Über die Hydrazinate einiger Metallsalze.

Von

HARTWIG FRANZEN und HUBERT L. LUCKING.

(II. Mitteilung.)¹

Vor einiger Zeit haben HOFMANN und MARBURG² die eigentümliche Beobachtung gemacht, daß beim Mischen wässriger Lösungen von Merkurinitrat und Hydrazinnitrat ein Niederschlag von Merkurinitratmonohydrazin entsteht.

Das Eigentümliche bei diesem Vorgange ist, daß hier ein Metallsalzhydrazinat in saurer Lösung entsteht. CURTIUS und SCHRADER³ und HARTWIG FRANZEN und O. v. MAYER¹ haben nämlich gezeigt, daß Metallsalzhydrazinate teilweise schon gegen Wasser außerordentlich empfindlich sind und von verdünnten Säuren sehr leicht gelöst werden.

Der Vorgang bei der HOFMANN und MARBURGSchen Reaktion läßt sich wohl so deuten, daß beim Mischen der beiden Salzlösungen zunächst ein Doppelsalz entsteht. Aus Merkurinitrat und Hydrazinnitrat würde sich dann zunächst Merkurinitrathydrazinnitrat bilden.

Durch das Wasser wird dann diese Verbindung in weitgehendem Masse hydrolysiert und das unlösliche Hydrazinnitratmonohydrazin fällt aus

Die Hydrolyse schreitet so weit fort, bis die frei gewordene Salpetersäure ihr das Gleichgewicht hält.

Wir haben nach Analogiefällen der von HOFMANN und MARBURG entdeckten Reaktion gesucht und zunächst die Salze des Kobalts,

¹ Die erste Mitteilung siehe *Z. anorg. Chem.* **60** (1908), 247.

² *Lieb. Ann.* **305** (1899), 215; *Ber. deutsch. chem. Ges.* **30** II (1897), 2019.

³ *Journ. prakt. Chem.* [2] **50** (1894), 311.

Nickels und Kupfers mit den Halogenwasserstoffsäuren auf ihr Verhalten gegenüber den entsprechenden Salzen des Hydrazins untersucht und hierbei einige ähnliche Fälle aufgefunden.

Mischt man wässrige Lösungen von Kobaltjodid und von Nickeljodid mit einer wässrigen Lösung von Hydrazinjodid, so bleibt die Lösung zunächst klar; bald aber beginnt die Ausscheidung von pulverigen Niederschlägen, welche sich bei der Analyse als Kobaltjodidihydrazin und Nickeljodidihydrazin erwiesen. Die Körper sind nach folgenden Gleichungen entstanden.

Diese beiden Körper sind gegen Wasser relativ beständig, während sonst die Hydrazinate durch Wasser leicht zersetzt werden. Die Bromide und Chloride des Kobalts und Nickels geben mit den entsprechenden Hydrazinsalzen keine Hydrazinate. Beim Zusammenmischen der wässrigen Lösungen blieb diese klar und beim Eindampfen schieden sich die entsprechenden Doppelsalze aus. Es wurden so erhalten:

Kobaltobromid-di-Hydrazinmonobromid

Kobaltochlorid-di-Hydrazinmonochlorid

Nickelobromid-di-Hydrazinmonobromid

Nickelochlorid-tri-Hydrazinmonochlorid

Cuprichlorid-di-Hydrazinmonochlorid

Letzteres Salz entspricht vollkommen dem Cuprichlorid-di-Ammoniumchlorid $\text{CuCl}_2(\text{NH}_4\text{Cl})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$. Den Kobalt- und Nickeldoppelsalzen entsprechende Ammoniumdoppelsalze scheinen nicht bekannt zu sein; das Nickelochlorid-tri-Hydrazinmonochlorid fällt überhaupt vollkommen aus der Reihe heraus. — Doppelsalze von Nickelochlorid und Kobaltochlorid mit Hydrazinbichlorhydrat scheinen nicht existenzfähig zu sein.

