

**279. Wilhelm Traube und Karl Ernst Stumpf:  
Zur Theorie der alkalischen Kupfer-Lösungen und der Biuret-  
Reaktion (II. Mitteil.)<sup>1)</sup>.**

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

(Eingegangen am 25. Juni 1935.)

Als cupriphil sollen der Kürze halber im folgenden solche Verbindungen bezeichnet werden, welche, wie die aliphatischen Polyoxykörper und die die sog. Biuret-Reaktion gebenden stickstoff-haltigen Verbindungen, die charakteristische Fähigkeit besitzen, in Gegenwart von Alkali-hydroxyden das Hydroxyd des 2-wertigen Kupfers unter Komplexbildung aufzulösen bzw. zu binden.

Über die zwischen den drei Verbindungen, nämlich Alkalihydroxyd, Kupferhydroxyd und cupriphiler Verbindung, sich abspielenden Reaktionen wurde früher<sup>2)</sup> folgende Anschauung entwickelt: Die cupriphile Verbindung, die immer einen — allerdings meist nur schwach ausgeprägten — Säure-Charakter besitzt, reagiert zu einem Bruchteile mit dem Alkali unter Salz-bildung, und das dadurch entstehende Anion des cupriphilen Körpers besitzt die der nicht dissoziierten Verbindung fehlende Fähigkeit, Kupferhydroxyd komplex zu binden. Entsprechend dem Massenwirkungs-Gesetz setzt sich die Reaktion fort und erstreckt sich unter Umständen auf die Gesamtmenge der cupriphilen Verbindung. Bei dieser Reaktion sind, wofür Beweise beigebracht werden konnten, zwei Tatsachen von Bedeutung: 1) daß die Reaktion spontan unter Wärme-Entwicklung sich vollzieht<sup>3)</sup> und 2) daß die entstehende Kupferkomplexverbindung stärkeren Säure-Charakter besitzt als die nicht durch Kupfer substituierte Ausgangs-Verbindung. Man kennt nun eine Anzahl von Verbindungen, wie den Guanyl-Harnstoff, das Biguanid, das Dioxypropyl-trimethylammoniumhydroxyd<sup>2)</sup> und das Tetraoxyhexylen-bis-trimethylammoniumhydroxyd, die sich mit Kupferhydroxyd unter Komplexbildung zu Kupferverbindungen vereinigen, die denen der die Biuret-Reaktion gebenden cupriphilen Körper in ihrer charakteristischen Farbe gleichen, die aber aus den oben genannten 4 Verbindungen direkt entstehen, d. h. ohne daß es der Gegenwart bzw. der Vermittlung eines Alkalihydroxyds bedarf. Dieses Verhalten ist ohne Zweifel in der Tatsache begründet, daß diese Körper in wäßriger Lösung für sich allein die den Anstoß zur Auslösung der Reaktion gebenden Hydroxyl-Ionen in hinreichender Menge abspalten; denn die beiden letztgenannten Verbindungen sind Ammoniumbasen schon der Formel nach und die anderen beiden nehmen, wie aus der Leitfähigkeits-Bestimmung hervorgeht, in wäßriger Lösung den Charakter von Ammonium-

<sup>1)</sup> Die hier mitgeteilten Versuche sind ausführlicher beschrieben in der Inaugural-Dissertat. von K. E. Stumpf (Berlin 1933).

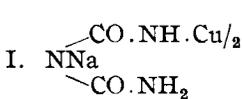
<sup>2)</sup> B. 63, 2094 [1930].

<sup>3)</sup> Wie stark die Tendenz zur Auslösung derartiger Umsetzungen ist, zeigt sich besonders am Beispiel solcher cupriphiler Verbindungen, die wie die Cellulose in Wasser und verd. Alkali so gut wie unlöslich sind. Bringt man Cellulose zusammen mit dem in Wasser und verd. Alkali ebenfalls kaum löslichen Kupferhydroxyd in überschüssiges verd. Alkali, so erfolgt trotz der ungünstigen Löslichkeits-Verhältnisse die Einwanderung des Kupferhydroxyds in das Cellulose-Molekül unter Komplexbildung bzw. die Entstehung der ebenfalls nicht löslichen Natrium-Cupri-Cellulose,  $[\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_{10}\text{Cu}]\text{Na}_2$ , annähernd quantitativ bereits innerhalb sehr kurzer Zeit.

