

3. Wilhelm Traube und Werner Wolff: Über neue komplexe Biuret-Kupfer- und Biuret-Nickel-Verbindungen.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 18. November 1926.)

Biuret, das als solches in wäßriger Lösung weder mit Kupfer- noch mit Nickelhydroxyd in Reaktion zu treten vermag, löst bekanntlich diese beiden Metallhydroxyde leicht zu charakteristisch rot bzw. gelb gefärbten Flüssigkeiten auf, sobald seiner wäßrigen Lösung Kali- oder Natronlauge zugefügt wird. Den hierbei sich bildenden, von Schiff¹⁾ aus den farbigen Lösungen isolierten Verbindungen werden jetzt die Formeln $[(C_2H_3N_3O_2)_2Cu]K_2$ und $[(C_2H_3N_3O_2)_2Ni]K_2$ zuerteilt, die ausdrücken sollen, daß es sich um Alkalisalze des Biurets handelt, die noch entweder Kupfer- oder Nickelhydroxyd in komplexer Bindung, und zwar im anionischen Teil ihres Moleküls enthalten.

Vor einiger Zeit war gezeigt worden²⁾, daß die fixen Alkalien bei der Bildung der roten komplexen Biuret-Kupfer-Verbindungen durch organische Ammoniumhydroxyde ersetzt werden können: eine mit Tetramethyl-ammonium- oder Guanidoniumhydroxyd versetzte Biuret-Lösung löste ebenfalls Kupferhydroxyd auf, und zwar mit der gleichen charakteristischen roten Farbe, wie sie bei Anwendung von Kali- oder Natronlauge zu beobachten ist.

Wir haben jetzt diese neuen komplexen, den Rest eines organischen Ammoniumhydroxyds enthaltenden Biuret-Kupfer-Verbindungen aus der Lösung in reinem Zustande abscheiden können. Die aus Tetramethyl-ammoniumhydroxyd, Biuret und Kupferhydroxyd entstehende Verbindung ist nach der Formel $[(C_2H_3N_3O_2)_2Cu][(CH_3)_4N]_2$ zusammengesetzt, d. h. analog dem Schiffschen Kalium-Cupri-Biuret, während das Guanidonium-Cupri-Biuret eine von diesem abweichende Zusammensetzung zeigt und entsprechend der Formel $[(C_2H_3N_3O_2)Cu][CH_6N_3]_4$ vier Guanidoniumreste auf 2 Biuretmoleküle und 1 Kupferatom enthält.

Unter Verwendung von Triäthyl-sulfonium- und Tetraäthyl-phosphoniumhydroxyd konnte ferner ein Triäthyl-sulfonium- und ein Tetraäthyl-phosphonium-Cupri-Biuret in krystallisiertem Zustande erhalten werden, und zwar entsprechen diese beiden Verbindungen, die ebenfalls rot gefärbt sind, in ihrer Zusammensetzung $[(C_2H_3N_3O_2)_2Cu][(C_2H_5)_3S]_2$ bzw. $[(C_2H_3N_3O_2)_2Cu][(C_2H_5)_4P]_2$ wieder vollkommen dem Typus des Schiffschen Kalium-Cupri-Biurets.

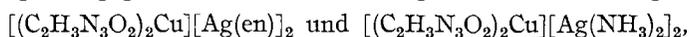
Die Darstellung der neuen Verbindungen erfolgte in der Weise, daß man eine, meist mit einem Überschuß an organischem Alkali versetzte und dann mit Kupferhydroxyd gesättigte, wäßrige Biuret-Lösung unter bestimmten Vorsichtsmaßregeln im guten Vakuum über Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur zur Krystallisation eindampfte.

Von W. Traube waren früher auch durch Einwirkung von Cupri-äthylendiamin- und Cupri-tetramminhydroxyd auf Biuret komplexe Biuret-Kupfer-Verbindungen gewonnen worden, welchen, wie damals begründet wurde, die Formeln $[(C_2H_3N_3O_2)_2Cu][Cu(en)_2]$ und $[(C_2H_3N_3O_2)_2Cu]$

¹⁾ A. 299, 236 [1897].

²⁾ W. Traube, B. 55, 1908 [1922].