Da es gelungen war durch Zusammenmischen wässriger Lösungen von Nickeljodid und Kobaltjodid mit wässrigen Lösungen von Hydrazinmonojodhydrat Hydrazinate der betreffenden Jodide zu erhalten, lag die Vermutung nahe, daß man auf analogem Wege Hydrazinate erhalten könne, wenn die Hydrazinsalze schwächerer Säuren mit den Metallsalzen derselben Säuren zusammengebracht würden. Es gelang in der Tat aus Metallcyaniden und Hydrazincyanid Hydrazinate zu erhalten.

Hydrazincyanid ist anscheinend noch nicht in der Literatur beschrieben. Bringt man wasserfreie Blausäure und frisch destilliertes Hydrazinhydrat zusammen, so mischen sich die beiden Flüssigkeiten nicht; auch durch heftiges Schütteln läßt sich keine homogene Mischung erzielen, beim Stehen tritt wieder Trennung in zwei Schichten ein. In Alkohol und Wasser lösen sich dagegen die beiden Flüssigkeiten klar auf; diese Lösungen, in welchen wahrscheinlich Hydrazincyanid vorhanden ist, zersetzen sich beim Aufbewahren unter Entwicklung von Ammoniak und Abscheidung von dunkelrotbraun gefärbten Substanzen. Bei einem Versuche, das Hydrazincyanid durch Verdunsten der wässrigen Lösung im Vakuumexsikkator zu erhalten, hinterblieb Hydrazinhydrat, welches durch Zersetzungsprodukte des Hydrazincyanids dunkel gefärbt war. Die Affinität des Hydrazins und der Cyanwasserstoffsäure ist jedenfalls sehr gering.

Bringt man eine wässrige Lösung von Hydrazincyanid mit Metallcyaniden zusammen, so lösen sich diese darin auf; werden die klaren Lösungen nun im Vakuum eingedunstet, so erhält man kristallinische Rückstände, die aus den Hydrazinaten von Metallcyaniden bestehen.

So wurde aus Cadmiumcyanid und Hydrazincyanid das Cadmiumcyaniddihydrazin $\text{Cd}(\text{CN})_2(\text{N}_2\text{H}_4)_2$, aus Zinkcyanid Zinkcyaniddihydrazin $\text{Zn}(\text{CN})_2(\text{N}_2\text{H}_4)_2$, aus Silbercyanid Silbercyanidmonohydrazin AgCNN_2H_4 , aus Cupricyanid Cupricyanidmonohydrazin $\text{Cu}(\text{CN})_2\text{N}_2\text{H}_4$ und aus Nickelcyanid-Nickelcyanidtrihydrazin $\text{Ni}(\text{CN})_2 \cdot 3\text{N}_2\text{H}_4$ erhalten. Etwas anders liegen die Verhältnisse beim Kobaltcyanid; hier bildet sich kein Hydrazinat sondern Kobaltcyanidhydrazincyanid $\text{Co}(\text{CN})_2(\text{N}_2\text{H}_4\text{HCN})_4$.

Kobaltjodiddihydrazin.

Konzentrierte wässrige Lösungen von Hydrazinmonojodid (12.4 g) und Kobaltjodid (12 g) wurden miteinander gemischt, wobei sofort

ein rosenrotes kristallines Pulver ausfiel. Abgesaugt, mit Wasser, dann mit Alkohol und Äther gewaschen und im Vakuumexsikkator getrocknet. Beim Eindunsten der Mutterlaugen im Vakuumexsikkator fiel mehr von dem rosenroten Pulver aus.

Das Kobaltojodididihydrazin ist ein rosenrotes Pulver, welches sich in Säuren leicht, in Wasser kaum löst. Das Salz, welches beim Eindunsten der Mutterlauge im Vakuumexsikkator ausfällt, ist viel dunkler gefärbt als das, welches sich direkt beim Zusammenmischen der beiden Lösungen ausscheidet.