basen an in ganz ähnlicher Weise wie ihre Stammsubstanz, das Guanidin<sup>4)</sup>. Die Ammoniumbasen stehen aber bekanntlich in Bezug auf Stärke der Alkalität den Alkalihydroxyden sehr nahe. Die erwähnten 4 Verbindungen sind im Sinne der obigen Definition ebenfalls cupriphil, nur daß eben hier die zur komplexen Bindung des Kupfers nötige Hydroxyl-Ionen-Konzentration von den Verbindungen zufolge ihres Ammoniumbasen-Charakters selbst geschaffen wird, es also eines besonderen Alkalizusatzes nicht bedarf.

Die Kupferkomplexverbindungen der beiden obigen Ammoniumhydroxyde sind nur in Lösung erhalten worden, aus denen sie sich in reinem Zustande nicht isolieren ließen; diejenigen des Biguanids, Guanyl-harnstoffs und einiger ihrer Alkylderivate sind aber seit langer Zeit in krystallisiertem Zustand bekannt. Hinsichtlich ihrer Konstitution sind verschiedene Anschauungen geäußert worden. W. Traube und G. Glaubitt glaubten, sie auf Grund bestimmter Tatsachen als sog. innere Salze auffassen zu können, eine Auffassung, für welche im folgenden weitere Beweise beigebracht werden.

Die Überlegungen, die zu der Auffassung der Kupferverbindungen des Biguanids und Guanyl-harnstoffs als sog. innere Salze führen, sind im wesentlichen die folgenden: In dem den beiden Verbindungen nahestehenden Biuret zeigt die Imidgruppe, wie in vielen anderen Fällen auch, schwach, aber deutlich ausgesprochene saure Eigenschaften, die — dem oben gesagten entsprechend — verstärkt werden, sobald Kupfer in komplexer Bindung in das Biuret-Molekül eintritt. Demzufolge ist das Schiffsche Natrium-

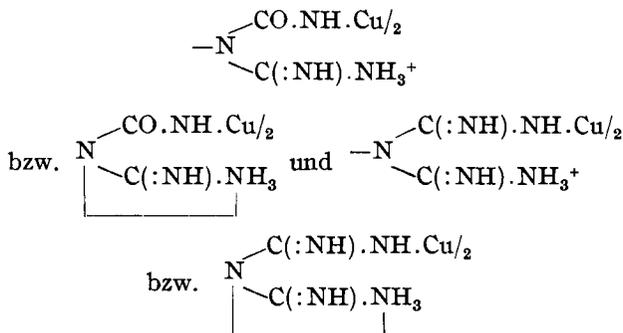


Cupri-Biuret (I) ein viel weniger der Hydrolyse unterliegendes Salz wie das ebenfalls bekannte Natriumsalz des Biurets. Der Guanyl-harnstoff und das Biguanid unterscheiden sich in ihrer Zusammensetzung

dadurch vom Biuret, daß eine bzw. beide neutralen Carbamidreste bzw. CO.NH<sub>2</sub>-Gruppen des letzteren in basische Amidinreste d. h. C(:NH).NH<sub>2</sub>-Gruppen verwandelt sind, während die dem Biuret Säure-Charakter verleihende mittelständige NH-Gruppe erhalten geblieben ist. Zuzufolge der in ihrem Molekül enthaltenen ein oder zwei Amidinreste wird im Guanyl-harnstoff und Biguanid der saure Charakter des Imid-Wasserstoffs gegenüber dem Basen-Charakter der beiden Verbindungen noch weiter zurücktreten, ohne indessen diesen Charakter völlig einzubüßen. Ebensovienig wie z. B. in einer Aminoverbindung wie der Asparaginsäure — wie aus ihrer Salzbildung mit Säuren hervorgeht — die basischen Eigenschaften der Aminogruppe völlig durch die beiden Carboxyle ausgelöscht sind. In den wäßrigen Lösungen des Guanyl-harnstoffs bzw. Biguanids wird es nun zu einem gewissen Ausgleich zwischen der sauren Imidgruppe und einer basischen Amidin-Gruppe kommen, welche letztere, wie oben schon erwähnt wurde, in wäßriger Lösung unter Wasser-Anlagerung in eine Ammoniumhydroxydgruppe übergeht. Die Verbindungen werden also den Charakter von inneren Salzen annehmen, doch werden diese inneren Salze weitgehend hydrolysiert sein, da die relativ schwach saure Imidgruppe die stärker basische Amidin-Gruppe nicht zu neutralisieren vermag. Tritt nun Kupfer in das Molekül dieser inneren Salze, so werden diese stabilisiert, d. h. die durch die Kupferung des Moleküls in ihrer Acidität gesteigerte Imidgruppe wird zur Neutralisierung der Amidin- bzw. Ammoniumhydroxyd-Gruppe annähernd genügen. Hiermit steht in Einklang, daß der stark basische Guanyl-harnstoff, nachdem er Kupfer in sein Molekül aufge-