[Cu(NH₃)₄] zukommen. Die Verbindungen, als Cupri-äthylendiamin- bzw. Cupri-tetrammin-Cupri-Biuret zu bezeichnen, sind also wiederum Analoga des Schiffschen Salzes, insofern der zweiwertige Cupri-äthylendiamin- bzw. Cupri-tetrammin-Rest die beiden Kaliumatome der Schiffschen Verbindung ersetzt. Jede der beiden Verbindungen enthält 2 Kupferatome, von denen das eine im Anion gebunden ist, während das zweite — seinerseits dem Cupri-äthylendiamin- bzw. Cupri-tetrammin-Komplex angehörig — Bestandteil des Kations ist. Die Verbindungen zeigen dementsprechend eine rotviolette Farbe, die zustande kommt durch Mischung der blauen Farbe des Cupri-äthylendiamin- oder Cupri-tetrammin-Kations mit der roten Farbe, wie sie den, Kupfer in Anion komplex gebunden enthaltenden, Kupfer-alkali-Verbindungen des Biurets eigentümlich ist. Eine reinrote Farbe zeigen dagegen die damals auch dargestellten Verbindungen



das Silber-äthylendiamin- und das Silber-diammin-Cupri-Biuret. Hier ist das Kation — der Silber-äthylendiamin- und Silber-diammin-Komplex — farblos, und die Verbindungen zeigen wieder die reinrote Farbe des Schiffschen Salzes.

Wir haben jetzt eine Reihe weiterer, ein farbloses, metall-haltiges Kation enthaltender komplexer Biuret-Kupfer-Verbindungen dargestellt, nämlich ein Zink-äthylendiamin- und ein Cadmium-äthylendiamin-Cupri-Biuret. Die Verbindungen $[(C_2H_3N_3O_2)_2Cu][Zn(en)_3]$ und $[(C_2H_3N_3O_2)_2Cu][Cd(en)_3]$ scheiden sich in roten Krystallen bei vorsichtigem Eindampfen einer mit Zink-äthylendiamin- bzw. Cadmium-äthylendiamin-hydroxyd³⁾ versetzten und dann mit Kupferhydroxyd gesättigten Biuret-Lösung ab. Beim Zusammenbringen von Biuret, Äthylendiamin und gleichzeitig Kupfer- und Nickelhydroxyd war die Möglichkeit der Entstehung zweier Verbindungen gegeben, entweder eines Nickel-äthylendiamin-Cupri-Biurets oder eines Cupri-äthylendiamin-Nickel-Biurets, da, wie oben schon erwähnt wurde, das Nickel bei Gegenwart eines Alkalis ebenso leicht wie das Kupfer in das Molekül des Biurets eintreten kann. Wir glauben, daß hier erstere Verbindung vorliegt, d. h. eine solche mit Cu im Anion, und zwar deshalb, weil sie im Molekül bzw. im Kation drei Moleküle Äthylendiamin enthält. Läge eine Verbindung vor, die Cu nicht im Anion, sondern — in Verbindung mit en natürlich — im Kation enthielte, so würde das letztere und damit die Verbindung überhaupt wohl nur 2 Mol. en enthalten. Denn es ist nicht wahrscheinlich, daß unter den Versuchs-Bedingungen sich der unbeständige $[Cu(en)_3]$ -Komplex und nicht der stabilere $[Cu(en)_2]$ bilden würde, während bei den Nickel-Komplexverbindungen die Bildung eines Komplexes mit 3 en die Regel ist. Die Farbe des Nickel-äthylendiamin-Cupri-Biurets ist hellrot. Es wurde auch ein Kobalti-äthylendiamin-Cupri-Biuret dargestellt, dessen Krystalle, solange sie noch von der Mutterlauge bedeckt sind, dunkelbraunes Aussehen zeigen, während sie nach dem Trocknen rotbraun erscheinen.

Wir haben schließlich eine Anzahl neuer komplexer Biuret-Nickel-Verbindungen gewinnen können. Es zeigte sich zunächst, daß eine mit Tetramethyl-ammonium- oder Guanidoniumhydroxyd versetzte

³⁾ Über die Darstellung dieser und ähnlicher Metall-äthylendiamin-hydroxyde vergl. W. Traube, B. 44, 3319 [1911] und B. 47, 1908 [1914].