0.6995 g Substanz	gaben	0.2839 g CoSO_4 .
0.5846 g	„	0.2393 g CoSO_4 .
0.1234 g	„	15.2 ccm N (13° , 762 mm).
0.1689 g	„	21.6 „ N (13° , 750 „).
0.2978 g	„	37.8 „ N (14° , 758 „).
0.2834 g	„	35.7 „ N (13° , 762 „).
0.2850 g	„	0.3486 g AgJ.

Ber. für $\text{CoN}_4\text{H}_8\text{J}_2$:	Gefunden:		
15.64 % Co	15.44	15.58 % Co.	
14.89 „ N	14.52	14.86	14.83 14.87 % N.
67.31 „ J	66.12 % J.		

Leichter und in besserer Ausbeute erhält man das Kobaltojodididihydrazin durch Mischen einer wässrigen Lösung von Kobaltojodid mit Hydrazinhydrat.

Kobaltobromid-di-Hydrazinmonobromid.

Konzentrierte wässrige Lösungen der berechneten Mengen der beiden Salze wurden miteinander gemischt und die klare Lösung im Vakuumexsikkator eingedunstet. Die ausgeschiedene Kristallmasse wird abgesaugt, mit wenig eiskaltem Wasser gewaschen und getrocknet.

Das Kobaltobromid-di-Hydrazinmonobromid bildet eine grob kristalline braunrote Masse, die sich in Wasser außerordentlich leicht löst. Das Kristallwasser geht beim Erhitzen auf 100° fort, wobei die Kristalle eine blaue Farbe annehmen.

0.3768 g Substanz	gaben	0.1138 g CoSO_4 .
0.4670 g	„	0.1407 g CoSO_4 .
0.2444 g	„	22.7 ccm N (10° , 762 mm).
0.2674 g	„	25.3 ccm N (12° , 758 „).

0.4544 g	Substanz gaben	0.6618 g	AgBr.
0.2124 g	„ „	0.3085 g	AgBr.
0.3768 g	„ verloren	0.0536 g	H ₂ O.
0.4670 g	„ „	0.0661 g	H ₂ O.

Ber. für $\text{CoN}_4\text{H}_{10}\text{Br}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$:

Gefunden:

11.41 %	Co	11.49	11.47 %	Co.
10.86 „	N	11.08	11.13 „	N.
61.85 „	Br	61.98	61.72 „	Br.
13.83 „	H ₂ O	14.22	14.15 „	H ₂ O.

Kobaltochlorid-di-Hydrazinmonochlorid.

Konzentrierte wässrige Lösungen von 9 g Kobaltochlorid ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) und von 5 g Hydrazinmonochlorhydrat wurden miteinander gemischt und die klare Lösung im Vakuumexsikkator über Kali und Schwefelsäure eingedunstet. Die ausgeschiedenen braunroten Kristalle wurden abgesaugt, mit wenig eiskaltem Wasser nachgewaschen und getrocknet. Das Salz ist in Wasser außerordentlich leicht löslich und nur schwierig daraus umkristallisieren. Bei 100° verliert es sein Kristallwasser vollkommen und wird dunkelblau; auch im Vakuumexsikkator über Kali und Schwefelsäure verliert es langsam Kristallwasser und nimmt eine violette Farbe an.

0.2620 g	Substanz gaben	0.1380 g	CoSO_4 .
0.2800 g	„ „	0.1446 g	CoSO_4 .
0.3286 g	„ „	0.1680 g	CoSO_4 .
0.2619 g	„ „	40.0 ccm	N (12°, 762 mm).
0.5735 g	„ „	90.0 „	N (15°, 750 „
0.2207 g	„ „	35.75 „	N (12°, 746.5 mm.)
0.2207 g	„ „	0.4182 g	AgCl.
0.1878 g	„ verloren	0.0220 g	H ₂ O.
1.4606 g	„ „	0.1723 g	H ₂ O.

Ber. für $\text{CoN}_4\text{H}_{10}\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$:

Gefunden:

19.47 %	Co	20.04	19.65	19.52 %	Co.
18.53 „	N	18.10	18.05	18.76 „	N.
46.79 „	Cl	46.85	—	— „	Cl.
11.79 „	H ₂ O	11.72	11.80	— „	H ₂ O.

