Über die Hydrazinate einiger Metallsalze.

Von

HARTWIG FRANZEN und O. VON MAYER.

Bald nach der Entdeckung des Hydrazins durch CURTIUS wurde auch den anorganischen Verbindungen dieses so überaus interessanten Körpers erhöhte Aufmerksamkeit geschenkt. Es wurde von CURTIUS selbst und von ihm zusammen mit seinen Schülern eine ganze Reihe Salze des Hydrazins mit anorganischen Säuren dargestellt und bei dieser Gelegenheit auch einige Hydrazinate von Metallsalzen aufgefunden.

CURTIUS und SCHRADER¹ haben folgende Hydrazinate dargestellt:

Nickelosulfattrihydrazin	$\text{NiSO}_4(\text{N}_2\text{H}_4)_3$
Kobaltosulfattrihydrazin	$\text{CoSO}_4(\text{N}_2\text{H}_4)_3?$
Zinksulfatdihydrazin	$\text{ZnSO}_4(\text{N}_2\text{H}_4)_2$
Zinkchloriddihydrazin	$\text{ZnCl}_2(\text{N}_2\text{H}_4)_2$
Cadmiumchloriddihydrazin	$\text{CdCl}_2(\text{N}_2\text{H}_4)_2\text{H}_2\text{O}$.

Später haben dann noch HOFMANN und MARBURG² einige Hydrazinate der Quecksilber- und Kupfersalze erhalten:

Mercurichloridmonohydrazin	$\text{HgCl}_2\text{N}_2\text{H}_4$
Mercuribromidmonohydrazin	$\text{HgBr}_2\text{N}_2\text{H}_4$
Mercurijodidmonohydrazin	$\text{HgJ}_2\text{N}_2\text{H}_4$
Mercuricyanidmonohydrazin	$\text{Hg}(\text{CN})_2\text{N}_2\text{H}_4$
Mercurinitratmonohydrazin	$\text{Hg}(\text{NO}_3)_2\text{N}_2\text{H}_4$
Mercuronitratmonohydrazin	$\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2\text{N}_2\text{H}_4$
Mercurinitritmonohydrazin	$\text{Hg}(\text{NO}_2)_2\text{N}_2\text{H}_4$
Mercurisulfatmonohydrazin	$\text{HgSO}_4\text{N}_2\text{H}_4$
Cuprichloriddihydrazin	$\text{CuCl}_2(\text{N}_2\text{H}_4)_2$
Cuprinitratmonohydrazin	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\text{N}_2\text{H}_4$.

¹ TH. CURTIUS und F. SCHRADER, *Journ. prakt. Chem.* [2] **50** (1894), 311.

² K. A. HOFMANN und EDUARD C. MARBURG *A.* **305** (1899), 214; *B.* **30 II** (1897), 2019.

Seit den Arbeiten von CURTIUS und SCHRADER und von HOFMANN und MARBURG haben die Untersuchungen über die Hydrazinate von Metallsalzen geruht.

Wir haben diese Untersuchungen nun wieder aufgenommen, einmal um einen Vergleich dieser Körperklasse mit den Ammoniakaten zu ermöglichen, und dann vor allen Dingen um zu sehen, ob sich nicht den Ammoniakaten mit dreiwertigem Kobalt entsprechende Hydrazinate darstellen lassen würden.

Bei unseren Untersuchungen sind wir von der Voraussetzung ausgegangen, daß durch Einwirkung von Hydrazinhydrat auf die Kobaltamminsalze die diesen Körpern analogen Hydrazinverbindungen entstehen würden. Daß also z. B. aus dem Pentamminkobaltichlorid $\text{Cl}_3\text{Co}(\text{NH}_3)_5$ das entsprechende Pentahydrazinkobaltichlorid $\text{Cl}_3\text{Co}(\text{N}_2\text{H}_4)_5$ entstehen würde nach folgender Gleichung:

wobei vorläufig noch nicht entschieden wurde, ob das Hydrazin imstande sei, 1 oder 2 Moleküle Ammoniak zu ersetzen. Ähnliche Reaktionen sind ja bekannt; man kann z. B. durch Einwirkung von Äthylendiamin auf Ammoniakverbindungen die den Ammoniakverbindungen entsprechenden Äthylendiaminverbindungen erhalten. Die Reaktion zwischen Hydrazinhydrat und den Kobaltverbindungen verläuft nun aber nicht in der eben angedeuteten Weise, sondern man erhält anstatt der erwarteten Kobalthydrazinverbindungen mit dreiwertigem Kobalt solche mit zweiwertigem Kobalt. Das Hydrazinsulfat wirkt also reduzierend auf diese Kobaltverbindungen ein. So erhält man z. B. aus dem Pentamminkobaltichlorid $\text{Cl}_3\text{Co}(\text{NH}_3)_5$ das Kobaltochloriddihydrazin $\text{Cl}_2\text{Co}(\text{N}_2\text{H}_4)_2$:

Durch Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Hexaminsalze entstehen dieselben Körper wie bei der Einwirkung auf Pentamminsalze. So wurde aus dem Kobaltihexamminchlorid, dem alten Luteokobaltchlorid, ebenfalls Kobaltochloriddihydrazin erhalten:

Auch aus den Aquopentaminsalzen entstehen dieselben Körper. Es wurden so durch Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Kobaltamminsalze folgende Kobaltosalzhydrazinate erhalten:

Kobaltochloriddihydrazin aus

1. Hexamminkobaltichlorid,
2. Pentamminkobaltichlorid,
3. Aquopentamminkobaltichlorid;

Kobaltobromiddihydrazin aus

Pentamminkobaltibromid;

Kobaltooxalatdihydrazin aus

1. Aquopentamminkobaltioxalat,
2. Hexamminkobaltioxalat;

Kobaltosulfattrihydrazin aus

Pentamminkobaltisulfat;

Kobaltonitrattrihydrazin aus

Pentamminkobaltinitrat.

Die Reaktion wird einfach in der Weise angestellt, daß man das betreffende Kobaltsalz mit einem Überschuß von 50% Hydrazinhydrat übergießt und das Gemenge bis zum Aufhören der Gasentwicklung auf dem Wasserbade erwärmt, dann absaugt, gut mit Alkohol und Äther nachwäscht und im Vakuumexsiccator über Kali und Schwefelsäure trocknet. Die Reaktion zwischen dem Kobaltsalz und dem Hydrazinhydrat beginnt meistens schon in der Kälte; sie wird beim Erwärmen mitunter sehr stürmisch, so daß man sich vor einem Übersäumen des Reaktionsgemisches zu hüten hat. Am Anfang der Reaktion geht meistens das Kobaltaminsalz mit tief dunkelroter Farbe in Lösung, bei weiterem Erwärmen der Reaktionsmasse fällt dann in dem Maße, wie Ammoniak entweicht, das in verdünntem Hydrazin unlösliche Kobalthydrazinsalz aus, während die überstehende Flüssigkeit nach Beendigung der Reaktion fast farblos ist. Nach der eben beschriebenen Methode erhält man die Kobaltverbindungen meistens in der berechneten Ausbeute.