Biuret-Lösung in gleicher Weise Nickelhydroxyd — und zwar mit gelber Farbe — auflöst, wie es bei einer z. B. natronalkalischen Biuret-Lösung nach Schiff der Fall ist. Die aus der Lösung isolierten Verbindungen, das Tetramethyl-ammonium- und das Guanidonium-Nickel-Biuret, sind wie die Alkali-Nickel-Biuret-Verbindungen rein gelb gefärbt und sind entsprechend den Formeln $[(C_2H_3N_3O_2)_2Ni][(CH_3)_4N]_2$ und $[(C_2H_3N_3O_2)_2Ni][CH_6N_3]_2$ völlige Analoga dieser letzteren.

Engt man eine in bestimmtem Verhältnis mit Nickel-äthylendiamin-hydroxyd-Lösung versetzte wäßrige Biuret-Lösung im Vakuum ein, so erhält man gelbe Krystalle einer Verbindung, der die Konstitutionsformel $[(C_2H_3N_3O_2)_2Ni][Ni(en)_3]$ zugeschrieben werden muß, wonach sie eines ihrer zwei Nickelatome im Kation, das andere im Anion enthält. Bringt man frisch gefälltes Silberoxyd in ammoniakalischer Lösung mit Biuret und Nickelsulfat zusammen, so entsteht eine braune Lösung, aus welcher, wenn sie von vornherein in der erforderlichen Konzentration hergestellt wird, beim Abkühlen alsbald gelbe Nadeln des Silber-diammin-Nickel-Biurets $[(C_2H_3N_3O_2)_2Ni][Ag(NH_3)_2]$ ausfallen. Auch ein, ebenfalls gelb gefärbtes, Cadmium-äthylendiamin-Nickel-Biuret wurde erhalten.

Es sei erwähnt, daß bei der Einwirkung von Kupferhydroxyd auf eine mit Guanidin versetzte wäßrige Biuret-Lösung unter bestimmten Bedingungen nicht das oben erwähnte rote Guanidonium-Cupri-Biuret erhalten wird, sondern eine reinblau gefärbte Verbindung, die auf ein Mol. Biuret und ein Kupferatom zwei Mol. Guanidin enthält. Die Verbindung gehört also nicht dem Typus des Schiff'schen Salzes an. Es ist möglich, daß die Verbindung sich von einem Cupri-Guanidinhydroxyd $[Cu(CH_5N_3)_2](OH)_2$ ableitet, das sich mit dem Biuret-Molekül unter Salzbildung vereinigt hat.

Die vorstehend beschriebenen neuen Komplexverbindungen des Biurets sind fast sämtlich, sobald sie von der Mutterlauge getrennt sind, nur wenig haltbar. Die meisten ziehen an der Luft Kohlensäure an und verfärben sich mehr oder weniger rasch unter Abscheidung von Schwermetallhydroxyd. Eine Anzahl der Salze läßt sich aus Wasser umkrystallisieren, wenn demselben etwas von dem organischen basischen Hydroxyd bzw. dem Metallammin- oder Äthylendiamin-hydroxyd zugefügt wird, das zum Aufbau des betreffenden Komplexsalzes gedient hatte. Für einige der neuen Salze ließ sich kein Medium ausfindig machen, aus dem sie hätten umkrystallisiert werden können, woher es kam, daß bei der Analyse dieser Verbindungen die gefundenen Werte mitunter über 1% von den berechneten abwichen.

Beschreibung der Versuche.

Tetramethyl-ammonium-Cupri-Biuret.

1.2 g Biuret werden in ca. 12 ccm 10-proz. wäßrigem Tetramethylammoniumhydroxyd gelöst und der Lösung ein Überschuß von Kupferhydroxyd zugefügt. Nach $\frac{1}{4}$ -stdg. Erwärmen auf dem Wasserbade filtriert man die himbeerrote Lösung und läßt sie im Vakuum über Schwefelsäure sich konzentrieren. Nach einiger Zeit beginnt die Abscheidung zinnoberroter Prismen von oft beträchtlicher Größe. Sie werden abgesaugt, auf dem Filter mit absol. Alkohol gewaschen und auf Ton im Exsiccator über Kaliumhydroxyd getrocknet.

0.1095 g Sbst.: 0.0142 g Cu. — 0.0837 g Sbst.: 16.6 ccm N (19°, 792 mm). —
 0.1217 g Sbst.: 0.1338 g CO₂, 0.0897 g H₂O.
 $[(C_2H_5N_3O_2)Cu](CH_3)_4N]_2 + 4H_2O$. Ber. Cu 13.08, N 23.06, C 29.64, H 7.88.
 Gef. „ 12.87, „ 22.64, „ 29.98, „ 8.24.

Triäthyl-sulfonium-Cupri-Biuret.