Nickeliodid-di-Hydrazin.

Konzentrierte wässrige Lösungen von 12.4 g Hydrazinmoniodid und 12 g Nickeliodid wurden miteinander gemischt; diese Lösung ist zunächst klar, beim Stehen scheidet sich aber allmählich ein gelbes Pulver ab, dessen Menge sich beim Verdunsten im Vakuumexsikkator noch vermehrt. Das Pulver wurde abgesaugt, zuerst mit Wasser, dann mit Alkohol und Äther gewaschen und im Vakuumexsikkator getrocknet. Das Nickeliodiddihydrazin ist ein gelbes kristallines Pulver, welches sich in Säuren leicht löst und in Wasser anscheinend unlöslich ist. Leichter erhält man das Nickeliodiddihydrazin durch Mischen einer wässrigen Lösung von Nickeliodid mit Hydrazinhydrat; das Hydrazinat fällt sofort als gelber Niederschlag aus.

0.4214 g Substanz gaben	0.0824 g NiO.
0.1273 g „ „	15.5 ccm N (12°, 760 mm).
0.1561 g „ „	19.8 „ N (20°, 760 „).
0.1721 g „ „	21.7 „ N (13°, 752 „).
0.1926 g „ „	24.1 „ N (15°, 758 „).
0.2342 g „ „	0.2860 AgJ.

Berechnet für $\text{NiN}_4\text{H}_8\text{J}_2$:	Gefunden:
15.57 % Ni	15.36 % Ni.
14.90 „ N	14.41 14.46 14.63 14.52 %.
67.38 „ J	66.01 % J.

Nickelobromid-di-Hydrazinmonobromid.

Konzentrierte wässrige Lösungen der berechneten Menge von Hydrazinmonobromid und von Nickelobromid wurden miteinander gemischt und die klare Lösung im Vakuumexsikkator eingedampft. Die sich allmählich abscheidende dunkelgrüne Kristallmasse wird abgesaugt, mit wenig eiskaltem Wasser nachgewaschen und an der Luft getrocknet.

Das Nickelobromid-di-Hydrazinmonobromid bildet eine dunkelgrüne Kristallmasse, die sich in Wasser außerordentlich leicht löst. Im Vakuumexsikkator und sogar schon beim Liegen an der Luft verliert es einen Teil seines Kristallwassers und läuft braun an. Bei 100° verliert es sein Kristallwasser vollkommen und wird hellgelb.

0.7241 g	Substanz gaben	0.0999 g	NiO.
0.2668 g	„ „	25.0 ccm	N (12°, 758 mm).
0.2777 g	„ „	25.9 „	N (12°, 756 „).
0.1828 g	„ „	18.0 „	N (20°, 760 „).
0.2668 g	„ „	0.3863 g	AgBr.
0.2277 g	„ „	0.3301 g	AgBr.
0.6192 g	„ verloren	0.0867 g	H ₂ O.

Berechnet für NiN ₄ H ₁₀ Br ₄ ·4H ₂ O:		Gefunden:		
11.36 %	Ni	10.87 %	Ni.	
10.85 „	N	11.04	10.95	11.19 % N.
61.83 „	Br	61.62	61.72 %	Br.
13.94 „	H ₂ O	14.00 %	H ₂ O.	

Nickelochlorid-tri-Hydrazinmonochlorid.

Eine konzentrierte wässrige Lösung von 15.5 g Hydrazinmonochlorhydrat wurde mit einer ebensolchen Lösung von 12 g Nickelochlorid (NiCl₂·6H₂O) gemischt und die klare grüne Lösung im Vakuumexsikkator über Kali und Schwefelsäure eingedampft. Es scheiden sich allmählich schöne grüne Kristalle in Krusten aus; diese werden abgesaugt, mit wenig Wasser nachgewaschen und im Vakuumexsikkator getrocknet.