<sup>4)</sup> Marckwald u. Struwe, B. 55, 457 [1922].

nommen hat, keine Fähigkeit zur Salzbildung mit Säuren mehr zeigt. Er hat seine basischen Eigenschaften eingebüßt, weil die in ihm enthaltene Amidgruppe bei der Bildung des inneren Salzes neutralisiert wurde. Das zwei Amidgruppen enthaltende Biguanid zeigt dagegen, auch nachdem es Kupfer aufgenommen und in Cupri-Biguanid übergegangen ist, als solches noch den Charakter einer Base, die mit Säuren gut charakterisierte Salze bildet; dies deshalb, weil nur eine Amidgruppe an der Bildung des inneren Salzes beteiligt, die andere aber als solche erhalten geblieben ist. Da nach Pfeiffer die inneren Salze als Zwitter-Ionen aufzufassen sind, formulieren wir die Kupferverbindungen des Guanyl-harnstoffs und Biguanids folgendermaßen:



Das Gleiche wie für die saure Imidgruppe des Biurets bzw. Guanyl-harnstoffs bzw. Biguanids gilt auch für eine Hydroxylgruppe des Dioxypropyl-trimethyl-ammoniumhydroxyds. Auch der Säure-Charakter dieser Polyoxyverbindung wird durch den Eintritt der Ammoniumhydroxydgruppe zunächst geschwächt, nach Eintritt des komplex gebundenen Kupfers bis zu einem gewissen Grade aber wieder verstärkt werden, so daß die Bildung eines einigermaßen stabilen inneren Salzes erfolgen kann, das etwa nebenstehendem Formelbild<sup>5)</sup> entspricht. Bezüglich weiterer diese Auffassung stützender Tatsachen (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>N ———— O sei auf die schon erwähnte Arbeit von Traube  $\text{H}_2\text{C} \cdot \text{CH}(\text{O} \cdot \text{Cu}_{1/2}) \cdot \text{CH}_2$  und Glaubitt verwiesen.

Wir haben jetzt vergleichende Leitfähigkeits-Messungen einerseits der Lösungen der cupriphilen Verbindungen selbst, andererseits ihrer Kupferverbindungen ausgeführt, um zu sehen, in wieweit die Ergebnisse dieser Messungen durch unsere Anschauungen interpretiert werden können.

Es wurde zunächst die Leitfähigkeit verschiedener konzentrierter wäßriger Lösungen des Dioxypropyl-trimethyl-ammoniumhydroxyds bestimmt und darauf die Änderung, die sie erfährt, wenn durch Zufügen von Kupferhydroxyd die Ammoniumbase in ihr Kupferkomplexsalz übergeführt ist. Dieses Komplexsalz kann, wie schon erwähnt wurde, nicht in reinem Zustande, sondern nur in Gestalt wäßriger Lösungen hergestellt werden und zwar durch Auflösen bis zur Sättigung von Kupferhydroxyd in den wäßrigen Lösungen der Ammoniumbase. Die Menge des aufgenommenen Kupferhydroxyds hängt ab von dem Gehalt der Lösungen an Base. In 1.8-n. Lösung wurden — unter der Voraussetzung, daß im Komplexsalz 1 Atom

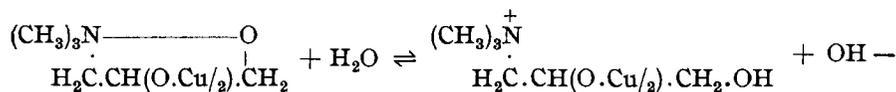
<sup>5)</sup> Welches Hydroxyl durch Kupfer substituiert wird, ist nicht festgestellt.