Die Darstellung der Verbindung gelingt am besten bei Anwendung eines großen Überschusses sowohl an Triäthyl-sulfoniumhydroxyd wie an Kupferhydroxyd. Es wurden dementsprechend 0.6 g Biuret und 0.45 g Kupferhydroxyd (fast das Doppelte der berechneten Menge) in ca. 30 ccm einer 40-proz. Lösung der Sulfoniumbase unter Erwärmen auf dem Wasserbade gelöst, die Flüssigkeit nötigenfalls filtriert und im Exsiccator dem freiwilligen Eindunsten überlassen. Dabei schieden sich bisweilen zunächst farblose Nadeln von Biuret ab, die entfernt werden mußten. Auch die darauf sich ausscheidenden Krystallisationen erwiesen sich gewöhnlich noch als biuret-haltig. Durch Umkrystallisieren aus Wasser, das mit ein wenig Sulfoniumbase versetzt war, konnten sie schließlich völlig rein dargestellt werden. Die Krystalle sind relativ luftbeständig und auch in Alkohol — mit blauerter Farbe — löslich.

0.2049 g Sbst.: 0.0217 g Cu. — 0.1193 g Sbst.: 14.8 ccm N (18°, 752 mm). —
 0.1299 g Sbst.: 0.1567 g CO₂, 0.0922 g H₂O.
 $[(C_2H_5N_3O_2)Cu][(C_2H_5)_3S]_2 + 4H_2O$. Ber. Cu 11.03, N 14.59, C 33.33, H 7.69.
 Gef. „ 10.60, „ 14.18, „ 32.90, „ 7.97.

Tetraäthyl-phosphonium-Cupri-Biuret.

2.4 g Biuret und 0.90 g Kupferhydroxyd werden mit einem Überschuß konz. Tetraäthyl-phosphoniumhydroxyd-Lösung bei 100° digeriert und die filtrierte braunrote bis rote Flüssigkeit im Vakuum über Schwefelsäure eingeeengt. Auch hier schieden sich zuerst meist kleine Biuret-Mengen ab, die entfernt wurden. Schließlich erstarrte die Flüssigkeit zu einer einheitlichen Masse haarfeiner, hellroter Nadeln, die sich in wenig Wasser schon in der Kälte ohne Rückstand mit dunkelroter Farbe lösten.

0.1836 g Sbst.: 0.0180 g Cu. — 0.0853 g Sbst.: 9.8 ccm N (18°, 752 mm). —
 0.0995 g Sbst.: 0.1350 g CO₂, 0.0822 g H₂O.
 $[(C_2H_5N_3O_2)_2Cu][(C_2H_5)_4P]_2 + 4H_2O$. Ber. Cu 10.05, N 13.29, C 37.96, H 8.61.
 Gef. „ 9.80, „ 13.22, „ 37.00, „ 9.17.

Guanidonium-Cupri-Biuret.

Man löste 1.2 g Biuret in ca. 10 ccm 12-proz. wäßrigem Guanidin und trug in die Lösung 0.45 g Kupferhydroxyd ein, das vollständig in Lösung ging. Die blaurote Flüssigkeit schied, als sie im schwach evakuierten Exsiccator über Schwefelsäure belassen wurde, große, rote Krystallnadeln ab, welche auf der Nutsche mit Alkohol gewaschen und dann auf Ton getrocknet wurden.

0.4073 g Sbst.: 0.0484 g Cu. — 0.1577 g Sbst.: 64.7 ccm N (28°, 762 mm). —
 0.2096 g Sbst.: 0.1368 g CO₂, 0.1124 g H₂O.
 $[(C_2H_2N_3O_2)_2Cu](CH_6N_3)_4 + 2H_2O$. Ber. Cu 11.77, N 46.69, C 17.78, H 5.97.
 Gef. „ 11.68, „ 46.66, „ 17.80, „ 6.00.

Cupri-Guanidin-Biuret (?).

Diese Verbindung entstand immer, wenn Biuret und Guanidin im Verhältnis von 1 zu 2 Molen mit einem Überschuß von Kupferhydroxyd

zusammengebracht wurden. Man löste z. B. 1.2 g Biuret in 3.5 ccm 37—38-proz. wäßriger Guanidin-Lösung und digerierte die Lösung bei Wasserbad-Temperatur einige Zeit mit einem Überschuß an Metallhydroxyd. Das Filtrat vom nicht gelösten Kupferhydrat schied dann beim starken Abkühlen blaue Nadeln ab. Hatte man verd. Guanidin-Lösung verwendet, so erhielt man die blauen Krystalle erst nach dem Versetzen der Lösung mit Alkohol, in dem sie unlöslich sind.