Glänzende grüne Kristalle, die in Wasser leicht löslich sind; aus der Lösung wird das Salz durch Alkohol als blafsgrünes Pulver wieder ausgefällt. Es verliert bei längerem Erhitzen im VICTOR MEYERschen Toluolbade sein Kristallwasser vollständig; es ist etwas hygroskopisch.

0.4812 g	Substanz gaben	0.1006 g	NiO.
0.1549 g	„ „	31.70 ccm	N (12°, 756 mm).
0.3710 g	„ „	77.26 „	N (16°, 748 „).
0.2511 g	„ „	0.5006 g	AgCl.
1.0024 g	„ „	2.0292 g	AgCl.
0.8574 g	„ verloren beim Erhitzen	0.0437 g	H ₂ O.

Berechnet für NiN ₆ H ₁₆ Cl ₆ , H ₂ O:		Gefunden:	
16.61 %	Ni	16.43 %	Ni.
23.84 „	N	24.07	23.78 % N.
50.17 „	Cl	49.29	50.05 % Cl.
5.10 „	H ₂ O	5.10 %	H ₂ O.

Cuprichlorid-di-Hydrazinmonochlorid.

Konzentrierte wässrige Lösungen von Hydrazinmonochlorid und Kuprichlorid wurden miteinander gemischt. Die Mischung erwärmte sich und färbte sich unter Gasentwicklung dunkelbraun. Beim Erkalten schieden sich farblose Kristallblättchen und schöne blaue Kristalle ab; die blauen Kristalle wurden durch Auslesen abgetrennt; die Ausbeute ist nur sehr gering.

Das Cuprichlorid-di-Hydrazinmonochlorid bildet prismatische, tief dunkelblaue Kristalle; sie schmelzen bei 85° und zersetzen sich beim Lösen in Wasser.

0.3438 g	Substanz	gaben	0.1328 g	CuCNS.
0.2506 g	„	„	38.7 ccm	N (10° , 749 mm).
0.2393 g	„	„	0.4468 g	AgCl.

Berechnet für $\text{CuN}_4\text{H}_{10}\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$:	Gefunden:
20.67 % Cu	20.19 % Cu.
18.25 „ N	18.13 „ N.
46.09 „ Cl	46.17 „ Cl.

Cadmiumcyanid-dihydrazin.

Eine Lösung von Hydrazincyanid wird mit Cadmiumcyanid gesättigt und die Lösung im Vakuumexsikkator verdunstet.

10 g Cadmiumcyanid werden in viel heißem Wasser gelöst und mit 15 g Hydrazinhydrat versetzt. Schon in der Hitze fallen farblose Kristalle aus, deren Menge beim Erkalten noch größer wird. Abgesaugt, mit Alkohol und Äther nachgewaschen und im Vakuumexsikkator getrocknet.

Das Cadmiumcyanid-dihydrazin ist ein farbloses kristallines Pulver, welches sich in verdünnten Säuren leicht löst.

0.8032 g	Substanz	gaben	0.4488 g	CdO.
0.3023 g	„	„	64.4 ccm	N (17° , 752 mm).
0.3501 g	„	„	74.9 „	N (16° , 748 „).
0.4231 g	„	„	0.4887 g	AgCN.

Berechnet für $\text{Cd}(\text{CN})_2 \cdot 2\text{N}_2\text{H}_4$:	Gefunden:
49.15 % Cd	48.91 % Cd.
24.56 „ N	24.33 24.42 % N.
22.77 „ CN	22.45 % CN.

Zinkeyanid-dihydrazin.

10 g Zinkeyanid werden in der berechneten Menge Hydrazincyanidlösung gelöst und die Lösung im Vakuumexsikkator eingedunstet. Es kristallisieren schöne farblose Nadeln aus, die in einer dickflüssigen Mutterlauge verteilt sind. Die Nadeln lassen sich direkt nicht abfiltrieren; die Masse wird mit 50% Alkohol behandelt, hierin löst sich die dickflüssige Mutterlauge, während die Nadeln ungelöst zurückbleiben. Jetzt wird abgesaugt, mit Alkohol und Äther nachgewaschen und im Vakuumexsikkator getrocknet.