Ein anderer Weg zur Darstellung der Metallsalzhydrazinate ist von CURTIUS und SCHRADER¹ beschrieben worden. Versetzt man die Hydrazindoppelsulfate oder Hydrazindoppelchloride des Nickels, Kobalts, Zinks und Cadmiums mit überschüssigem Ammoniak, so lösen sie sich darin auf. Entfernt man nun aus diesen Lösungen das Ammoniak durch Kochen, so fallen die Metallsalzhydrazinate aus. Dieser Weg ist jedoch nur in wenigen Fällen gangbar, wie z. B. beim Nickel, Kobalt, Zink und Cadmium, während er in

¹ l. c.

anderen Fällen, wie beim Eisen, Mangan, Quecksilber, Zinn und Kupfer, versagt, da die Hydrazindoppelsalze dieser Metalle von Ammoniak in anderer Weise zersetzt werden.

Von CURTIUS und SCHRADER wurde noch ein zweiter Weg zur Darstellung dieser Hydrazinverbindungen aufgefunden. Versetzt man die wässrige Metallsalzlösung mit überschüssigem Hydrazinhydrat, so fallen die Hydrazindoppelverbindungen, die meistens in Wasser unlöslich sind, aus. Dieser Weg hat aber für die Darstellung mancher dieser Salze grosse Nachteile, da viele der Metallsalzhydrazinate gegen Wasser außerordentlich empfindlich sind. CURTIUS und SCHRADER schreiben deshalb auch:

„Alle diese Verbindungen fallen mehr oder weniger durch Metallhydroxyde verunreinigt aus und lassen sich, da sie in Wasser unlöslich sind, durch Umkrystallisieren nicht weiter reinigen. Die Analysen ergaben daher auch nur angenäherte Resultate, aus denen die Zusammensetzung der Verbindungen aber mit Sicherheit zu entnehmen ist.“

CURTIUS¹ und GUTMANN vermochten zu reineren Produkten zu gelangen, indem sie mit wasserfreien Substanzen arbeiteten. Sie liessen z. B. Kobaltochlorid und wasserfreies Hydrazin in absolut alkoholischer Lösung aufeinander einwirken. Aber die auf diesem Wege erhaltenen Produkte sind, wie aus den Analysen hervorgeht, nicht bedeutend reiner als die durch Fällung in wässriger Lösung erhaltenen.

Eine weitere Methode zur Darstellung dieser Metallsalzhydrazinate besteht darin, dass man das mit Hydrazin zu verbindende Salz in Ammoniak auflöst, die klare Lösung mit Hydrazinhydrat versetzt und nun so lange auf dem Wasserbade erwärmt, bis der grösste Teil des Ammoniaks verjagt ist. Die in Wasser meistens unlöslichen Doppelverbindungen fallen dann aus. Diese Methode ist selbstverständlich nur anwendbar, wenn das Metallsalz in Ammoniak löslich ist und wenn die entstehende Hydrazinverbindung gegen Wasser nicht empfindlich ist. Wir haben in vielen Fällen mit dieser Methode sehr gute Resultate erhalten.

Zur Darstellung von gegen Wasser empfindlichen Hydrazinverbindungen eignet sich auch sehr gut folgende Methode, die wir in manchen Fällen mit Erfolg angewendet haben. Sie besteht darin, dass man das betreffende Metallsalz in Alkohol löst, mit einem Überschuss von Hydrazinhydrat fällt, nun absaugt und mit Alkohol

¹ Privatmitteilung der Herren Geh. Rat CURTIUS und L. GUTMANN.

und Äther nachwäscht; damit ist die Berührung des Salzes mit größeren Mengen Wasser ausgeschlossen. Auf die Weise wurden auch von HOFMANN und MARBURG einige Quecksilber- und Kupfersalzhydrazinate dargestellt. Diese Methode ähnelt in gewisser Weise der von CURTIUS und GUTMANN angewandten, nur daß die Darstellung des freien Hydrazins N_2H_4 und der absolut wasserfreien Salze umgangen wird.

Noch eine andere Methode, die namentlich bei der Darstellung der Nickelverbindungen Anwendung fand und hier zu sehr interessanten Ergebnissen führte, möge erwähnt sein. Die Methode besteht darin, daß man zuerst die Ammoniakverbindung des betreffenden Salzes darstellt und auf dieses dann in der Wärme 50% Hydrazinhydrat einwirken läßt. So wurden aus dem Nickelochloridammoniak $NiCl_2 \cdot 6NH_3$ das Nickelochloridtrihydrazin $NiCl_2 \cdot 3N_2H_4$ und aus dem Nickelobromidammoniak $NiBr_2 \cdot 6NH_3$ das Nickelobromidtrihydrazin $NiBr_2 \cdot 3N_2H_4$ gewonnen. Es ist sehr bemerkenswert, daß bei dieser Darstellungsweise Nickelhalogenverbindungen, welche 3 Hydrazinmoleküle enthalten, entstehen, während nach der direkten Methode, d. h. durch Fällen der wässrigen Lösungen des betreffenden Nickel-salzes mit Hydrazinhydrat, Nickelhalogenverbindungen mit 2 Mol. Hydrazin erhalten werden.

Eine weitere Methode, welche zur Darstellung einiger Erdalkalimetallsalzhydrazinate Anwendung fand, möge kurz Erwähnung finden. Sie besteht darin, daß man das entwässerte Erdalkalimetallsalz in warmem Hydrazinhydrat löst, von etwas nicht gelöstem trennt und nun aus der konzentrierten Lösung des Hydrazinats in Hydrazinhydrat das feste Hydrazinat durch Abkühlen oder Fällen mit Alkohol abscheidet.

Eine merkwürdige Methode zur Darstellung der Hydrazinate einiger Quecksilbersalze von Sauerstoffsäuren ist von HOFMANN und MARBURG¹ angegeben worden. Sie besteht darin, daß man auf die wässrige Lösung des Quecksilbersalzes das betreffende Hydrazinsalz einwirken läßt. Die Hydrazinate fallen dann unlöslich aus, während die Lösung freie Säure enthält.

Wie aus dieser Übersicht hervorgeht, stehen zur Darstellung der Metallsalzhydrazinate eine ganze Reihe von Methoden zur Verfügung. Unter diesen Methoden muß man eine Auswahl treffen, je nach der Natur des zu erwartenden Produktes und des zu verarbeitenden Salzes.

¹ l. c.

Bevor wir dazu übergehen, die einzelnen Verbindungen zu besprechen, mögen die in Anwendung gekommenen analytischen Methoden kurz erwähnt werden.

