

Es gewinnt also den Anschein, daß die geschilderten Versuche, die mit rein hydrodynamischen Methoden nicht mehr erklärt werden können, die für die Schmiertechnik wichtigen Eigenschaften der Schmierstoffe, d. h. ihre „Schmierfähigkeit“, besser zu erforschen gestatten als die bisher angewandten, mehr statistischen Methoden. Die Versuche stellen nur einen ersten Schritt dar und werden an systematisch aufgebauten Öreihen weitergeführt. Ihre eigentliche Deutung können sie nur durch die physikalisch-chemische Grundlagenforschung erhalten, die sich auch den noch wenig geklärten

thermodynamischen Vorgängen in der Grenzschicht zuwenden muß. Die von Debye und anderen Forschern angenommene quasi-kristalline Struktur zäher Flüssigkeiten findet durch die beschriebenen Versuche eine Bestätigung; der festgestellte „Kontaktzustand“ in angedrückten Grenzschichten läßt sich jedenfalls als ein Zustand „fixierter Struktur“ deuten und gibt dem Ingenieur die Möglichkeit, auf die Beanspruchung des „Werkstoffs“ Öl gewisse, aus der Technik der metallischen Stoffe geläufige Betrachtungsmethoden sinngemäß zu übertragen.

Eingeg. 18. Dezember 1940. [A. 117.]

## Analytisch-technische Untersuchungen

### Über die colorimetrische Kupferbestimmung in Leichtmetall-Legierungen

Von REA SCHUBERT, Lautawerk

Mitteilung aus der Forschungs- und Entwicklungsstelle  
der Vereinigten Aluminium-Werke A.-G., Lautawerk (Lausitz)

Die colorimetrische Bestimmung des Kupfers in Leichtmetall-Legierungen erfolgt am zweckmäßigsten ohne Abtrennung von Begleitmetallen dadurch, daß diese durch Zugabe einer organischen Säure in Komplexverbindungen überführt werden.

Die übliche Verwendung von Weinsäure<sup>1,2</sup> hat aber den Nachteil, daß bei Gegenwart von Mangan die Lösung sich sehr bald durch kolloidal gelöstes Mangandioxydhydrat braun verfärbt. In diesem Fall ist es erforderlich, ein Reduktionsmittel anzuwenden, das in ammoniakalischer Tartratlösung die Wirkung des Luftsauerstoffs auf den Mangankomplex aufhebt, ohne jedoch das zweiwertige Kupfer zu reduzieren. Schweflige Säure ist unter Innehaltung eines bestimmten pH-Gebietes für diesen Zweck geeignet<sup>1</sup>.

Dieses immerhin mit einigen Umständen verknüpfte Verfahren erübrigt sich, wenn man an Stelle von Weinsäure die komplexbildenden Begleitelemente durch Zusatz von Citronensäure maskiert.

Beim Vorhandensein größerer Eisenmengen tritt hierbei zwar eine Verfärbung der ammoniakalischen Lösung nach Grün ein, diese bleibt jedoch ohne Einfluß auf die Bestimmung des Kupfers, sobald ein Gelb- oder Rotfilter in den Strahlengang des Colorimeters eingeschaltet wird (Tabelle 1).

Tabelle 1. Diese, sowie die in Tabelle 2—4 aufgeführten Messungen wurden mit dem leichtelektr. Colorimeter nach Dr. B. Lange durchgeführt. (6 V, 15-Watt-Lampe; 100 cm<sup>3</sup>-Küvette).