Kupfer an 2 Moleküle Base gebunden ist — etwa 77.0% der hierfür berechneten Menge aufgenommen, in 0.38-n. Lösung etwa ebensoviel, in 0.29-n. Lösung 52.0%, in 0.1-n. Lösung aber nur 22.0%. In Tabelle 1 sind die durch vergleichende Leitfähigkeits-Bestimmungen erhaltenen Werte angeführt, wobei unter  $\kappa_{16}$  die spezifische Leitfähigkeit bei 16° und unter „Abfall von  $\kappa$ “ das Sinken der Leitfähigkeit — ausgedrückt in % der Leitfähigkeit des Ammoniumhydroxyds —, nach Sättigen der letzteren mit Kupferhydroxyd, angegeben sind. In der letzten Spalte ist im Sinne der obigen Ausführungen angeführt, welcher Prozentsatz der Base nach Zufügen des Kupferhydroxyds in die Kupferverbindung übergeführt worden war. Die Genauigkeit der erhaltenen Werte wird durch zwei Umstände beeinträchtigt. Erstens wird durch das Zufügen des Kupferhydroxyds das Volumen der Lösung, wenn auch nur sehr gering, verändert und zweitens wird die Viscosität der Flüssigkeiten mit steigendem Kupfergehalt etwas erhöht werden. Der durch diese beiden Faktoren herbeigeführte Abfall der Leitfähigkeit der Lösungen kann aber nur verhältnismäßig gering sein und kann gegenüber dem gemessenen sehr erheblichen Abfall sicherlich nur sehr wenig in Betracht kommen.

Tabelle 1.

Konzentration der Base	$\kappa_{16}$ für freie Base	$\kappa_{16}$ für Base + Cu(OH) <sub>2</sub>	Abfall von $\kappa$ in %	Durch Cu gebundene Base
1.829-n.	0.03211	0.00949	70.5 %	77 %
1.220-n.	0.03817	0.01194	68.7 %	76 %
0.811-n.	0.03645	0.01188	67.4 %	76 %
0.541-n.	0.03152	0.01047	66.8 %	76 %
0.360-n.	0.02578	0.00906	64.9 %	76 %
0.240-n.	0.02011	0.00778	61.3 %	76 %
0.100-n.	0.01198	0.00986	17.7 %	22 %

Der Abfall der Leitfähigkeit wäßriger Lösungen des Dioxypropyl-trimethyl-ammoniumhydroxyds ist, sobald in ihnen Kupferhydroxyd aufgelöst und dadurch die Base — allerdings noch nicht quantitativ — in ihr komplexes Kupfersalz übergeführt worden ist, jedenfalls ein außerordentlich großer. Dieses Resultat war vorauszusehen auf Grund der Auffassung der Kupferverbindung als Zwitter-Ion bzw. inneres Salz im Sinne der obigen Formulierung. Daß die Leitfähigkeit nicht noch weiter zurückgeht bzw. fast ganz aufgehoben ist, liegt einmal daran, daß die Base nicht quantitativ sondern nur zu etwa 77% in das kaum leitende Zwitter-Ion übergeführt wird und daß zweitens das entstandene innere Salz wohl teilweise hydrolysiert ist im Sinne der Gleichung:



Die vergleichenden Leitfähigkeits-Messungen von einerseits Biguanid und Methyl-biguanid andererseits deren Kupferverbindungen lieferten ganz analoge Ergebnisse. Zufolge der Schwerlöslichkeit der Kupferverbindungen, insbesondere in kaltem Wasser, mußten hier die Leitfähigkeits-Messungen mit erwärmten Lösungen durchgeführt werden, deren Gehalt an Kupferverbindung aber auch dann noch ziemlich gering war.