0.2010 g Stbst.: 0.0398 g Cu. — 0.1540 g Stbst.: 52.2 ccm N (16°, 754 mm). — 0.1584 g Stbst.: 0.0871 g CO₂, 0.0828 g H₂O.

[C₂H₃N₃O₂]₂[Cu(CN₃H₆)₂] + 2 H₂O. Ber. Cu 19.94, N 39.55, C 15.05, H 5.37.
Gef. „ 19.80, „ 39.17, „ 14.99, „ 5.84.

Nickel-äthylendiamin-Cupri-Biuret.

0.6 g Biuret (2 Mol.) wurden zusammen mit 0.24 g Kupferhydroxyd (1 Mol.) in der ca. 0.3 g metallischem Nickel entsprechenden Menge Nickel-äthylendiamin-hydroxyd-Lösung⁴⁾ (ca. 2 Mol.) aufgelöst und die Lösung im Vakuum über Schwefelsäure bei Zimmer-Temperatur konzentriert. Das Nickel-äthylendiamin-Cupri-Biuret schied sich hierbei in kompakten, roten Krystallen ab, die aber nicht ganz rein waren. Da kein Verfahren gefunden wurde, die Substanz durch Umkrystallisieren zu reinigen, wurden die direkt sich ausscheidenden Krystalle nach Waschen auf dem Filter mit Alkohol und Trocknen über Kali auf Ton für die Analysen benutzt, die nicht unerhebliche Abweichungen von den für die angenommene Formel berechneten Werten zeigten.

0.3564 g Stbst.: 0.0347 g Cu, 0.0374 g Ni. — 0.2585 g Stbst.: 69.0 ccm N (18°, 732 mm). — 0.2455 g Stbst.: 0.2054 g CO₂, 0.1555 g H₂O.

[(C₂H₃N₃O₂)₂Cu][Ni(en)₃] + 4 H₂O. Ber. Cu 11.02, Ni 10.17, N 29.15, C 20.81, H 6.64.
Gef. „ 9.74, „ 10.50, „ 29.98, „ 22.80, „ 7.08.

Der zu niedrig gefundene Kupferwert dürfte in Verbindung mit der Tatsache, daß die übrigen gefundenen Werte — auch derjenige für Nickel — über den berechneten Werten liegen, vielleicht darauf hinweisen, daß die Krystalle mit dem weiterhin beschriebenen Nickel-äthylendiamin-Nickel-Biuret verunreinigt waren.

Zink-äthylendiamin-Cupri-Biuret.

Die Verbindung schied sich in hellroten Nadeln oder rechteckigen Platten aus, als 0.6 g Biuret und 0.24 g Kupferhydroxyd in der aus 0.327 g metallischem Zink bereiteten Zink-äthylendiamin-hydroxyd-Lösung im Vakuum über Schwefelsäure eingedunstet wurden.

0.4932 g Stbst.: 0.0491 g Cu. — 0.2987 g Stbst.: 0.0346 g Zn. — 0.1537 g Stbst.: 39.8 ccm N (20°, 752 mm). — 0.1991 g Stbst.: 0.1536 g CO₂, 0.1219 g H₂O.

[(C₂H₃N₃O₂)₂Cu][Zn(en)₃] + 4 H₂O. Ber. Cu 10.89, Zn 11.20, N 28.82, C 20.57, H 6.56.
Gef. „ 9.96, „ 11.58, „ 29.45, „ 21.00, „ 6.85.

Cadmium-äthylendiamin-Cupri-Biuret

wurde erhalten durch Einengen im Vakuum einer durch Zusammenbringen von 0.6 g Biuret (2 Mol.), 0.24 g Cu(OH)₂ (1 Mol.) und der aus 0.562 g metallischem Cadmium gewonnenen Menge Cadmium-äthylendiamin-hydroxyd (2 Mol.) hergestellten Lösung. Die weinroten Krystalle ergaben folgende Analysenwerte:

⁴⁾ Wegen der Darstellung dieser Lösung vergl. Ann. 3,

0.1962 g Sbst.: 0.0190 g Cu, 0.0364 g Cd. — 0.1280 g Sbst.: 29.0 ccm N (19°, 748 mm). — 0.2204 g Sbst.: 0.1538 g CO₂, 0.1229 g H₂O.
 [(C₂H₃N₃O₂)₂Cu][Cd(en)₃] + 4 H₂O. Ber. Cu 10.08, Cd 17.83, N 26.67, C 19.04, H 6.07.
 Gef. „ 9.68, „ 18.55, „ 26.07, „ 19.03, „ 6.24.