Der Stickstoff wurde im allgemeinen nach der Methode von DUMAS bestimmt. Die Verbindungen lassen sich meistens sehr gut verbrennen. Besondere Vorsichtsmafsregeln sind nur bei der Bestimmung des Gesamtstickstoffs in den Nitraten zu beobachten. Die Nitrate sind meistens sehr explosiv und müssen deshalb mit sehr viel Kupferoxyd gemischt in einem sehr langen Rohre verbrannt werden; auch ist es notwendig, zur Reduktion der immer entstehenden Stickoxyde mehrere sehr gut reduzierte Kupferspiralen vorzulegen. Bei einigen Salzen wurde aufer der Bestimmung des Stickstoffs nach DUMAS auch noch eine Bestimmung des Hydrazinstickstoffs nach der Methode von EBLER¹ ausgeführt. Diese Bestimmung des Hydrazinstickstoffs wurde aus dem Grunde vorgenommen, weil doch immerhin die Möglichkeit vorlag, dafs bei der Darstellung der Hydrazindoppelverbindungen aus den Ammoniakdoppelverbindungen nur ein Teil des Ammoniaks verdrängt war. Es wäre möglich, dafs z. B. bei der Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Nickelchloridammoniak $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{NH}_3$ anstatt des Nickelochloridtrihydrazins $\text{NiCl}_2 \cdot 3\text{N}_2\text{H}_4$ ein Nickelochloridtetramminmonohydrazin $\text{NiCl}_2(\text{NH}_3)_4\text{N}_2\text{H}_4$ entstünde. Die gewöhnlichen analytischen Methoden würden kaum Unterschiede zwischen dem Nickelochloridhydrazin und dem Nickelochloridtetramminmonohydrazin erkennen lassen; eine Entscheidung läfst sich nur durch eine spezielle Bestimmung des Hydrazinstickstoffs treffen. Die Analyse wurde in der Weise ausgeführt, dafs eine abgewogene Menge Substanz in einer Säure gelöst und dann zu einem bestimmten Volumen verdünnt wurde. Eine bestimmte Menge dieser Lösung kam in das äufere Gefäfs eines Zersetzungsfläschchens; es wurde konzentrierte Kalilauge hinzugegeben und in das innere Gefäfs eine Lösung von Sublimat in Kochsalzlösung eingefüllt. Dann wurden, nachdem das Zersetzungsgefäfs 10 Minuten in Wasser bei Zimmertemperatur gestanden hatte, die beiden Flüssigkeiten miteinander gemischt und der entwickelte Stickstoff, bzw. das verdrängte Luftvolumen, nachdem wieder Temperaturausgleich eingetreten war, in einem HEMPELSchen Apparat über

¹ E. EBLER, Gasometrische und titrimetrische Bestimmung des Quecksilbers durch Hydrazinsalze und die gasometrische Bestimmung des Hydrazins durch Quecksilbersalze. *Z. anorg. Chem.* **47** (1905), 377.

Quecksilber gemessen. Es stellte sich bei diesen Bestimmungen heraus, daß immer sämtliches Ammoniak verdrängt war.

Die Bestimmung der Halogene geschah in der Weise, daß eine bestimmte Menge Substanz in verdünnter Salpetersäure gelöst und dann mit Silbernitrat gefällt wurde. Eine Reduktion der Silber-salze durch das Hydrazin trat nicht ein. Die Schwefelsäure wurde in salzsaurer Lösung durch Bariumchlorid gefällt. Oxalsäure wurde durch eine Kohlenwasserstoffbestimmung ermittelt.

Was die Bestimmung der einzelnen Metalle anbelangt, so wurden diese, wenn irgend zugänglich, als Sulfate zur Wägung gebracht. Die Bestimmung wurde in der Weise vorgenommen, daß eine abgewogene Menge Substanz mehrmals mit Schwefelsäure in einem Treadwellluftbade abgeraucht und die zurückbleibenden wasser-freien Sulfate zur Wägung gebracht wurden. Bei dem Abrauchen mit Schwefelsäure wird das Hydrazin vollkommen zerstört. Auf diese Weise wurde die Bestimmung des Kobalts, Zinks, Cadmiums und Mangans durchgeführt. Das Nickel, dessen Sulfat gegen Hitze nicht besonders beständig ist, wurde in der Weise bestimmt, daß eine abgewogene Menge der Substanz in Säure gelöst, mit Natron-lauge gefällt, abfiltriert und das Nickelhydroxyd nach dem Trocknen im Wasserstoffstrom reduziert und als metallisches Nickel gewogen wurde. Eisen wurde in ähnlicher Weise gefällt und als Fe_2O_3 ge-wogen; Zinn wurde als SnO_2 bestimmt.

Nachdem nun die allgemeinen Darstellungsmethoden der Metall-salzhydrazinate und ihre analytische Behandlung besprochen worden sind, gehen wir dazu über, ihre speziellen Darstellungsmethoden und ihre Eigenschaften einer eingehenden Besprechung zu unter-ziehen. Die einzelnen Metalle sollen in folgender Reihenfolge ab-gehandelt werden:

Nickel, Kobalt, Zink, Cadmium, Eisen, Mangan, Zinn, Kupfer, Calcium, Strontium, Barium.

Nickelverbindungen wurden folgende dargestellt:

1. Nickelochloriddihydrazin	$\text{NiCl}_2(\text{N}_2\text{H}_4)_2$
2. Nickelochloridtrihydrazin	$\text{NiCl}_2(\text{N}_2\text{H}_4)_3$
3. Nickelobromiddihydrazin	$\text{NiBr}_2(\text{N}_2\text{H}_4)_2$
4. Nickelobromidtrihydrazin	$\text{NiBr}_2(\text{N}_2\text{H}_4)_3$
5. Nickelooxalatdihydrazin	$\text{Ni}(\text{COO})_2(\text{N}_2\text{H}_4)_2$
6. Nickelosulfattrihydrazin	$\text{NiSO}_4(\text{N}_2\text{H}_4)_3$
7. Nickelonitrattrihydrazin	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2(\text{N}_2\text{H}_4)_3$
8. Nickelodithionattrihydrazin	$\text{NiS}_2\text{O}_6(\text{N}_2\text{H}_4)_3$

Die Nickelverbindungen wurden entweder in der Weise dargestellt, daß man auf die feste Ammoniakverbindung Hydrazinhydrat einwirken ließ, oder daß man das Nickelsalz in Ammoniak löste, mit Hydrazinhydrat versetzte und das Ammoniak wegkochte oder schließlich eine wässrige Lösung des betreffenden Nickelsalzes direkt mit überschüssigem Hydrazinhydrat fällte. Es zeigte sich hier die merkwürdige Tatsache, daß wenn man z. B. Nickelchlorid in Wasser löste und nun mit Hydrazin fällte eine Verbindung mit 2 Mol. Hydrazin, das Nickelochloriddihydrazin $\text{NiCl}_2(\text{N}_2\text{H}_4)_2$, erhalten wurde. Erhitzte man dagegen die Ammoniakverbindung $\text{NiCl}_2(\text{NH}_3)_6$ mit überschüssigem Hydrazinhydrat, so wurde eine Hydrazindoppelverbindung mit 3 Mol. Hydrazin, das Nickelochloridtrihydrazin $\text{NiCl}_2(\text{N}_2\text{H}_4)_3$ erhalten. Ganz analog lagen die Verhältnisse beim Nickelobromid; auch hier wurde beim Fällern mit Hydrazinhydrat aus wässriger Lösung das Nickelobromiddihydrazin $\text{NiBr}_2(\text{N}_2\text{H}_4)_2$, bei der Einwirkung von Hydrazinhydrat das Nickelobromidtrihydrazin $\text{NiBr}_2(\text{N}_2\text{H}_4)_3$ erhalten. Diese beiden Fälle sind bis jetzt die einzigen geblieben, in denen es gelang, von demselben Salze Verbindungen mit 2 und mit 3 Mol. Hydrazin zu erhalten. Das Nickelooxalat-hydrazin wurde mit 2 Mol. Hydrazin, das Sulfat, Nitrat, Dithionat dagegen nur mit 3 Mol. Hydrazin erhalten. Die Verbindungen mit 2 und mit 3 Mol. Hydrazin unterscheiden sich durch ihre Farbe. Diejenigen mit 2 Mol. Hydrazin sind blauweiß, die mit 3 Mol. Hydrazin rotviolett gefärbt. In Ammoniak sind alle verhältnismäßig leicht löslich. Gegen Wasser zeigen sie im Gegensatz zu den Kobaltverbindungen eine bemerkenswerte Resistenz.