Tabelle 2.

Konzentration der Lösung	Spez. Leitfähigkeit $\kappa_{37}$ für freie Base	Cu-Verbdg.	Abfall von $\kappa$ auf:
0.00166-n.	$0.513 \times 10^{-3}$	$0.243 \times 10^{-3}$	47.4 %
0.00111-n.	$0.337 \times 10^{-3}$	$0.137 \times 10^{-3}$	51.4 %
0.00055-n.	$0.176 \times 10^{-3}$	$0.106 \times 10^{-3}$	60.3 %

Zu Tabelle 2 und 3 ist zu bemerken, daß, da in den Kupfersalzen ein Atom Kupfer an zwei Moleküle der cupriphilen Verbindung gebunden ist, diese letztere für die vergleichende Berechnung als Doppelmolekül in Rechnung gestellt ist.

Die Leitfähigkeits-Bestimmung von Methyl-biguanid wurde ebenso ausgeführt wie die des Biguanids bei einer Konzentration von 0.00166 Mol pro Liter. Die Versuchs-Temperatur betrug wieder 37°. Für Methyl-biguanid ergab sich  $\kappa_{37} = 0.556 \cdot 10^{-3}$ , für Cupri-methylbiguanid  $\kappa_{37} = 0.267 \cdot 10^{-3}$ . Die Leitfähigkeit sinkt also durch Kupferkomplexsalz-Bildung auf 48 % des ursprünglichen Wertes.

Wie bei den Versuchen mit dem Dioxypropyl-trimethyl-ammonium-hydroxyd zeigen auch die mit den Biguaniden durchgeführten Leitfähigkeits-Bestimmungen, daß das Leitvermögen der letzteren eine sehr große Abschwächung bei ihrem Übergang in die Kupfersalze erfährt.

Da die Kupferverbindung des Guanyl-harnstoffs von heißem Wasser zersetzt wird, in einer verd. heißen Lösung von Guanyl-harnstoff aber sich ohne Zersetzung löst, wurden die vergleichenden Leitfähigkeits-Messungen hier so ausgeführt, daß zuerst die Leitfähigkeit einer verd. Guanyl-harnstoff-Lösung gemessen und zu einem Teile derselben eine bestimmte Menge von Guanyl-harnstoff und zu einem anderen gleichen Teile die der letzten Menge Guanyl-harnstoff äquivalente Menge Kupfer-Guanyl-harnstoff zugefügt und von beiden Lösungen erneut die Leitfähigkeit bestimmt wurde. Aus mehreren Versuchsreihen ergeben sich als Mittelwerte die in Tabelle 3 zusammengestellten Zahlen.

Tabelle 3.

Art der Lösung	$\kappa_{40-4}$	Zunahme von $\kappa$
0.0008-molare Base	$0.910 \times 10^{-4}$	
0.0016-molare Base	$1.287 \times 10^{-4}$	$0.377 \times 10^{-4}$
0.0008-molare Base + 0.0008 Mol Cu-Verb.	$0.993 \times 10^{-4}$	$0.083 \times 10^{-4}$

Die Zunahme der Leitfähigkeit der Ausgangs-Lösung beträgt also bei Zufügung von Cupri-Guanyl-harnstoff nur 22 % derjenigen, die bei Zufügung der äquivalenten Menge von freiem Guanyl-harnstoff gemessen wird. Dieser Versuch stützt ebenfalls unsere Auffassung von der diesbezüglichen komplexen Kupferverbindung.

Bekanntlich geben Biguanide und Guanyl-harnstoffe ebenso wie komplexe Kupfer- auch komplexe Nickel-Verbindungen von ganz analoger Zusammensetzung. Ein orientierender Versuch mit Nickel-Methyl-biguanid ergab, daß dessen Leitvermögen wie das der Kupferverbindung erheblich geringer ist als dasjenige des Methyl-biguanids selbst, so daß also bezüglich seiner Konstitution wohl das Gleiche zu gelten hat wie für die Kupferverbindung.