Kobalti-äthylendiamin-Cupri-Biuret.

Bei der Darstellung dieses Salzes vermeidet man die Anwendung eines zu großen Überschusses an Metall-äthylendiamin-hydroxyd, wie er für die Gewinnung der vorher beschriebenen analogen Salze immer als vorteilhaft sich erwiesen hatte. Gibt man nämlich die Komponenten im Verhältnis von 2 Mol. Biuret, 2 Mol. Kobalti-äthylendiamin-hydroxyd⁵⁾ und 1 Mol. Kupferhydroxyd zusammen, so erhält man Produkte, die einen viel zu großen Gehalt an Kobalt zeigen. Man verwendet am besten die Komponenten im Verhältnis von 2 Mol. Biuret auf 1 Mol. Kupferhydroxyd und 1.2 Mol. Kobalti-äthylendiamin-hydroxyd und erhält beim Eindunsten einer derartigen Lösung Prismen, die nach dem Trocknen rotbraune Färbung zeigen.

0.1109 g Sbst.: 0.0121 g Cu, 0.0108 g Co. — 0.1413 g Sbst.: 34.9 ccm N (15°, 751 mm). — 0.1652 g Sbst.: 0.1265 g CO₂, 0.0959 g H₂O.
 [(C₂H₃N₃O₂)₂Cu][Co(en)₃] + 4 H₂O. Ber. Cu 11.01, Co 10.22, N 29.13, C 20.80, H 6.64.
 Gef. „ 10.91, „ 9.74, „ 28.54, „ 20.88, „ 6.49.

Tetramethyl-ammonium-Nickel-Biuret

erhält man, indem man 1.2 g Biuret mit 12 ccm 10-proz. wäßrigem Tetramethyl-ammoniumhydroxyd und überschüssigem Nickelhydroxyd zusammen gibt, filtriert und die Lösung im Vakuum über Schwefelsäure einengt. Die Verbindung scheidet sich hierbei in Nadeln von rein gelber Farbe ab.

0.0917 g Sbst.: 0.0110 g Ni. — 0.0927 g Sbst.: 18.6 ccm N (21°, 752 mm). — 0.0977 g Sbst.: 0.1108 g CO₂, 0.0788 g H₂O.
 [(C₂H₃N₃O₂)₂Ni][(CH₃)₄N]₂ + 4 H₂O. Ber. Ni 12.19, N 23.29, C 29.93, H 7.96.
 Gef. „ 12.00, „ 23.05, „ 30.93, „ 8.94.

Guanidonium-Nickel-Biuret.

Zur Darstellung dieser Verbindung digerierte man bei Wasserbad-Temperatur 1.5 g Biuret und etwa 0.75 g Nickelhydroxyd mit ca. 5 ccm 25-proz. wäßriger Guanidin-Lösung und filtrierte die Flüssigkeit noch heiß vom Ungelösten ab. Aus dem Filtrat krystallisierte darauf beim Abkühlen das Guanidonium-Nickel-Biuret in gelben Krystallnadeln aus, die scharf abgesaugt und auf dem Filter mit Alkohol gewaschen und dann auf Ton getrocknet wurden.

0.0993 g Sbst.: 0.0139 g Ni. — 0.0822 g Sbst.: 29.6 ccm N (21°, 742 mm). — 0.1043 g Sbst.: 0.0670 g CO₂, 0.0568 g H₂O.
 [(C₂H₃N₃O₂)₂Ni][(CH₆N₃)₂] + 2 H₂O. Ber. Ni 14.07, N 40.32, C 17.27, H 5.32.
 Gef. „ 14.00, „ 40.82, „ 17.52, „ 6.05.

Nickel-äthylendiamin-Nickel-Biuret.