Kobaltverbindungen wurden dargestellt:

1. Kobaltochloriddihydrazin $\text{CoCl}_2(\text{N}_2\text{H}_4)_2$
2. Kobaltobromiddihydrazin $\text{CoBr}_2(\text{N}_2\text{H}_4)_2$
3. Kobaltooxalatdihydrazin $\text{Co}(\text{COO})_2(\text{N}_2\text{H}_4)_2$
4. Kobaltosulfattrihydrazin $\text{CoSO}_4(\text{N}_2\text{H}_4)_3$
5. Kobaltonitrattrihydrazin $\text{Co}(\text{NO}_3)_2(\text{N}_2\text{H}_4)_3$.

Als Darstellungsmethode für diese Kobaltverbindungen kam fast ausschließlich die Einwirkung von überschüssigem Hydrazinhydrat auf die Ammoniakverbindungen des Kobalts mit dreiwertigem Kobalt in Betracht. Die Reaktion wurde in der Weise angestellt, daß das betreffende Kobaltamminsalz mit überschüssigem Hydrazinhydrat auf dem Wasserbade bis zum Aufhören der Gasentwicklung erhitzt wurde. Die gewünschte Kobaltverbindung hatte sich dann

meistenteils als krystallines Pulver zu Boden gesetzt, während die überstehende Lauge klar geworden war. Die bei dieser Darstellungsweise eintretenden Reaktionen sind schon weiter oben erörtert worden. Es war ganz einerlei, von welcher Kobaltverbindung ausgegangen wurde, das entstandene Produkt war immer dasselbe. So wurde aus dem Aquopentamminchlorid, dem Chlorpentamminchlorid und dem Hexamminchlorid nur das Kobaltchloriddihydrazin $\text{CoCl}_2(\text{N}_2\text{H}_4)_2$ erhalten. Auch aus dem Aquopentamminoxalat und dem Hexamminoxalat entstand das Kobaltoxalatdihydrazin $\text{Co}(\text{COO})_2(\text{N}_2\text{H}_4)_2$. Dagegen entstanden aus den analogen Sulfaten und Nitraten immer nur die Verbindungen mit 3 Mol. Hydrazin, das Kobaltosulfattrihydrazin $\text{CoSO}_4(\text{N}_2\text{H}_4)_3$ und das Kobaltonitrattrihydrazin $\text{Co}(\text{NO}_3)_3(\text{N}_2\text{H}_4)_3$. Es gelang nicht, ausgehend von den Chloriden und Bromiden wie beim Nickel Verbindungen mit 2 und mit 3 Mol. Hydrazin zu erhalten.

Die Verbindungen des Kobalts mit 2 und mit 3 Mol. Hydrazin unterscheiden sich ebenso wie die des Nickels durch ihre Farbe. Die mit 2 Mol. Hydrazin sind weinrote krystalline Pulver, während die mit 3 Mol. Hydrazin gelb gefärbt sind, analog den Hexamminsalzen. In Ammoniak sind sie meistens löslich. Bemerkenswert ist ihre Empfindlichkeit gegen Wasser. Während die Nickelverbindungen durch Wasser kaum angegriffen werden, zeigen die Kobaltsalze bei der Berührung mit kaltem Wasser tiefgehende Zersetzungserscheinungen. Die gelben oder roten Kobaltverbindungen verwandeln sich in lebhaft grügefärbte Pulver, während sich das Wasser rosa färbt. Die Zusammensetzung dieser grünen Substanzen und der Mechanismus der Zersetzung konnte bis jetzt noch nicht ermittelt werden; nur so viel ist sicher, daß diese grünen Substanzen hydrazinfrei sind.

Zinkverbindungen wurden dargestellt:

Zur Darstellung der Zinkverbindungen kam ausschließlich folgende, bereits früher erwähnte Methode in Anwendung. Das betreffende Zinksalz wurde in Ammoniak gelöst, zu der ammoniaka-

lischen Lösung Hydrazinhydrat hinzugefügt und nun so lange auf dem Wasserbade erwärmt, bis der größte Teil des Ammoniaks verjagt und die Zinkdiammoniumverbindung ausgefallen war. Die Zinksalze sind alle weiß, krystalline Pulver von wenig hervorstechenden Eigenschaften.

Sie lösen sich alle leicht in Ammoniak und werden durch Wasser weitgehend zersetzt.

Cadmiumsalze wurden dargestellt:

Cadmiumchloriddihydrazin $\text{CdCl}_2(\text{N}_2\text{H}_4)_2$
 Cadmiumbromiddihydrazin $\text{CdBr}_2(\text{N}_2\text{H}_4)_2$
 Cadmiumjodiddihydrazin $\text{CdJ}_2(\text{N}_2\text{H}_4)_2$
 Cadmiumoxalatdihydrazin $\text{Cd}(\text{COO})_2(\text{N}_2\text{H}_4)_2$
 Cadmiumsulfatdihydrazin $\text{CdSO}_4(\text{N}_2\text{H}_4)_2$
 Cadmiumnitratdihydrazin $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2(\text{N}_2\text{H}_4)_2$
 Cadmiumcarbonatdihydrazin $\text{CdCO}_3(\text{N}_2\text{H}_4)_2$
 Cadmiumphosphatdihydrazin $\text{CdHPO}_4(\text{N}_2\text{H}_4)_2$.

Die Cadmiumsalze wurden einmal in der Weise dargestellt wie die Zinksalze, daß das betreffende Cadmiumsalz in Ammoniak gelöst, mit einem Überschuß von Hydrazinhydrat versetzt und nun aus der ammoniakalischen Lösung durch Vertreiben des Ammoniaks ausgefällt werden. Das Cadmiumchloriddihydrazin wurde aus der alkoholischen Lösung des Chlorids durch Hydrazinhydrat gefällt und das Carbonat schließlich durch Einwirkung von Hydrazinhydrat auf das feste Cadmiumcarbonat in der Kälte gewonnen.