Recht instruktiv hinsichtlich der hier entwickelten Anschauungen erscheinen uns auch die folgenden vergleichenden drei Leitfähigkeits-Bestimmungen. Es wurde das Leitvermögen der folgenden 3 äquivalenten Lösungen gemessen: 1.) 0.1-*n.* KOH, 2.) 0.1-*n.* KOH + 0.1-mol. Biuret, 3.) 0.05-mol. Kalium-Cupri-Biuret. Bei 15.65° ergaben die Bestimmungen (vergl. Tabelle 4) im Mittel:

Tabelle 4.

Lösung	$\kappa_{15.65}$	Abfall von $\kappa$ gegen $\kappa$ KOH
0.1- <i>n.</i> KOH .....	0.0199	
0.1- <i>n.</i> KOH + 0.1-mol. Biuret .....	0.0158	—0.0041
0.05-mol. Kalium-Cupri- Biuret .....	0.0087	—0.0112

Die Leitfähigkeit des Kalium-Biurets beträgt demnach 80%, die des Kalium-Cupri-Biurets nur 44% derjenigen des reinen Kaliumhydroxyds.

Der die Acidität verstärkende Einfluß des komplex an eine cupriphile Verbindung gebundenen Kupfers tritt auch hier deutlich in Erscheinung. Die alkalische Lösung des Biurets enthält sehr viel mehr der leicht beweglichen OH-Ionen als die Lösung des Kalium-Cupri-Biurets, da, wie schon oben erwähnt wurde, letzteres Salz viel weniger der Hydrolyse unterliegt als das Kalium-Biuret. Dementsprechend enthält die Lösung des kupferhaltigen Salzes auch relativ mehr schwer bewegliche Cupri-Biuret-Ionen als in der alkalischen Biuret-Lösung Biuret-Ionen enthalten sind. Auch der folgende Versuch spricht für den die Acidität steigernden Einfluß des komplex gebundenen Kupfers auf die Acidität einer cupriphilen Verbindung. Nach Berthelot wird von einer wäßrigen Mannit-Lösung mehr Calciumhydroxyd gelöst als von reinem Wasser, was ohne Zweifel auf der Bildung eines zum Teil wieder hydrolysierten Calcium-Mannits beruht. Es wurden nun je 0.5 g Calciumhydroxyd mehrere Stunden geschüttelt: 1.) mit 50 ccm Wasser, 2.) mit einer Lösung von 2 g Mannit in 50 ccm Wasser, 3.) mit einer Lösung wie bei 2.), der aber überschüssiges Kupferhydroxyd zugefügt worden war. Alle drei Lösungen wurden filtriert und die Filtrate mit 0.1-*n.* HCl unter Zusatz von Phenol-phthalein titriert. Je 5 ccm der 3 Lösungen verbrauchten 2.0 bzw. 4.1 bzw. 7.8 ccm  $n_{10}$ -HCl, 5 ccm der dritten Lösung enthielten neben dem Calcium 0.0138 g Kupfer. Es lösen sich demnach in Wasser 0.0199 Mol  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , in 0.22-molarer Mannit-Lösung 0.0409 Mol  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , in 0.22-molarer Mannit-Lösung in Gegenwart von Kupferhydroxyd 0.0784 Mol  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , und zwar gleichzeitig mit 0.0432 Molen  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ .

Wir glauben, daß durch alle hier mitgeteilten Versuche die früher entwickelte Auffassung weiter gestützt wird, daß die komplexen Kupferbindungen der Biguanide, Guanyl-harnstoffe und Verbindungen vom Typus des Dioxypropyl-trimethyl-ammoniumhydroxyds als innere Salze bzw. als Zwitter-Ionen zu formulieren sind.

#### Anhang.

##### Über Barium-Cupri- und Barium-Nickel-Biuret.

Es wurde die unseres Wissens bisher noch nicht veröffentlichte Beobachtung gemacht, daß die Lösungen des Schiffschen Natrium-Cupri-Biurets durch Erdalkalisalz-Lösungen unter Entstehung schwer

löslicher Erdalkalisalze des Cupri-Biurets gefällt werden. Auch schwer lösliche Erdalkalisalze des Nickel-Biurets können erhalten werden.