% Cu	% Fe	Citronensäure		Weinsäure		
		Filter gelb	rot	Filter gelb	rot	Wärme-F.
0,20	—	0,045	0,052	—	0,045	0,052
0,20	0,40	0,045	0,051	—	0,045	0,052
0,20	0,60	0,045	0,053	—	0,045	0,051
0,20	0,80	0,045	0,052	—	0,046	0,058
0,40	—	0,090	0,107	—	0,090	0,107
0,40	0,80	0,090	0,107	—	0,092	0,111
0,40	1,20	0,090	0,106	—	0,092	0,113
0,40	1,60	0,090	0,107	—	0,093	0,112
0,60	—	0,136	0,162	0,118	0,136	0,162
0,60	1,20	0,136	0,163	0,145	0,140	0,167
0,60	1,80	0,136	0,163	—	0,187	0,164
0,60	2,40	0,136	0,163	—	0,139	0,167
0,80	—	0,182	0,215	0,152	0,182	0,215
0,80	1,60	0,183	0,218	0,191	0,183	0,217
0,80	2,40	0,184	0,218	—	0,186	0,224
0,80	3,20	0,184	0,218	—	0,189	0,230
1,00	—	0,228	0,268	—	0,228	0,268
1,00	2,00	0,229	0,270	—	0,230	0,270
1,00	3,00	0,230	0,269	—	0,232	0,272
1,00	4,00	0,229	0,270	—	0,232	0,272

Der Mangancitratkomplex ist der Einwirkung des Luftsauerstoffs in weitaus geringerem Maß ausgesetzt als die entsprechende Weinsäureverbindung, so daß derartige Lösungen wenigstens 24 h hindurch einwandfrei gemessen werden können.

Es muß jedoch besonders darauf hingewiesen werden, daß die Anwesenheit von Al bei der Fixierung des Mn durch Citronensäure unerlässlich ist, weil Fehlergebnisse sonst unvermeidlich sind (Tabelle 2 u. 3).

Tabelle 2.

Mit Citronensäure				
Ohne AlCl <sub>3</sub> -Lsg.			Mit AlCl <sub>3</sub> -Lsg.	
% Cu	% Fe	% Mn	Filter	Filter
			gelb	rot
0,50	—	—	0,114	0,134
0,50	1,00	—	0,114	0,135
0,50	1,50	—	0,114	0,134
0,50	2,00	—	0,114	0,135
0,50	—	1,00	0,200	0,210
0,50	1,50	—	0,205	0,210
0,50	—	2,00	0,210	0,215

Tabelle 3. Mit Citronensäure in Anwesenheit von Aluminium.

% Cu	% Mn	Filter	
		gelb	rot
0,20	—	—	0,045
0,20	0,20	0,045	0,053
0,20	0,40	0,045	0,052
0,20	0,60	0,045	0,053
0,40	—	—	0,090
0,40	0,40	0,090	0,107
0,40	0,80	0,090	0,108
0,40	1,20	0,090	0,109
0,60	—	—	0,136
0,60	0,60	0,136	0,162
0,60	1,20	0,136	0,162
0,60	1,80	0,138	0,163
0,80	—	—	0,182
0,80	0,80	0,182	0,217
0,80	1,60	0,182	0,217
0,80	2,40	0,184	0,218
1,00	—	—	0,228
1,00	1,00	0,228	0,270
1,00	2,00	0,228	0,268
1,00	3,00	0,228	0,267

Das Aluminium wurde jeweils in Form einer Standard-AlCl<sub>3</sub>-Lösung zugesetzt, die im Liter 80 g Al enthielt; hierzu wurde reinstes AlCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O verwendet. Alle übrigen Metalle gelangten vorwiegend als Chlorid, teilweise auch als Sulfat zur Anwendung.

Die in Tabelle 1 und 3 zusammengefaßten Ergebnisse zeigen außerdem, daß selbst bei Gegenwart der vierfachen Menge Eisen und der dreifachen Menge Mangan einwandfreie Kupferbestimmungen möglich sind.

Vergleichsweise durchgeföhrte Messungen mit Lösungen der gleichen Zusammensetzung, wie in den Tabellen 2 u. 3 angegeben, nur unter Zusatz von Weinsäure an Stelle von Citronensäure, ergaben in jedem Falle zu hohe Kupferwerte (Abb. 1).