Man löste 0.6 g metallisches Nickel in der hinreichenden Menge Äthylendiamin-Lösung bei Luftzutritt auf und gab zu der erhaltenen Flüssigkeit 1.2 g Biuret, was ungefähr dem Verhältnis von 2 Molen des letzteren zu 2 Molen Nickel-äthylendiamin-hydroxyd entsprach. Die Lösung

⁵⁾ Wegen der Darstellung der Lösung vergl. Anm. 3.

ließ man darauf im evakuierten Exsiccator bei gewöhnlicher Temperatur bis fast zur Trockne eindunsten, trocknete dann den Rückstand vollends auf Ton, löste ihn in der gerade hinreichenden Menge Wasser und versetzte die Lösung mit nicht zu viel Alkohol. Die hierbei entstehende Fällung wurde durch vorsichtiges Erwärmen wieder in Lösung gebracht und die Flüssigkeit darauf abgekühlt. Nach einigem Stehen schieden sich gelbe Krystalle ab, die nach dem Trocknen auf Ton analysiert wurden.

0.1287 g Sbst.: 0.0254 g Ni. — 0.0764 g Sbst.: 19.1 ccm N (20°, 771 mm). —
0.1712 g Sbst.: 0.1311 g CO₂, 0.1043 g H₂O.

$[(C_2H_3N_3O_2)_2Ni][Ni(en)_3] + 4 H_2O$. Ber: Ni 20.52, N 29.40, C 20.98, H 6.69.
Gef. „ 19.74, „ 29.53, „ 20.88, „ 6.81.

Cadmium-äthylendiamin-Nickel-Biuret.

Man kann diese Verbindung in der Weise gewinnen, daß man eine Lösung von Nickelhydroxyd und Biuret in Cadmium-äthylendiamin-hydroxyd zur Krystallisation bringt. Um die langwierige Reindarstellung des Nickelhydroxyds zu umgehen, verfährt man einfacher in der Weise, daß man von einer gewogenen Menge metallischen Nickels ausgeht und diese in Nickel-äthylendiamin-hydroxyd verwandelt. Der auf diese Weise in den Versuch eingeführte Überschuß an Äthylendiamin schadet nichts; das in letzterem gelöste Nickel reagiert wie Nickelhydroxyd. Man löste dementsprechend 1.124 g Cadmium und 0.290 g Nickel unter Luftzutritt in den erforderlichen Mengen etwa 10-proz. Äthylendiamin-Lösung, vermischte beide Flüssigkeiten und fügte ihnen 1.2 g Biuret zu. Die braunrote Lösung, in der das Verhältnis der Mole Biuret, Cadmium-äthylendiamin- und Nickel-äthylendiamin-hydroxyd etwa wie 2:2:1 war, schied beim Eindunsten im Exsiccator das Cadmium-äthylendiamin-Nickel-Biuret in gelben Nadeln ab.

0.1475 g Sbst.: 0.0145 g Ni, 0.0284 g Cd. — 0.1099 g Sbst.: 25.6 ccm N (19°, 750 mm). — 0.1759 g Sbst.: 0.1244 g CO₂, 0.0991 g H₂O.

$[(C_2H_3N_3O_2)_2Ni][Cd(en)_3] + 4 H_2O$. Ber: Ni 9.38, Cd 18.11, N 26.87, C 19.19, H 6.12.
Gef. „ 9.83, „ 19.25, „ 26.91, „ 19.29, „ 6.30.

Silber-diammin-Nickel-Biuret.

Man fällt aus 1.7 g Silbernitrat das Silberoxyd aus und löst dieses in 10 ccm 25-proz. wäßrigen Ammoniaks. Zu der Flüssigkeit fügt man sodann 1.2 g Biuret und 2.8 g krystallisiertes Nickelsulfat und erwärmt schwach, bis alles in Lösung gegangen ist. Kühlt man die braune Lösung jetzt ab, so scheiden sich gelbe Krystalle ab, während die über den letzteren stehende Mutterlauge ein blaues Aussehen angenommen hat. Man saugt nunmehr ab und trocknet die Krystalle nicht zu lange auf Ton. Die Substanz, deren Menge etwa 1.8 g beträgt, kann man aus einer Flüssigkeit umkrystallisieren, die man in der Weise bereitet, daß man das aus 0.36 g Silbernitrat gefällte Silberoxyd in 7 ccm 10-proz. Ammoniak löst. Die gelben Krystalle des Silber-diammin-Nickel-Biurets lösen sich beim Erwärmen in der ammoniakalischen Silberoxyd-Lösung auf und scheiden sich beim Abkühlen derselben in analysenreinem Zustande wieder ab. Die krystallisierte Substanz sieht rein gelb aus, ihre wäßrige Lösung zeigt eine gelbbraune Färbung.