Dasselbe Salz erhält man durch Lösen von Zinkoxyd in Hydrazincyanidlösung und Verdampfen im Vakuumexsikkator.

Das Zinkeyanid-dihydrazin bildet schöne farblose Nadeln; mit Wasser zersetzt es sich unter Abscheidung von Zinkeyanid.

0.8414 g Substanz gaben	0.3671 g ZnO.
0.1045 g „ „	28.3 ccm N (12°, 750 mm).
0.1340 g „ „	34.8 „ N (15°, 758 „).
0.3004 g „ „	80.8 „ N (18°, 758 „).
0.1982 g „ „	0.2882 g AgCN.

Berechnet für $\text{Zn}(\text{CN})_2 \cdot 2\text{N}_2\text{H}_4$:	Gefunden:
35.99 % Zn	35.91 % Zn.
30.91 „ N	31.52 30.17 30.84 % N.
28.66 „ CN	28.26 % CN.

Silbercyanidmonohydrazin.

8 g frisch gefälltes feuchtes Silbercyanid wurde in der berechneten Menge Hydrazincyanidlösung gelöst, von etwas ausgeschiedenem metallischen Silber abfiltriert und im Vakuumexsikkator eingedunstet. Hierbei scheidet sich fortwährend metallisches Silber aus, am Rande setzen sich farblose Kristalle ab. Diese werden mechanisch von dem metallischen Silber getrennt und getrocknet.

Silbercyanidmonohydrazin bildet farblose Kristalle, die sich beim Liegen an der Luft unter Schwärzung zersetzen; mit Wasser tritt ebenfalls Zersetzung unter Abscheidung von metallischem Silber ein. Wegen der großen Zersetzlichkeit gelang es nicht, größere Mengen der Substanz zu erhalten.

0.1310 g Substanz gaben	0.1141 g AgCl.
0.088 g „ „	0.0769 g AgCl.

Berechnet für AgCNN_2H_4 :

65.38 % Ag

Gefunden:

65.56 65.48 % Ag.

Cupricyanid-monohydrazin.

Frisch gefälltes Kuprizyanid wird mit der berechneten Menge Hydrazincyandlösung behandelt, wobei es mit brauner Farbe in Lösung geht; die Lösung wird im Vakuumexsikkator eingedunstet, wobei sich kurze gelbe Nadeln ausscheiden: diese werden abgesaugt, mit Alkohol und Äther gewaschen und im Vakuumexsikkator getrocknet.

Cupricyanidmonohydrazin kristallisiert in glänzenden gelben Nadeln, die bei 160—162° schmelzen. Es ist unlöslich in Wasser und in kalten verdünnten Säuren, löslich in warmen verdünnten Säuren.

0.7911 g Substanz gaben 0.4479 g CuO.

0.6572 g „ „ 0.3578 g CuO.

0.2636 g „ „ 47.0 ccm N (21°, 753 mm).

0.2050 g „ „ 33.6 „ N (19°, 756 „).

Berechnet für $\text{Cu}(\text{CN})_2\text{N}_2\text{H}_4$:

43.04 % Cu

19.00 „ N

Gefunden:

45.24 43.50 % Cu.

20.47 18.68 „ N.

Mercuricyanid-monohydrazin.

Eine Lösung von 10 g Mercuricyanid wurde mit der berechneten Menge Hydrazincyandlösung versetzt und die Lösung im Vakuumexsikkator eingedunstet; es schied sich zunächst ein schwarzes Pulver (metallisches Quecksilber?) aus, von welchem abfiltriert wurde; beim weiteren Eindampfen wurden lange farblose Nadeln erhalten; diese wurden abgesaugt, mit Alkohol und Äther gewaschen und im Vakuumexsikkator getrocknet.

Die Analyse zeigte, daß es das schon von HOFMANN und MARBURG¹ dargestellte Quecksilbercyanidmonohydrazin ist.