Tabelle 4 gibt eine Übersicht über die Beständigkeit citronensäurehaltiger ammoniakalischer Kupferlösung, bei gleichzeitiger Anwesenheit größerer Mengen Eisen und Mangan. In diesem Falle wurde eine Cu-Al-Mg-Legierung (4,01 % Cu, 0,13 % Fe, 0,52 % Mn, 0,10 % Si, 0,62 % Mg) verwendet, deren Lösung mit steigenden Mengen Eisen und Mangan, beide in Form von Standardlösungen ihrer analysenreinen Chloride (1 g Fe — 1 g Mn/l), versetzt wurde.

<sup>1)</sup> R. Bauer u. J. Eisen, diese Ztschr. 52, 459 [1939].

<sup>2)</sup> G. Geuer, Chem. Apparatur 24, 333 [1937].

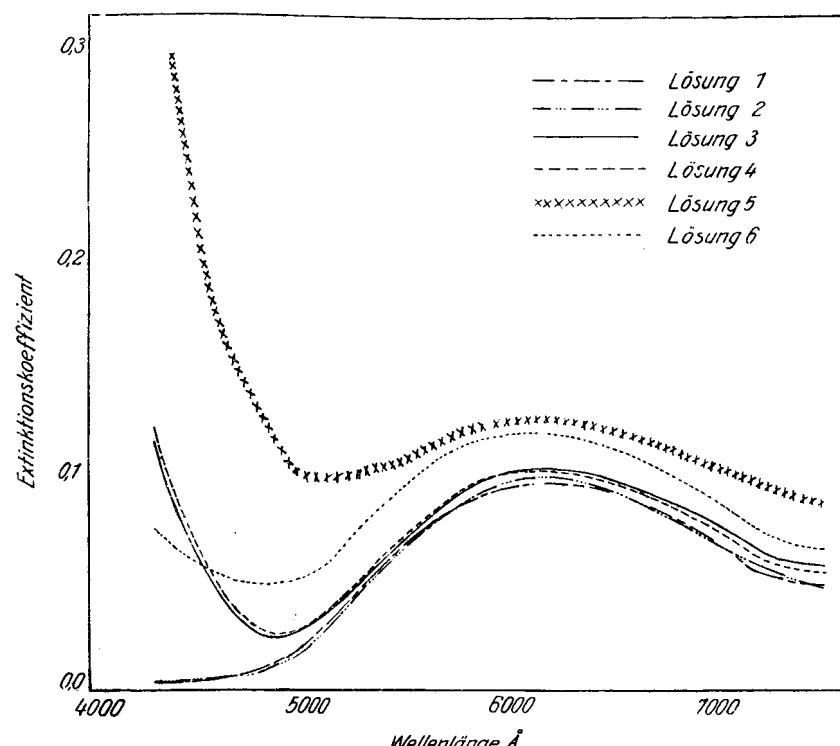
Tabelle 4.

Messung nach:			30 min		16 h		24 h	
% Cu	% Fe	% Mn	Filter		Filter		Filter	
			gelb	rot	gelb	rot	gelb	rot
4,01	0,13	0,52	0,450	0,510	0,450	0,510	0,450	0,510
4,01	0,63	0,02	0,448	0,508	0,450	0,510	0,451	0,511
4,01	0,63	1,52	0,448	0,508	0,450	0,510	0,452	0,512
4,01	0,63	2,02	0,448	0,508	0,450	0,510	0,450	0,510
4,01	0,63	2,52	0,450	0,509	0,450	0,510	0,449	0,511

Zur Kontrolle wurden folgende Lösungen mit dem Pulfrich-Stufen-Photometer gemessen; in 100 cm<sup>3</sup> waren jeweils enthalten:

Lösung 1: 5 g Citronens.; 0,01 g Cu;  
Lösung 2: 5 g Citronens.; 0,9 g Al; 0,01 g Cu;  
Lösung 3: 5 g Citronens.; 0,9 g Al; 0,01 g Cu; 0,01 g Fe; 0,02 g Mn.  
Lösung 4: 5 g Citronens.; 0,9 g Al; 0,01 g Cu; 0,01 g Fe; 0,02 g Mn.  
Lösung 5: 5 g Citronens.; 0,01 g Cu; 0,01 g Fe; 0,02 g Mn.  
Lösung 6: 5 g Weinsäure; 0,9 g Al; 0,01 g Cu; 0,01 g Fe; 0,02 g Mn.