Während die Cadmiumsalze im allgemeinen farblos sind, zeichnen sich die Diammoniumverbindungen der Cadmiumsalze fast alle durch eine schwach gelblichgrüne Farbe aus; einige sind jedoch farblos. Merkwürdig ist, daß das Cadmiumphosphatdihydrazin in zwei verschieden gefärbten Modifikationen auftritt. Das in der Kälte dargestellte Salz ist farblos und färbt sich erst bei längerem Aufbewahren schwach gelb, während das in der Wärme dargestellte Cadmiumphosphatdihydrazin sich durch seine intensive citronengelbe Färbung auszeichnet. Woran die Verschiedenheit der Farbe liegt, konnte bis jetzt noch nicht ermittelt werden; beide Substanzen zeigen dieselbe Zusammensetzung. Beide Modifikationen des Cadmiumphosphatdihydrazins zeichnen sich auch noch dadurch aus, daß sie lichtempfindlich sind. Läßt man sie einige Zeit am Licht liegen, so färben sich die äußeren Schichten grau; wahrscheinlich liegt hier eine Reduktionserscheinung vor. Die Cadmiumsalzhydrazinate

sind im übrigen in Ammoniak leicht löslich und zeigen im Gegensatz zu den Zinksalzen eine bemerkenswerte Resistenz gegen Wasser. Es wurde weiter auch versucht eine Hydrazinverbindung des Cadmiumsulfids CdS darzustellen; übergießt man Cadmiumsulfid mit Hydrazinhydrat, so tritt eine merkliche Wärmersteigerung auf. Aber es zeigte sich nachher bei der Analyse, daß das Cadmiumsulfid nur sehr wenig Hydrazin aufgenommen hatte. Die Cadmiumverbindungen sind von allen anderen Verbindungen diejenigen, deren Darstellung am wenigsten Schwierigkeiten macht.

An Eisensalzen wurden nur dargestellt das

Ferrochloriddihydrazin $\text{FeCl}_2(\text{N}_2\text{H}_4)_2$

Ferrooxalatdihydrazin $\text{Fe}(\text{COO})_2(\text{N}_2\text{H}_4)_2$.

Bei der Darstellung der Ferroverbindungen wurde von den Ferriverbindungen ausgegangen. Das Ferrochloriddihydrazin wurde z. B. in der Weise dargestellt, daß eine alkoholische Lösung von Ferrichlorid tropfenweise mit Hydrazinhydrat versetzt wurde. Hierbei fällt zuerst eine braunrote, schwammige Masse aus, in der jedenfalls ein Ferrichloridhydrazin vorliegt. Dieses Ferrichloridhydrazin zersetzt sich aber bald unter Gasentwicklung und geht dabei in das schwach gelbliche Ferrochloriddihydrazin über. Ähnlich wurde das Ferrooxalatdihydrazin gewonnen, nur daß bei der Darstellung dieser Verbindung die Fällung in wässriger Lösung vorgenommen wurde. Auch hier fällt zuerst ein brauner Körper aus, in dem auch wahrscheinlich eine Ferriverbindung vorliegt; diese zersetzt sich aber bald und geht in die Ferroverbindung über. Das Ferrochloriddihydrazin läßt sich nicht durch Fällen in wässriger Lösung erhalten, da es gegen Wasser außerordentlich empfindlich ist. Wegen dieser Empfindlichkeit der Eisenverbindungen gegen Wasser gelang auch bis jetzt noch nicht die Darstellung anderer Eisenverbindungen. Übergießt man das Ferrochloriddihydrazin mit Wasser, so geht die gelbe Farbe der Verbindung in eine schwarze über und das Wasser färbt sich grün.

Manganverbindungen wurden dargestellt:

Manganochloriddihydrazin $\text{MnCl}_2(\text{N}_2\text{H}_4)_2$

Manganosulfatdihydrazin $\text{MnSO}_4(\text{N}_2\text{H}_4)_2$

Manganonitratdihydrazin $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2(\text{N}_2\text{H}_4)_2$.

Die Manganverbindungen wurden entweder durch Fällen des betreffenden Mangansalzes aus alkoholischer oder aus wässriger

Lösung mit Hydrazinhydrat gewonnen. Es sind feine weisse Pulver, die anscheinend gegen Wasser beständig sind; sie haben wenig hervorstechende Eigenschaften.

Das Zinnchlorürdihydrazin $\text{SnCl}_2(\text{N}_2\text{H}_4)_2$, welches durch Fällen einer alkoholischen Lösung mit Hydrazinhydrat erhalten wurde, ist ein schwach bräunlichgelbes krystallines Pulver, welches durch Wasser sehr leicht zersetzt wird. Das Kupferoxalatdihydrazin, ein schönes violettes Pulver, welches durch kaltes Wasser anscheinend nicht zersetzt wird, wurde durch Versetzen einer absolut alkoholischen Suspension von Kupferoxalat mit Hydrazinhydrat erhalten.

Calciumsalze wurden dargestellt:

Die Calciumsalze wurden entweder in der Weise dargestellt, daß eine absolut alkoholische Lösung des betreffenden Calciumsalzes mit Hydrazinhydrat versetzt wurde, oder daß eine konzentrierte Lösung des betreffenden Calciumsalzes in Hydrazinhydrat mit Alkohol gefällt wurde. Merkwürdig ist, daß nach der ersten Methode, nach welcher Calciumchloriddihydrazin und Calciumnitratdihydrazin dargestellt wurde, Hydrazinate mit 2 Mol. Hydrazin, während nach der zweiten Methode, nach welcher Calciumbromidtrihydrazin erhalten wurde, ein Hydrazinat mit 3 Mol. Hydrazin entsteht. Die gefundenen analytischen Daten stimmen mit den berechneten Werten nur schlecht überein; das liegt wohl daran, daß einmal die Körper relativ leicht Hydrazin abgeben und zweitens die zur Darstellung benötigten Calciumsalze nur schwer frei von basischen Salzen zu erhalten sind. Aber immerhin genügen die ermittelten Daten, um die Zusammensetzung der betreffenden Verbindungen mit ziemlicher Sicherheit zu ermitteln. Die Calciumsalzhydrazinate sind farblose, krystallinische Substanzen, die sich in Wasser und in Hydrazinhydrat sehr leicht lösen.

Strontiumverbindungen wurden dargestellt:

Die Strontiumsalze wurden entweder in der Weise dargestellt, daß eine absolut alkoholische Lösung des betreffenden Strontiumsalzes mit Hydrazinhydrat versetzt wurde, oder daß das betreffende

Strontiumsalz in warmen Hydrazinhydrat gelöst und durch Abkühlen dieser Lösung abgeschieden wurde. Auch hier zeigt sich wieder, wie bei den Calciumsalzen, je nach der Darstellungsmethode eine verschiedene Zusammensetzung der erhaltenen Körper. Während nach der ersten Methode das Strontiumchloriddihydrazin mit 2 Mol. Hydrazin erhalten wurde, entsteht nach der zweiten Methode das Strontiumbromidtrihydrazin mit 3 Mol. Hydrazin.

Die gefundenen analytischen Daten stimmen mit den berechneten besser überein als bei den Calciumsalzen.

Die Hydrazinate der Strontiumsalze sind farblose krystallinische Substanzen, die sich sehr leicht in Wasser lösen und begierig Feuchtigkeit anziehen.

Bariumverbindungen wurden dargestellt:

Die Darstellungsmethoden sind dieselben wie bei den beiden anderen Erdalkalimetallen. Auch bei diesen Körpern stimmen die gefundenen analytischen Daten mit den berechneten nicht besonders überein. Es sind weisse krystallinische, hygroskopische Substanzen, die sich in Wasser und Hydrazinhydrat leicht lösen.