0.8790 g Substanz gaben 0.7170 g HgS.

0.3616 g „ „ 31.3 ccm N (18°, 748 mm).

0.2801 g „ „ 23.7 „ N (16°, 758 „).

¹ *Lieb. Ann.* 305, 215.

Berechnet für $\text{Hg}(\text{CN})_2\text{N}_2\text{H}_4$:	Gefunden:
70.42 % Hg	70.29 % Hg.
9.86 „ N (Hydrazin)	9.79 9.80 % N (Hydrazin).

Nickelcyanid-trihydrazin.

Nickelcyanid wird in der berechneten Menge Hydrazincyanidlösung aufgelöst und die Lösung im Vakuumexsikkator eingedunstet; es scheiden sich bis zu 14 cm lange gelbe Nadeln aus; diese werden abgesaugt, mit Alkohol und mit Äther gewaschen und im Vakuumexsikkator getrocknet.

Das Nickelcyanid-trihydrazin bildet lange, schön gelbe Nadeln, die beim Liegen an der Luft rot werden. Sie schmelzen bei 120 bis 121°, beim Erhitzen entweicht Ammoniak und Cyanwasserstoff.

0.7850 g Substanz gaben	0.2868 g NiO.
0.1316 g „ „	62.9 ccm N (16°. 744 mm).

Berechnet für $\text{Ni}(\text{CN})_2 \cdot 3\text{N}_2\text{H}_4$:	Gefunden:
28.34 % Ni	28.71 % Ni.
54.23 „ N	54.25 „ N.

Die Hydrazinstickstoffbestimmungen und die Cyanwasserstoffbestimmungen gaben ganz unregelmäßige Werte.

Kobaltcyanidhydrazincyanid.

8 g Kobaltcyanid wurden in der berechneten Menge Hydrazincyanidlösung gelöst und die klare Lösung im Vakuumexsikkator eingengt. Es schieden sich allmählich farblose prismatische Kristalle aus. Diese wurden abgesaugt, mit Alkohol, dann mit Äther gewaschen und im Vakuumexsikkator getrocknet. Man darf die Kristalle nicht zu lange im Vakuumexsikkator verweilen lassen, weil sie dann trübe werden und zu einem Pulver zerfallen, wahrscheinlich unter Verlust von Hydrazin und Cyanwasserstoff. Die Kristalle ziehen an der Luft Feuchtigkeit an und bedecken sich mit einer Schicht von Kobaltcyanid.

0.4727 g Subst. gab.	0.2318 g CoSO_4 .
0.4970 g „ „	0.3902 g CoSO_4 .
0.4016 g „ „	0.1816 g CoSO_4 .

0.1768 g	Subst. gab.	88.2 ccm N (21°, 757 mm)	Gesamtstickstoff.
0.1976 g	„	44.36 „ N (17°, 760 „)	
0.3441 g	„	74.8 „ N (18°, 748 „)	
0.1522 g	„	37.3 „ N (18°, 756 „)	
0.2753 g	„	0.3902 g AgCN.	
0.3718 g	„	0.5996 g AgCN.	
0.1586 g	„	0.2644 g AgCN.	

Berechnet für $(N_2H_4)_4Co(CN)_6$:		Gefunden:		
17.17 %	CO	18.66	19.51	17.16 % CO.
57.21 „	Gesamt-N	56.37 %		Gesamt-N.
32.68 „	Hydrazin-N	25.92	24.59	28.01 % Hydrazin.
45.46 „	CN	27.55	31.34	32.40 „ CN.

In der wässerigen Lösung dieses Salzes scheint nur ein Teil des Cyanwasserstoffs in Ionenform vorhanden zu sein; die Analysen sprechen dafür, daß vier der sechs vorhandenen CN-Gruppen ionisiert sind.

Berechnet für 4 Mol. ion. HCN:		Gefunden:		
30.31 %	CN	27.55	31.34	32.40 % CN.

Heidelberg, Chem. Institut der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 18. Januar 1911.