Jede dieser Lösungen wurde zunächst mit Ammoniak neutralisiert und mit einem Überschuß von 12 cm<sup>3</sup> NH<sub>4</sub>OH ( $d = 0,91$ ) versetzt. Die Messungen erfolgten jeweils bei einer Schichtdicke von 5 cm, unter Verwendung der Filter: S 43, S 47, S 50, S 53, S 57, S 61, S 66,6, S 72, S 75. Lösung 2 u. 4 wurden nach 24 h gemessen.



Im Spektralgebiet von 5200—6600 Å zeigen die Kurven 1 bis 4 praktisch den gleichen Verlauf — im Gegensatz zu den Kurven 5 und 6, die deutlich erkennen lassen, daß sowohl in weinsäurehaltigen Lösungen (Kurve 6) als auch in solchen, die Citronensäure enthalten bei Abwesenheit von Al, zu hohe Cu-Werte gefunden werden.

Auf Grund der vorstehenden Ausführungen wurde folgende Methode (I) für Leichtmetall-Legierungen der Gattungen GaI-Zn-Mg, Al-Cu-Mg, Al-Mg und Al-Cu mit Erfolg angewandt:

#### Methode I.

Arbeitsweise: Bei einem Cu-Gehalt von 0,10—2,0%, Einwaage = 1 g. Lösen in 20 cm<sup>3</sup> HCl 1 : 1, 3—5 cm<sup>3</sup> HNO<sub>3</sub> ( $d = 1,4$ ) zugeben und bis zur beginnenden Kristallisation eindampfen. Mit Wasser lösen ( $V = \sim 50$  cm<sup>3</sup>) und mit 10 cm<sup>3</sup> einer 50%igen Lösung von Citronensäure versetzen. Danach mit NH<sub>4</sub>OH neutralisieren und 12 cm<sup>3</sup> NH<sub>4</sub>OH im Überschuß zugeben. Lösung auf 100 cm<sup>3</sup> auffüllen, in die Küvette überführen und messen. Eine u. U. vorhandene Trübung der Lösung durch Si wird durch Filtration entfernt. Bei einem höheren Cu-Gehalt muß auf ein größeres Volumen aufgefüllt werden.

Für Si-reiche Legierungen ist die beschriebene Methode i. allg. nicht anwendbar, da oft eine Beeinträchtigung der Farbe der ammoniakalischen Lösung durch Spuren von

kolloidal gelöstem graphitischen Si auftritt. Ebenso scheiden Ni-haltige Legierungen aus, da das Nickel gleich dem Kupfer blaugefärbte Ammoniakate bildet. Für diese Fälle werden folgende Arbeitsweisen empfohlen (Methode II—IV):

#### Methode II. (Für Legierungen der Gattung Al-Si, GaI-Si-Mg, GaI-Si-Cu, KS-Kolben<sup>3</sup>.)

Diese Methode beruht auf der unlöslichkeit des metallischen Kupfers in verd. Schwefelsäure.

Arbeitsweise: 1 g Späne + 5 g NaOH in 10—20 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O lösen. Die heiße Lösung mit 70 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1 : 2,5; 50 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O + 20 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) versetzen, sofort bis zur Klärung kräftig schütteln und bis zur Lösung der letzten Spuren von Al(OH)<sub>3</sub> kochen. Kupfer bleibt als Metallschwamm zurück. Um kleinste Mengen gelösten Kupfers zu erfassen, gibt man 25 cm<sup>3</sup> kaltgesättigtes H<sub>2</sub>S-Wasser hinzu und läßt zur Zusammenballung des Niederschlags 10 min auf dem Wasserbad stehen. Danach wird durch einen Jenaer Glasfiltertiegel G<sub>4</sub> filtriert und 3—4 mal mit H<sub>2</sub>S-haltigem Wasser gewaschen. Das Kupfer wird durch tropfenweise Zugabe von 20 cm<sup>3</sup> heißer HNO<sub>3</sub> 1 : 1 vom Filter gelöst. Nach dem Waschen mit wenig heißem Wasser und Neutralisieren mit NH<sub>4</sub>OH werden wiederum 12 cm<sup>3</sup> Ammoniak im Überschuß zugesetzt. Der weitere Arbeitsgang ist der gleiche wie unter Methode I angegeben.