Es wurde schon weiter oben die Frage aufgeworfen, ob 1 Mol. Hydrazin 1 oder 2 Mol. Ammoniak in den Ammoniakaten zu ersetzen imstande sei. Durch die Untersuchungen von CURTIUS und seinen Schülern ist gezeigt worden, daß das Hydrazin sich in manchen Fällen wie ein zweiwertiges Element verhält. Man kann deshalb, ebenso wie man das Ammonium in die Gruppe der einwertigen Alkalimetalle einreicht, das Diammonium mit der Gruppe der zweiwertigen Erdalkalimetalle in Parallele setzen. Die Ähnlichkeit mit den Erdalkalien äußert sich besonders in der Schwerlöslichkeit der Sulfate und in der Unmöglichkeit, den Alaunen analog zusammengesetzte Verbindungen zu erhalten.

Trotz der in manchen Fällen überraschenden Ähnlichkeit mit den zweiwertigen Erdalkalimetallen läßt sich das Hydrazin doch auch in gewissen Fällen mit den einwertigen Alkalimetallen vergleichen. So ist ja das Hydrazinhydrat

sehr beständig, während das Dihydrat

nur in wässriger Lösung existieren kann. Auch sind die Salze des Hydrazins mit zwei Molekülen einer einbasischen Säure, entsprechend den Salzen der Erdalkalimetalle, weit weniger beständig, als die mit einem Molekül einer einbasischen Säure, entsprechend den Salzen der Alkalimetalle. So geht das Hydrazindichlorhydrat $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot 2\text{HCl}$ schon beim Erhitzen auf ca. 100° unter Verlust von 1 Mol. Salzsäure in das Monochlorhydrat $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{HCl}$ über. Weiter geht die Ähnlichkeit des Hydrazins mit den Alkalimetallen resp. dem Ammonium noch besonders aus der Fähigkeit hervor, eine den Ammoniumdoppelsulfaten $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $\text{Me}^{\text{II}}\text{SO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$, in denen Me^{II} Ni, Co, Fe, Mn, Cd, Zn, Cu, Mg bedeuten kann, entsprechende Reihe von Hydrazindoppelsulfaten $(\text{N}_2\text{H}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{Me}^{\text{II}}\text{SO}_4$ zu bilden. In diesen Hydrazindoppelsulfaten, die im Gegensatz zu den Ammoniumdoppelsulfaten wasserfrei krystallisieren, kann Me^{II} die sämtlichen eben aufgezählten Metalle, mit Ausnahme des Mg, bedeuten. Wie aus dieser kurzen Übersicht schon hervorgeht, nähert sich das Hydrazin also einerseits den Erdalkalien, andererseits den Alkalien.

Wie aus dem eben über die zwiefache Natur des Hydrazins Gesagten hervorgeht, läßt sich mit Sicherheit a priori nichts über die weiter oben gestellte Frage aussagen. Es war jedoch im allgemeinen zu erwarten, daß 1 Mol. Hydrazin ein Molekül Ammoniak ersetzen würde, da ja die Verbindungen des ersteren, in denen es einwertig auftritt, die beständigeren sind.

Nun geht aber aus den vorliegenden Untersuchungen hervor, daß immer 2 Mol. Ammoniak durch 1 Mol. Hydrazin ersetzt werden. Es ist bekannt, daß an die Schwermetallsalze sich nicht mehr als 6 Mol. Ammoniak anzulagern vermögen (entsprechend der WERNERSchen Maximalkoordinationszahl 6) und ebenso vermögen sich nicht mehr als 3 Mol. Hydrazin anzulagern (ebenfalls entsprechend der WERNERSchen Koordinationszahl 6). Es müssen also die Verbindungen mit 6 Mol. Ammoniak denen mit 3 Mol. Hydrazin und die mit 4 Mol. Ammoniak denen mit 2 Mol. Hydrazin entsprechen.

Es entspricht also

Die dem $\text{NiSO}_4 \cdot 4\text{NH}_3$ und $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{NH}_3$ entsprechenden $\text{NiSO}_4 \cdot 2\text{N}_2\text{H}_4$ und $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{N}_2\text{H}_4$ konnten bis jetzt noch nicht dargestellt werden. Ähnliche Parallelen lassen sich auch zwischen den anderen dargestellten Salzen aufstellen. Merkwürdig ist noch, daß die Sulfate und Nitrate immer deutlich grofse Neigung haben mit 3 Mol. Hydrazin zusammenzutreten, während die Chloride, Bromide und Oxalate mit Ausnahme des Nickelchlorids und -bromids und des Calcium- und Strontiumbromids ausschliesslich mit 2 Mol. Hydrazin zusammentreten.

Zum Schlusse möge noch eine tabellarische Übersicht über die im Verlaufe dieser Untersuchung erhaltenen Hydrazinate, geordnet nach Anzahl Moleküle Hydrazin, gegeben sein.

Verbindungen mit 2 Mol. N_2H_4 .	Verbindungen mit 3 Mol. N_2H_4 .
Nickelochloriddihydrazin	Nickelochloridtrihydrazin
Nickelobromiddihydrazin	Nickelobromidtrihydrazin
Nickeloxalatdihydrazin	—
—	Nickelosulfattrihydrazin
—	Nickelonitrattrihydrazin
—	Nickelodithionattrihydrazin
Kobaltochloriddihydrazin	—
Kobaltobromiddihydrazin	—
Kobaltooxalatdihydrazin	—
—	Kobaltosulfattrihydrazin
—	Kobaltonitrattrihydrazin
Zinkchloriddihydrazin	—
Zinkbromiddihydrazin	—
Zinkjodiddihydrazin	—
Zinkoxalatdihydrazin	—
Zinksulfatdihydrazin	—
—	Zinknitrattrihydrazin
Cadmiumchloriddihydrazin	—
Cadmiumbromiddihydrazin	—

Verbindungen mit 2 Mol. N_2H_4 .	Verbindungen mit 3 Mol. N_2H_4 .
Cadmiumjodiddihydrazin	—
Cadmiumoxalatdihydrazin	—
Cadmiumsulfatdihydrazin	—
Cadmiumcarbonatdihydrazin	—
Cadmiumphosphatdihydrazin	—
—	Cadmiumnitratttrihydrazin
Ferrochloriddihydrazin	—
Ferrooxalatdihydrazin	—
Manganochloriddihydrazin	—
Manganosulfatdihydrazin	—
Manganonitratdihydrazin	—
Cuprioxalatdihydrazin	—
Calciumchloriddihydrazin	—
—	Calciumbromidtrihydrazin
Calciumnitratdihydrazin	—
Strontiumchloriddihydrazin	—
—	Strontiumbromidtrihydrazin
Bariumchloriddihydrazin	—
Bariumbromiddihydrazin	—

Experimenteller Teil.

Nickel.

Nickelochloriddihydrazin, Nickelochloridtrihydrazin, Nickelobromiddihydrazin, Nickelobromidtrihydrazin, Nickelooxalatdihydrazin, Nickelo-sulfattrihydrazin, Nickelonitratttrihydrazin, Nickelodithionatttrihydrazin.

Nickelochloriddihydrazin, $NiCl_2(N_2H_4)_2$.

Eine heisse, wässerige Lösung von 25 g Nickelochlorid in 100 ccm Wasser wird mit 40 ccm 50 % Hydrazinhydrat gemischt; es entsteht sofort ein dicker, blauweisser, schwammiger Niederschlag von Nickelochloriddihydrazin. Abgesaugt, mit Wasser nachgewaschen und im Vakuumexsiccator über Kali und Schwefelsäure getrocknet.

0.1488 g Substanz gaben 35.8 ccm N (15°, 767 mm).