Da die Verbindung leicht einen Teil ihres Ammoniaks abgibt, wurde zur Stickstoff-Bestimmung nicht die Dumassche, sondern die Methode von Kjeldahl benutzt.

0.3972 g Sbst.: 0.1328 g Ag, 0.0335 g Ni. — 0.2239 g Sbst.: 0.0481 g N. — 0.2628 g Sbst.: 0.0700 g CO₂, 0.0912 g H₂O.

[(C₂H₃N₃O₂)₂Ni][Ag(NH₃)₂]₂ + 6 H₂O. Ber. Ni 8.98, Ag 33.05, N 21.45, C 7.31, H 4.63.
Gef. „ 8.43, „ 33.45, „ 21.47, „ 7.26, „ 3.88.

Die vorstehend beschriebenen Versuche wurden mit Unterstützung der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft ausgeführt, der wir für die uns zur Verfügung gestellten Mittel den besten Dank aussprechen.

4. H. P. Kaufmann und E. Hansen-Schmidt: Beitrag zur Theorie der Fetthärtung.

[Aus d. Pharmazeut. Institut d. Universität Jena.]

(Eingegangen am 15. November 1926.)

Der von dem einen von uns erstmalig verfolgte Gedanke des quantitativen Nachweises von Gemischen ungesättigter Stoffe auf Grund der verschiedenen Aktivität mehrfacher Bindungen¹⁾ hat sich als fruchtbar erwiesen. Das Verhalten gegenüber Halogenen gestattet in geeigneten Fällen, ungesättigte Stoffe auf halogenometrischem Wege in einfacher Weise nebeneinander quantitativ zu erkennen. Von Interesse ist die partielle Absättigung bei mehrfach ungesättigten Stoffen. Eine schärfere Differenzierung in addierende und nicht-addierende Doppelbindungen erlaubt die Anwendung des halogen-ähnlichen Rhodans, dessen Umsetzungen auf titrimetrischem Wege verfolgt werden können (Rhodanometrie). Diese Differenzierung zeigt sich z. B. bei der *Linolsäure* und ihren Estern, die mit Brom Tetrabromderivate liefern, während die Rhodan-Anlagerung bei dem einer Doppelbindung entsprechenden Wert stehen bleibt. Bei dem vor kurzem beschriebenen Beispiel der *Elaeo-stearinsäure*²⁾ sättigt Brom unter normalen Versuchsbedingungen zwei, bei geeigneter Belichtung aber drei Doppelbindungen ab, während Rhodan nur mit einer Doppelbindung reagiert.

Die Anwendungs-Möglichkeiten einer Methode der quantitativen Erkennung von Gemischen ungesättigter Verbindungen auf dem angedeuteten Wege sind mannigfaltige. Wir haben im besonderen die Analysierung von Fetten bisher verfolgt, deren ungesättigte Bestandteile auf Grund ihrer verschiedenen Aktivität für die vorliegenden Versuche ein geeignetes Material boten. Bei allen Fetten, die mehrfach ungesättigte Bestandteile enthalten, ist die Rhodanzahl (Rh.-Z.) eine charakteristische Fett-Konstante. Je höher die Diskrepanz von Jodzahl und Rhodanzahl ist, je größer ist der Anteil an mehrfach ungesättigten Glyceriden. In zahlreichen Fällen haben sich die Prozentgehalte der ungesättigten Bestandteile ermitteln lassen, ein mitunter — z. B. bei der Feststellung des Prozentgehaltes der die Trocknung hervorrufenden *Elaeo-stearinsäure* im Holzöl — auch technisch wichtiges Ergebnis. Aus Rhodanzahl und Jodzahl läßt sich weiterhin die Zusammensetzung eines Gemisches von drei Fetten ermitteln. Schließlich kann jede Änderung der ungesättigten Bestandteile in Gemischen verschiedener Stoffe, die sich bei physikalischer oder chemischer Beeinflussung vollzieht

¹⁾ B. 55, 2255 [1922]; A. 429, 247 [1922]; B. 56, 2521 [1923], 58, 216, 1560 [1925]; Ber. Dtsch. Pharmaz. Ges. 35, 32 [1925]; Ztschr. Unters. Nahr.- u. Genußmittel 51, 3 [1926].

²⁾ B. 59, 1390 [1926].