#### Methode III. (Für Legierungen wie unter II, jedoch mit gleichzeitiger maßanalytischer Eisenbestimmung.)

Prinzip der Methode: Zementation des Kupfers mittels Reinstaluminiumschnitzel und gleichzeitige Reduktion des Eisens.

Arbeitsweise: 1 g der Legierung wird wie unter II gelöst und mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> versetzt. Um das gesamte Cu zu zementieren und das Fe zu reduzieren, wird die Lösung 20 min mit etwa 5 g Reinstaluminiumschnitzeln gekocht. Hierbei soll das Volumen der Lösung 75—100 cm<sup>3</sup> betragen. Anschließend wird schnell durch einen Asbestfiltertiegel filtriert, mit heißem Wasser gewaschen und das Filtrat sofort zur Fe-Bestimmung verwendet<sup>4</sup>.

Um das zementierte Cu in Lösung zu bringen, werden die im Becherglas verbliebenen Reinstaluminiumschnitzel mit 20 cm<sup>3</sup> heißer HNO<sub>3</sub> 1 : 1 behandelt und durch denselben Asbestglockentiegel filtriert. Nach dem Waschen mit wenig heißem Wasser wird zum Filtrat Citronensäure (5 g) zugesetzt, ammoniakalisch gemacht und im übrigen wie oben verfahren.

Bemerkung: Die Zementation des Cu ist vollständig: Mit H<sub>2</sub>S konnte im Filtrat keine Fällung mehr erzielt werden. Da beim Dekantieren der Al-Schnitzel mit verdünnter HNO<sub>3</sub> Spuren von Al in Lösung gehen, ist die Zugabe von Citronensäure erforderlich.

Zur Herstellung der Aluminiumschnitzel wurden Reinstaluminiumfolien mit 0,0004% Cu und 0,0025% Fe verwandt. Die Späne sind vor Gebrauch mit verdünnter HCl unter Zusatz von wenig HNO<sub>3</sub> abgebeizt und danach noch einige Zeit in mehrmals erneuerter H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1 : 1 gekocht worden, um die Oxydhaut restlos zu entfernen.

#### Methode IV. (Für nickelhaltige Al-Legierungen.)

Prinzip der Methode: Da das Nickel, wie oben erwähnt, gleich dem Kupfer ein blau gefärbtes Ammoniakat bildet und in schwefelsaurer Lösung ebenfalls als Metallschwamm zurückbleibt, bringt man beide Elemente durch Zugabe von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in Lösung und scheidet dann das Cu nach Methode II mit H<sub>2</sub>S oder Methode III durch Zementation ab. Im Filtrat der Cu-Fällung wird das Nickel in bekannter Weise mit Dimethylglyoxim gefällt.

Arbeitsweise: 1 g der zu untersuchenden Legierung wird wie vorher beschrieben in NaOH gelöst, mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> angesäuert und tropfenweise H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> zugegeben, bis alles Metall gelöst ist. Das überschüssige H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> wird durch 10 min dauerndes Kochen zerstört und das Kupfer mit H<sub>2</sub>S oder durch Zementation abgeschieden. Seine Bestimmung erfolgt wie oben.

Zur Nickelbestimmung wird das Filtrat mit 5 g Citronensäure versetzt, mit Ammoniak abgestumpft, schwach essigsauer gemacht

<sup>3</sup> Mit Kolbenlegierungen bezeichnet man spezielle Legierungen der Gattung GaI-Si-Cu; KS sind die Anfangsbuchstaben der Herstellerfirma.