Berechnet für $NiH_8N_4Cl_2$:

28.98 % N

Gefunden:

28.44 % N.

Das Nickelochlorididihydrazin ist ein sehr feines blauweißes Pulver, welches sich in verdünnten Säuren und in Ammoniak leicht löst.

Nickelochloridtrihydrazin, $\text{NiCl}_2(\text{N}_2\text{H}_4)_3$.

12 g Nickelochloridammoniak $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{NH}_3$ werden mit 40 ccm 50 % Hydrazinhydrat übergossen; schon in der Kälte tritt Lösung mit blauer Farbe ein; beim Erwärmen auf dem Wasserbade entweicht Ammoniak und das Nickelochloridtrihydrazin fällt als violett-rotes krystallines Pulver aus. Abgesaugt, mit Wasser nachgewaschen und im Vakuumexsiccator über Kali und Schwefelsäure getrocknet. Ausbeute 10 g.

0.5950 g Substanz	gaben	0.1550 g Ni.
1.2562 g	„ „	0.3295 g Ni.
0.1836 g	„ „	59.6 ccm N (16°, 748 mm).
0.2170 g	„ „	68.4 ccm N (14°, 761 mm).
0.3766 g	„ „	0.4702 g AgCl.
0.6554 g	„ „	0.8197 g AgCl.

Berechnet für $\text{NiH}_{12}\text{N}_6\text{Cl}_2$:

Gefunden:

25.98 % Ni	26.05	26.23 % Ni.
37.29 „ N	37.24	37.14 „ N
31.38 „ Cl	30.87	30.93 „ Cl

Das Nickelochloridtrihydrazin ist ein violettrotes krystallines Pulver, welches sich in verdünnten Säuren leicht mit grüner Farbe löst.

Nickelobromididihydrazin, $\text{NiBr}_2(\text{N}_2\text{H}_4)_2$.

Eine heiße wässrige Lösung von Nickelobromid wird mit heißem 50 % Hydrazinhydrat gemischt; es entsteht sofort ein bläulichweißer Niederschlag. Abgesaugt, mit Wasser ausgewaschen und im Vakuumexsiccator getrocknet.

0.1402 g Substanz	gaben	23.9 ccm N (13°, 761 mm).
0.1511 g	„ „	25.4 ccm N (14°, 763 mm).
1.1524 g	„ „	1.5043 g AgBr.
1.9196 g	„ „	2.4894 g AgBr.

Berechnet für $\text{NiH}_8\text{N}_4\text{Br}_2$:

Gefunden:

19 % N	20.13	19.85 % N
56.54 % Br	55.55	55.19 „ Br

Das Nickelobromididihydrazin ist ein blauweißes Pulver, welches sich leicht in verdünnten Säuren und in Ammoniak löst.

Nickelobromidtrihydrazin, $\text{NiBr}_2(\text{N}_2\text{H}_4)_3$.

20 g Nickelobromidammoniak $\text{NiBr}_2 \cdot 6\text{NH}_3$ werden mit 40 ccm 50% Hydrazinhydrat übergossen und auf dem Wasserbade erwärmt; das Nickelobromidammoniak geht zuerst mit blauer Farbe in Lösung; bei weiterem Erwärmen entweicht Ammoniak und es fällt allmählich ein rotvioletter grobkristalliner Niederschlag aus. Abgesaugt, mit Wasser, dann mit Alkohol und Äther gewaschen und im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure und Kali getrocknet. Ausbeute 14 g. Das lufttrocken aufbewahrte Präparat zeigt schon nach 2 Tagen Zersetzungserscheinungen.

1.9622 g	Substanz	gaben	0.3695 g Ni.
1.882 g	„	„	0.2289 g Ni.
0.8100 g	„	„	0.3970 g NiSO_4 .
0.2068 g	„	„	47.8 ccm N (19°, 767 mm).
0.1937 g	„	„	44.2 ccm N (13°, 763 mm).
0.1830 g	„	„	41.8 ccm N (14°, 766 mm).
0.6862 g	„	„	0.8110 g AgBr.
1.0934 g	„	„	1.2957 g AgBr.

Berechnet für $\text{NiH}_{12}\text{N}_6\text{Br}_2$:	Gefunden:
18.64 % Ni	18.83; 19.26; 18.60 % Ni
26.75 „ N	26.82; 27.07; 26.96 „ N
50.77 „ Br	50.30; 50.43 „ Br

Das Nickelobromidtrihydrazin ist ein violettrotes krystallines Pulver, welches sich in verdünnten Säuren leicht mit grüner Farbe löst. Beim Erhitzen entweicht Hydrazin resp. dessen Zersetzungsprodukte und wasserfreies Nickelobromid bleibt zurück. Gegen Wasser ist das Salz weit weniger empfindlich als das Kobaltobromididihydrazin.

Nickelooxalatdihydrazin, $\text{NiC}_2\text{O}_4(\text{N}_2\text{H}_4)_2$.

Eine ammoniakalische Lösung von Nickelooxalat wird mit 50% Hydrazinhydrat versetzt und auf dem Wasserbade erwärmt. Es fällt ein grob krystallines blaues Pulver aus. Um ein Ankleben des Niederschlages an den Wänden zu vermeiden, muß öfters umgeschüttelt werden. Abgesaugt, mit Wasser nachgewaschen und im Vakuumexsiccator über Kali und Schwefelsäure getrocknet. Ausbeute nahezu quantitativ.

1.0816 g	Substanz	gaben	0.2846 g	Ni.
1.3996 g	„	„	0.3736 g	Ni.
0.5452 g	„	„	0.1462 g	Ni.
0.5236 g	„	„	0.2204 g	CO ₂ und 0.2082 g H ₂ O.
0.7656 g	„	„	0.3180 g	CO ₂ „ 0.2932 g H ₂ O.
0.2220 g	„	„	50.8 ccm	N (20°, 764 mm).
0.1378 g	„	„	30.8 ccm	N (14°, 762 mm).

Berechnet für NiC₂H₈O₄N₄:

Gefunden:

27.83 %	Ni	26.32; 26.7; 26.82 %	Ni
11.38 „	C	10.53; 10.39; „	C
3.82 „	H	4.41; 4.26; „	H
26.63 „	N	26.33; 26.37; „	N.

Das Nickelooxalatdihydrazin ist ein grob krystallines blaues Pulver mit einem Stich ins Violette.

Nickelosulfattrihydrazin,¹ NiSO₄(N₂H₄)₃.

Zu einer Lösung von 25 g Nickelsulfat in 50 ccm Wasser und 150 starkem Ammoniak werden 20 ccm Hydrazinhydrat hinzugefügt; die Lösung bleibt vollkommen klar. Beim Erwärmen auf dem Wasserbade setzt sich allmählich das Nickelosulfattrihydrazin als rotvioletter Niederschlag, der fest an den Wänden haftet, ab. Abgesaugt, mit Wasser nachgewaschen und im Vakuumexsiccator getrocknet. Der Körper scheint Krystallwasser zu enthalten, wie auch schon CURTIUS und SCHRADER bemerkten.

Zur Bestimmung des Wassers wurde eine gewogene Menge der Substanz mehrere Stunden im VICTOR MEYERschen Toluolbad bis zur Gewichtskonstanz erhitzt.

