedenen Produkte nur die Strahlintensität verantwortlich sein, da diese über den Plattenquerschnitt einer Variation unterliegt.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für Unterstützung.

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen.

OSKAR GLEMSEK und GOTTFRIED BUTENUTH.

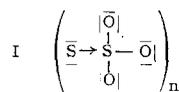
Eingegangen am 29. August 1953.

<sup>1)</sup> GLEMSEK, O., u. G. BUTENUTH: *Optik* **10**, 42 (1953).

<sup>2)</sup> In diesem Zusammenhang sei an den Mechanismus der Röntgenwellenemission erinnert.

### Dischwefeltrioxyd, $\text{S}_2\text{O}_3$ .

$\text{S}_2\text{O}_3$ , das feste blaugrüne Reaktionsprodukt von Schwefel mit überschüssigem flüssigem Schwefeltrioxyd, hat nach einer früheren Untersuchung<sup>1)</sup> die Konstitution I.



$\text{S}_2\text{O}_3$  gehört damit zu der Verbindungsgruppe, die wie Pyridin- $\text{SO}_3$ , Dioxan- $\text{SO}_3$  usw. dadurch zustande kommt, daß ein nukleophiles Reagenz an die Oktettlücke der ebenen  $\text{SO}_3$ -Molekel herantritt. Im  $\text{S}_2\text{O}_3$  spielt S die Rolle des Elektronendonators. Um diese Theorie zu stützen, habe ich  $\text{S}_2\text{O}_3$  durch Umsetzen von  $^{35}\text{S}$  mit normalem flüssigem  $\text{SO}_3$  hergestellt. Die  $^{35}\text{SSO}_3$ -Molekel wurde anschließend mit Dioxan umgesetzt. Hierbei wird  $\text{SO}_3$  durch die stärkere LEWIS-Base Dioxan vom Schwefel abgelöst; es entsteht Schwefel und Dioxan- $\text{SO}_3$ :



Der gesamte  $^{35}\text{S}$  wurde im elementaren Schwefel wiedergefunden, während Dioxan- $\text{SO}_3$  keine Radioaktivität zeigte. Diese Reaktion spricht eindeutig dafür, daß die  $\text{SO}_3$ -Molekel bei der Reaktion mit Schwefel zu Dischwefeltrioxyd in Takt geblieben ist; denn  $\text{SO}_3$ -Schwefel wird nicht mit ursprünglich elementarem Schwefel ausgetauscht. Diesem Ergebnis wird Formel I gerecht.

Heidelberg, Chemisches Institut der Universität.

Eingegangen am 20 August 1953.

ROLF APPEL.

<sup>1)</sup> APPEL, R., u. M. GOEHRING: *Z. anorg. allg. Chem.* **265**, 312 (1954).

### Über Kaliumfluorotitanate (III).

Von den in der Literatur<sup>1)</sup> beschriebenen Kalium- und Ammoniumfluorotitanaten (III) erweist sich nur die Verbindung  $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$  als definiert und genau untersucht<sup>2)</sup>; Arbeiten aus neuerer Zeit fehlen völlig.

Durch 6stündiges Erhitzen von  $\text{K}_2\text{TiF}_6$  im  $\text{H}_2$ -Strom bei  $770^\circ$  erhielten wir ein Reduktionsprodukt der Bruttozusammensetzung  $(\text{K}_2\text{TiF}_5)$ , das durch fraktionierte Sublimation im Hochvakuum an einem Cu-Kühlfinger mit Temperaturgefälle in  $\text{K}_3\text{TiF}_6$  (Sublimationstemperatur  $\approx 840^\circ$ ) und in ein weiteres Produkt (Sublimationstemperatur  $\approx 790^\circ$ ) zerlegbar war, bei dem es sich sehr wahrscheinlich um  $\text{KTiF}_4$  handelt. Die letztere Verbindung konnte noch nicht durch Sublimation analysenrein gefaßt werden, da bereits etwas  $\text{K}_3\text{TiF}_6$  stets mitging. Eine thermische Zersetzung der Kaliumfluorotitanate (III) im Hochvakuum mit dem Ziel,  $\text{TiF}_3$ <sup>3)</sup> zu erhalten, gelang nicht. Ebenso ergaben Lösversuche an  $(\text{K}_2\text{TiF}_6)$  in Wasser kein  $\text{TiF}_3$ <sup>4)</sup>; vielmehr ging  $\text{K}_3\text{TiF}_6$  bevorzugt in Lösung, und im Rückstand verblieb ein Produkt der angenäherten Zusammensetzung  $\text{KTiF}_4$ , das an Luft beständig war.

$\text{K}_3\text{TiF}_6$  ist eine violette kristalline Substanz mit folgenden Eigenschaften: Die Dichte beträgt 2,82. Bei einem  $\Theta$ -Wert von  $\sim -40^\circ$  hat es ein magnetisches Moment von 1,70 Bohrschen Magnetonen. An Luft ist die Verbindung nicht sehr beständig. In  $\text{H}_2\text{O}$  löst sie sich langsam, in verdünnten Säuren schneller; bei Luftzutritt oxydiert sie sich bald. Ihre chemischen Eigenschaften entsprechen damit weitgehend denen des  $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ .

Die Deutsche Forschungsgemeinschaft unterstützte die Arbeit durch Bewilligung von Sachmitteln.

Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Hannover. PAUL EHRLICH und GERHARD PIETZKA.

Eingegangen am 31. August 1953.

<sup>1)</sup> Vgl. GMELINS Handbuch der Anorganischen Chemie, Bd. 41, Titan, 8. Aufl., S. 397 u. 406, 1951.

<sup>2)</sup> PETERSEN, E.: *J. prakt. Chem.* **40**, 44 (1889).

<sup>3)</sup> EHRLICH, P., u. G. PIETZKA: *Z. anorg. allg. Chem.* (im Druck).

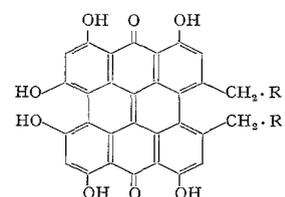
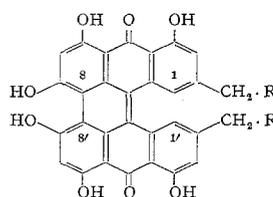
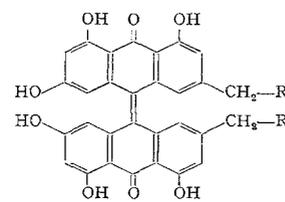
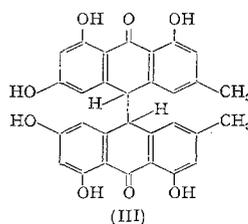
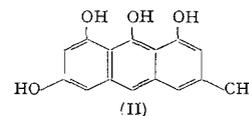
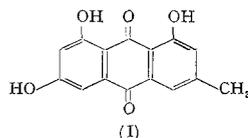
<sup>4)</sup> WEBER, R.: *Pogg. Ann.* **120**, 291 (1863).

Naturwiss. 1953.

### Zur Biosynthese des Hypericins.

Einer vor längerer Zeit mitgeteilten Hypothese<sup>1)</sup> nach soll sich das aus acht kondensierten Sechsringen bestehende Hypericin (VI) in der Pflanze auf dem durch die Formeln (II) bis (VI) bezeichneten Weg aus Frangula-emodinanthranol (II) bilden. Für diese Annahme können wir jetzt die folgenden Belege beibringen. Das als Vorstufe des Hypericins angenommene Helianthronderivat V, das „Protohypericin“, ließ sich aus dem Rohhypericin von *Hypericum montanum* durch chromatographische Adsorption (aus Dioxan an Gips) abtrennen und durch ein kristallisiertes, orangefarbenes Hexabenzoat vom Schmp.  $323^\circ$  charakterisieren.

Daß Protohypericin (V) ein Helianthronderivat ist, zeigt seine reduzierende Acetylierung, bei der ein rotes, lichtempfindliches Helianthronderivat<sup>2)</sup> entsteht. Beim Belichten seiner Lösungen geht Protohypericin (V) in Hypericin (VI) über; besonders schnell und äußerlich erkennbar am Farbumschlag von blau nach grün und der Entwicklung starker, roter Fluoreszenz verläuft diese Photozyklisierung in konzentrierter Schwefelsäure. Auch Protohypericin-hexabenzoat wird photochemisch leicht dehydriert; beim Belichten in wasserhaltigem Benzol verwandelt es sich schnell in Hypericin-benzoat vom Schmp.  $304$  bis  $305^\circ$ . Diesen Befunden nach könnte dem Protohypericin auch die Konstitution (Vc) zukommen. Eine Verbindung dieser Konstitution wurde als Zwischenprodukt bei der Synthese des Hypericins<sup>3)</sup> erhalten. Da ihr Hexabenzoat bei  $260^\circ$  schmilzt, Protohypericin-benzoat dagegen bei  $323^\circ$ , kann sie nicht mit Protohypericin identisch sein. Für dieses ist damit die Formel (V) bewiesen.



Die Vorstufe des Protohypericins, das Dehydro-dianthronderivat (IV), von uns „Hyperico-dehydro-dianthron“ genannt, konnten wir aus dem Rohhypericin von *Hypericum montanum* durch chromatographische Adsorption (aus Dioxan an Gips) isolieren. Seine Konstitution (IV) wird dadurch bewiesen, daß es einerseits durch Belichten in Pyridin oder Dioxan über das Protohypericin (V) in Hypericin (VI) übergeht und es sich andererseits durch Reduktion zu Frangula-emodinanthron aufspalten läßt.

Die Vorstufe des Hyperico-dehydro-dianthrons, das Dianthronderivat (III), hat sich bisher noch nicht fassen lassen. (III) ist identisch mit dem aus *Penicillium clavariaeformis* isolierten Penicillioxin<sup>4)</sup>, das, wie wir früher gezeigt<sup>5)</sup>, durch Dehydrierung in Hypericin umgewandelt werden kann.

(III) entsteht nach unserer Ansicht<sup>1)</sup> aus zwei Molekeln Frangula-emodinanthranol (II), deren Verknüpfung (analog wie die des Anthranols zum Dianthron) durch Dehydrierung erfolgt. Unsere Hypothese<sup>1)</sup> setzt voraus, daß die manchen Pflanzenarten eigene Fähigkeit zur Synthese von Frangula-emodin (I) bzw. Frangula-emodinanthranol (II) auch bei *Hypericum*-Arten vorhanden ist. Daß dies zutrifft, konnten