Barium-Cupri-Biuret: 1 g Biuret wurde in 5 ccm einer 4-n. Natronlauge gelöst, die Lösung mit Kupferhydroxyd gesättigt, von ungelöstem Kupferhydroxyd durch Zentrifugen getrennt und mit 50 ccm einer 0.1-mol. Bariumhydroxyd-Lösung versetzt. Das innerhalb weniger Minuten krystallinisch ausfallende, rotgefärbte Barium-Cupri-Biuret wurde nach einstündigem Stehenlassen in Eiswasser unter Stickstoff-Atmosphäre abgesaugt, mit Wasser ausgewaschen und auf Ton im Exsiccator über verd. Kalilauge getrocknet.

0.1367 g Sbst.: 0.0553 g CO<sub>2</sub>, 0.0295 g H<sub>2</sub>O. — 0.0956 g Sbst.: 15.95 ccm N (20°, 757 mm). — 0.1352 g Sbst.: 0.0723 g BaSO<sub>4</sub>. — 0.3515 g Sbst.: 0.0506 g Cu.

(C<sub>2</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>H<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CuBa + 2H<sub>2</sub>O. Ber. Cu 14.48, Ba 31.29, N 19.14, C 10.93, H 2.30.  
Gef. „ 14.40, „ 31.47, „ 18.98, „ 11.03, „ 2.41.

Barium-Nickel-Biuret: 2 g Biuret wurden in 100 ccm 0.1-mol. Barytlauge gelöst und mit sorgfältig ausgewaschenem, aus 0.7 g Nickel-sulfat-Hydrat durch Natronlauge gefälltem Nickelhydroxyd mehrere Stunden geschüttelt. Da die Lösung einen großen Überschuß von Biuret und Bariumhydroxyd enthielt, dürfte in dieser Zeit das Nickelhydroxyd quantitativ in das Komplexsalz übergegangen sein. Nach 24-stdg. Stehen wurde das entstandene, gelbe Barium-Nickel-Biuret unter Stickstoff-Atmosphäre abgesaugt, mit Wasser ausgewaschen und auf Ton im Exsiccator über Kalilauge getrocknet.

0.0554 g Sbst.: 0.0215 g CO<sub>2</sub>, 0.0160 g H<sub>2</sub>O. — 0.0590 g Sbst.: 9.02 ccm N (21°, 767 mm). — 0.0821 g Sbst.: 0.0404 g BaSO<sub>4</sub>, 0.0497 g Ni-Dimethyl-glyoxim.

(C<sub>2</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>H<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NiBa + 4H<sub>2</sub>O. Ber. Ni 12.48, Ba 29.22, N 17.87, C 10.21, H 3.00.  
Gef. „ 12.30, „ 28.96, „ 17.62, „ 10.58, „ 3.23.

Der Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft, die uns zur Durchführung der Versuche Mittel und Apparate zur Verfügung stellte, sagen wir auch an dieser Stelle unseren besten Dank.

## 280. Wilhelm Traube und Hans Härtling: Zur Kenntnis des Seiden-Fibroins (Nach Versuchen von Vera Senftner und Sylvia Kell<sup>1)</sup>).

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

(Eingegangen am 25. Juni 1935.)

Das Seiden-Fibroin gehört bekanntlich zu den die sog. Biuret-Reaktion gebenden Substanzen: löst man es in Alkalilauge, so nimmt diese alkalische Lösung auf Zufügung eines Tropfens einer Kupfersalz-Lösung, indem Kupfer in Lösung geht, eine zwiebelrote Färbung an. Stellt man den Versuch mit einer größeren Menge Fibroin an, und verwendet man zweckmäßiger an Stelle des Kupfersalzes das Hydroxyd des Kupfers, und

<sup>1)</sup> Die hier mitgeteilten Versuche sind zum größten Teil ausführlicher in den Dissertationen von Vera Senftner und Sylvia Kell (Berlin 1932 und 1934) beschrieben. Die Untersuchung hat noch kein abschließendes Resultat geliefert; da wir aber an ihrer Fortführung durch äußere Umstände gehindert sind, so veröffentlichen wir die bis jetzt erzielten Ergebnisse, die vielleicht ein gewisses Interesse bieten.