<sup>4</sup> K. Steinhäuser: Chem. Analysen-Methoden f. Aluminium u. seine Legierungen.

und das Ni in Siedehitze mit 20 cm<sup>3</sup> einer 1%igen alkoholischen Dimethylglyoximlösung gefällt. Zur quantitativen Fällung des Nickeldimethylglyoxims werden weitere 10 cm<sup>3</sup> NH<sub>4</sub>OH zugegeben. Nach mehrstündigem Stehen wird der Niederschlag durch einen getrockneten gewogenen Glasfilteriegel abgesaugt, mehrmals mit H<sub>2</sub>O gewaschen und bei 110—120° getrocknet.

Bemerkung: Durch den Zusatz der Citronsäure erübrigts sich die unbequeme Abtrennung der noch anwesenden Elemente. Bei genauesten Bestimmungen ist es zweckmäßig, den Ni-Dimethylglyoxim-Niederschlag einzufällen.

In der folgenden Tabelle sind einige Analysenwerte wiedergegeben, die bei verschiedenen Legierungen nach den genannten Methoden gefunden wurden. Diese Messungen wurden mit dem Lange-Colorimeter durchgeführt.

Methode	% Cu						% Fe			% Ni	
	I	II	III	IV	E	S	III	R	S	IV	S
GAI-Zn-Ou .	2,02	—	—	—	—	2,02	—	—	—	—	—
Al-Cu-....	5,80	—	—	—	—	5,78	—	—	—	—	—
GAI-Si-Ou ..	0,79	—	—	—	—	0,80	—	—	—	—	—
Al-Mg-Si ...	2,94	2,96	—	2,97	2,98	0,37	0,38	0,38	—	—	—
Al-Cu-Ni ...	—	—	4,09	—	4,11	—	—	—	—	1,96	1,92
Al-Cu-Ni ...	—	—	4,07	—	4,12	—	—	—	—	1,94	1,93
Al-Mg-Si ...	—	0,48	0,49	—	—	0,50	0,37	0,38	0,39	—	—
AlSO <sub>4</sub> -Lsg. .	—	0,10	0,11	—	—	0,11	—	—	—	—	—

Bezeichnung: E = elektrolyt., S = Sollwert, R = Eisenbest. nach Reinhardt-Zimmermann

Besonderen Dank schulde ich Frl. Anneliese Finkenbrink für die am Pulfrich-Photometer ausgeführten Messungen.

Eingeg. 24. Oktober 1940. [A. 104.]

## ZUSCHRIFTEN

### Die Entkieselung mit Aluminat und Magnesiasalzen.

In einer Arbeit mit dem Titel „Touerdenatron, seine Herstellung und Verwendung“ von H. Siegert in dieser Ztschr. 53, 250ff. [1940], heißt es unter dem Abschnitt „Speisewasserentkieselung“:

Je nach der Magnesiumhärte muß die Menge an Magnesiumsalzen und Aluminat so bemessen sein, daß auf 1 Mol Aluminium 1 Mol Magnesium im Wasser vorhanden ist. Die Entkieselung kann in der Kälte durchgeführt werden. Der Erfolg dieser Methode hängt von der Entfernung der Calciumsalze ab, die möglichst vollständig sein muß, wozu normalerweise die Anwendung von Natriumphosphat erforderlich ist.

In einer Veröffentlichung zur Verkieselung der Dampfturbinen (Neues Verfahren zur Rohwasserentkieselung)<sup>1)</sup> beschreibt Kaißling dieses von der I. G. Farbenindustrie A.-G. zum D. R. P. angemeldete Verfahren. Diese Veröffentlichung ist von Siegert auch angeführt. Aus dieser Veröffentlichung geht hervor, daß eine Entfernung der Calciumsalze vor der Entkieselung nicht notwendig ist und bei den in der Veröffentlichung angeführten Versuchen auch nicht vor-

genommen wurde. Vielmehr war gerade als Vorzug dieses Verfahrens hervorgehoben worden, daß es vor jeder anderen Entkieselung angewendet werden kann.

F. Kaißling.

\* \* \*

In der Zuschrift von Ober-Ing. Kaißling, Bitterfeld, wurde zum Ausdruck gebracht, daß nach der von ihm beschriebenen Patentanmeldung zur Wasserentkieselung die Reagentien Natriumaluminat und Magnesiumsalz in solchen Mengen zugeführt werden, daß auf 1 Al 1 Mg in dem zu reinigenden Wasser kommt. Diese Behandlung büßt in kalkhaltigem Wasser ihre Wirkung nicht ein. In meiner Veröffentlichung berief ich mich auf eine Methode der ICI, die in einer Broschüre „Sodium aluminate in water treatment“ 1935 angeführt ist und die ebenfalls Natriumaluminat und Magnesiumsalze zur Wasserentkieselung verwendet. Eine vorangegangene Entfernung der Kalkverbindungen wird dort als erfolgbringend empfohlen. Nach den Angaben von Kaißling ist es jedoch keineswegs erforderlich, die Calciumsalze vor der Entkieselung zu entfernen, sondern das Verfahren erbringt auch bei deren Gegenwart gute Resultate. Man vergleiche hierzu eine neuere Veröffentlichung von Kaißling<sup>2)</sup>.

H. Siegert.

<sup>1)</sup> Arch. Wärme- und Dampfkesselwes. 20, 89 [1939].

<sup>2)</sup> Arch. Wärme- und Dampfkesselwes. 21, 168 [1940].

## VERSAMMLUNGSBERICHTE

### Göttinger Chemische Gesellschaft.

#### 229. Sitzung am 18. Januar 1941.

Festsitzung anlässlich des 25-jährigen Dienstjubiläums von Prof. Dr. A. Windaus als Leiter des Allg. Chem. Universitätslaboratoriums Göttingen.

Prof. Dr. A. Butenandt, Berlin-Dahlem: Untersuchungen über Wirkstoffe aus dem Insektenreich<sup>1)</sup>.

Vortr. entbietet Prof. Windaus die Grüße und Glückwünsche seiner Schüler und würdigt die Bedeutung der biochemischen Forschung, die durch Windaus von Göttingen ihren Ausgang genommen hat.

Wirkstoffe in der Klasse der wirbellosen Organismen sind bisher zu wenig bearbeitet worden. Eine eingehendere Beschäftigung mit Insektenwirkstoffen hat sich erst aus den Problemen der Erbbiologie ergeben. Bis vor wenigen Jahren war völlig unbekannt, in welcher Weise die Gene die Erbanlage steuern. Erst durch neuere Versuche weiß man, daß die in den Chromosomen enthaltenen Gene die Ursache des Ablaufs von Wirkstoffketten sind, die schließlich die äußeren Merkmale hervorrufen. Die Wirkstoffe einer solchen Reaktionskette sind im allgemeinen schwer erfassbar. Nur in Fällen, in denen ein Reagensgewebe, das das Gen selbst nicht enthält, in charakteristischer Weise auf den genabhängigen Wirkstoff anspricht, ist ihre Erforschung erleichtert.

Die Wildform der Mehlmotte (*Ephestia kuhniella*) ist stark pigmentiert. Eine mutierte Form, bei der das Gen a<sup>+</sup> in das Gen a übergegangen ist, ist durch geringe Pigmentierung und hellrote Augen gekennzeichnet. Implantiert man die Hoden der Wildform einer mutierten Form, so wird letztere auspigmentiert. Ein an das Gen a<sup>+</sup> gebundener Wirkstoff verursacht die Färbung. Auch abgetötete Organe besitzen den Wirkstoff; wäßrige Extrakte führen nach Injektion in mutierte Formen die Pigmentierung herbei.

Ähnliche Versuche sind auch an der *Drosophila* ausgeführt worden. Die Wildform, die die Gene v<sup>+</sup> und cn<sup>+</sup> enthält, besitzt dunkelrote Augen. Die mutierte Vermilion-Rasse mit den Genen v und cn<sup>+</sup> und die Cinnabar-Rasse mit den Genen v<sup>+</sup> und cn haben helle Augen. Durch zahlreiche Implantationsversuche ist die folgende Reaktionskette sichergestellt. Unter der Wirkung des Gens v<sup>+</sup> wird ein v<sup>+</sup>-Stoff gebildet, der dann durch eine vom Gen cn<sup>+</sup> ausgehende Wirkung in einen cn<sup>+</sup>-Stoff übergeführt wird, der direkt oder in-

direkt die Ursache der Pigmentausbildung ist. Durch Mutation eines der in verschiedenen Chromosomen lokalisierten Gene v<sup>+</sup> oder cn<sup>+</sup> wird die Reaktionskette unterbrochen, und die Bildung des Pigmentes wird nicht ausgelöst. Der a<sup>+</sup>-Stoff der Mehlotte ist identisch mit dem v<sup>+</sup>-Stoff der *Drosophila*.

Als Ausgangsmaterial zur chemischen Analyse des Wirkstoffes kann die Wildform dienen; bequemer ist es, die Puppen der leicht zu züchtenden Schmeißfliege (*Calliphora erythrocephala*) zu verwenden, die denselben v<sup>+</sup>-Stoff produzieren. Zur Austestung der Extrakte injiziert man diese in mutierte Formen und prüft die Pigmentierungstiefe der Haut. Auch ein Futtertest ist durchführbar. Aus 1 kg *Calliphora*-Puppenbrei gewinnt man nach einem von Weidel ausgearbeiteten Verfahren 20 g wasserlösliche, mit Chloroform entfettete Substanz. Bei pH=1 wird mit Butylalkohol u. a. ein Verpuppungshormon extrahiert. Bei pH=6 kann der Wirkstoff jedoch mit Butylalkohol ausgeschüttelt werden. Durch Alkoholextraktion und Essigesterfällung erhält man schließlich 300 mg einer Substanz, die sowohl im v<sup>+</sup>- als auch im cn<sup>+</sup>-Stoff-Test wirksam ist. Der Stoff ist amphoter wie eine Aminosäure und gibt ähnliche Fällungen, er ist bis 150° stabil, gegen Säure sehr beständig, aber sehr alkaliempfindlich. Charakteristisch ist ein bei der Hydrolyse auftretender Jasmingeruch.

Tatum hatte die bakterielle Bildung eines v<sup>+</sup>-wirksamen Stoffes in der Nahrung bei Anwesenheit von Tryptophan beobachtet. Auch Coryne-Bakterium *mediolanum* ist imstande, unter aeroben Bedingungen aus Tryptophan einen v<sup>+</sup>-wirksamen Stoff zu bilden. Daraufhin wurde das von Kotake im Harn des Kaninchens entdeckte Abwandlungsprodukt des Tryptophans, das Kynurenin, auf seine v<sup>+</sup>-Wirkung untersucht. Es verhält sich in allen Eigenschaften wie der natürliche v<sup>+</sup>-Stoff. Die Identität ist wahrscheinlich, aber noch nicht sicher bewiesen. Das Kynurenin vermag an der Mehlotte mit 15—20 γ die tiefste Farbe des Auges auszufärben, bei der *Drosophila*-Puppe genügen 0,3 γ. Künstlich gezüchtete Augen werden in Lösungen mit 0,0001% Kynurenin ausgefärbt.

Das von Kotake als Vorstufe des Kynurenins angenommene α-Oxytryptophan, das erst kürzlich von Wieland aus den Hydrolyseprodukten des Knollenblätterpilzgiftes isoliert werden konnte, besitzt eine etwas schwächere Wirksamkeit als v<sup>+</sup>-Stoff. Der cn<sup>+</sup>-Stoff ließ sich bisher nicht fassen. Alle geprüften Abwandlungsprodukte des Kynurenins sind unwirksam.

Die von Kotake angenommene Formel des Kynurenins (I) erschien von vorherein als unwahrscheinlich. Eine Nachprüfung ergab, daß das Kynurenin nicht die Summenformel C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>, sondern C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub> besitzt. Durch verschiedene Reaktionen konnte

<sup>1)</sup> Butenandt, Weidel u. Becker, Naturwiss. 28, 60, 447 [1940].