0.9830 g Substanz verloren 0.025 g. Daraus berechnet sich ein Wassergehalt von 2.54 %, während sich für 1/2 Mol. Krystallwasser 3.46 % berechnet.

1.0149 g	Substanz	gaben	0.2356 g	Ni.
0.8848 g	„	„	0.2046 g	Ni.
0.2218 g	„	„	62 ccm	N (13°, 758 mm).
0.1834 g	„	„	53 ccm	N (15°, 758 mm).

Berechnet für NiH₁₂O₄N₆S:

Gefunden:

23.38 %	Ni	23.21 23.13 %	Ni
33.55 „	N	32.95 33.76 „	N.

¹ Wurde schon von CURTIUS und SCHRADER, *Journ. prakt. Chem.* [2] 50 (1894), 343, auf anderem Wege dargestellt.

Nickelonitrattrihydrazin, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 (\text{N}_2\text{H}_4)_3$.

Darstellung aus Nickelnitratammoniak.

12 g Nickelnitratammoniak $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{NH}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ werden mit 20 ccm 50 % Hydrazinhydrat übergossen und auf dem Wasserbade erwärmt. Hierbei tritt eine vollständige Lösung nicht ein, da bald Nickelonitrattrihydrazin ausfällt. Die Ammoniakentwicklung wird mitunter so heftig, daß man den Kolben vom Wasserbade entfernen muß, um ein Überschäumen zu vermeiden; auch ist es geboten, den Kolben von Zeit zu Zeit umzuschütteln, um ein Festsetzen des Niederschlages zu vermeiden. Die anfangs blaue Reaktionsflüssigkeit wird gegen Ende des Versuches fast farblos. Abgesaugt, zuerst mit Wasser, dann mit Alkohol und Äther nachgewaschen und im Vakuumexsiccator über Kali und Schwefelsäure getrocknet. Ausbeute 11.5 g.

0.3730 g Substanz gaben 0.0780 g Ni.

0.7000 g „ „ 0.1480 g Ni.

0.1810 g „ „ 64 ccm N (19°, 750 mm).

0.1120 g „ „ 38.6 ccm N (16°, 762 mm).

Berechnet für $\text{NiH}_{12}\text{O}_6\text{N}_8$:

21.03 % Ni

40.25 „ N

Gefunden:

20.91 21.15 % Ni

40.11 40.29 „ N.

Bei der Bestimmung des Gesamtstickstoffgehaltes im Nickelonitrattrihydrazin sind dieselben Vorsichtsmaßregeln zu beobachten, wie bei der Analyse des Kobaltonitrattrihydrazins.

0.2469 g Substanz gaben mit alkalischer Quecksilberoxydsuspension 63 ccm N (15°, 752 mm).

Berechnet für $\text{NiH}_{12}\text{O}_6\text{N}_8$:

30.18 % Hydrazinstickstoff

Gefunden:

29.57 % Hydrazinstickstoff.

Darstellung direkt aus Nickelnitrat.

10 g Nickelnitrat, gelöst in 100 ccm heißem Wasser, werden mit 10 ccm Hydrazinhydrat versetzt; es entsteht sofort ein dicker rotvioletter Niederschlag von Nickelonitrattrihydrazin. Einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, wobei sich der Niederschlag absetzt und die überstehende Flüssigkeit farblos wird. Abgesaugt, mit Wasser, dann mit Alkohol und Äther nachgewaschen und im Vakuumexsiccator über Kali und Schwefelsäure getrocknet. Ausbeute 11.5 g.

0.1014 g Substanz gaben 33.4 ccm N (12°, 760 mm).

Berechnet für $\text{NiH}_{12}\text{O}_6\text{N}_8$:	Gefunden:
40.25 % N	39.08 % N.

0.2555 g Substanz gaben mit alkalischer Quecksilberoxydsuspension 64 ccm N (13°, 760 mm).

Berechnet für $\text{NiH}_{12}\text{O}_6\text{N}_8$:	Gefunden:
30.18 % Hydrazinstickstoff	29.61 % Hydrazinstickstoff.

Das auf die eine oder andere Weise gewonnene Nickelonitrat-trihydrazin ist ein rotvioletttes Pulver, welches vollkommen unlöslich in Wasser ist. Mit heißem Wasser zersetzt es sich viel schwieriger als die entsprechende Kobaltverbindung. Leicht löslich in verdünnten Säuren. Im Porzellantiegel erhitzt, explodiert die Substanz außerordentlich heftig unter heller Lichterscheinung.

Nickelodithionattrihydrazin, $\text{NiS}_2\text{O}_6(\text{N}_2\text{H}_4)_3$.

Eine wässrige Lösung von 50 g Nickelsulfat $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ wird mit einer wässrigen Lösung von 75 g Bariumdithionat versetzt und vom ausgeschiedenen Bariumsulfat abfiltriert. Die so erhaltene Lösung von Nickeldithionat wird mit Ammoniak versetzt, wobei das Nickeldithionatammoniak sofort als blaues Pulver ausfällt. Nach dem Abfiltrieren wird das Nickeldithionatammoniak mit Ammoniak im Überschufs versetzt und 20 ccm Hydrazinhydrat hinzugegeben. Bei längerem Erhitzen auf dem Wasserbade entsteht eine tiefblaue klare Lösung, die beim Abkühlen in einer Kältemischung das Salz als rotvioletten Niederschlag fallen läßt. Abgesaugt, mit Alkohol, dann mit Äther gewaschen und im Vakuumexsiccator getrocknet. Ausbeute 10 g.

0.2004 g Substanz gaben 40.4 ccm N (19°, 759 mm).

Berechnet für $\text{NiH}_{12}\text{O}_6\text{N}_6\text{S}_2$:	Gefunden:
26.73 % N	23.15 % N.

Wie aus der Analyse hervorgeht, ist das Salz nicht ganz rein. Das Nickelodithionattrihydrazin ist ein rotvioletttes, krystallines Pulver, welches sich in Ammoniak leicht löst. Das Salz ist sehr leicht zersetzlich.

Kobalt.

Kobaltochloriddihydrazin, Kobaltobromiddihydrazin, Kobaltooxalaldihydrazin, Kobaltosulfatdihydrazin, Kobaltonitratdihydrazin.

Kobaltochloriddihydrazin, $\text{CoCl}_2(\text{N}_2\text{H}_4)_2$.

Darstellung aus Chloropentamminkobaltichlorid.

10 g Chloropentamminkobaltichlorid $[\text{ClCo}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$ werden in einem Erlenmeyerkolben mit eingeschliffenem Steigrohr mit 20 g 50prozentigem Hydrazinhydrat übergossen und das Ganze auf dem Wasserbade erhitzt. Schon beim gelinden Erwärmen beginnt heftige Ammoniakentwicklung, die bei unvorsichtigem Erhitzen sich leicht so weit steigern kann, daß die ganze Masse überschäumt. Ist die Hauptreaktion beendet, so wird noch $\frac{1}{2}$ Stunde unter öfterem Umschütteln auf dem Wasserbade erhitzt, dann abgesaugt, zuerst mit Wasser, dann mit Alkohol gewaschen und im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure und Kali getrocknet. Ausbeute nahezu quantitativ.

0.6588 g Substanz gaben 0.5324 g CoSO_4 .

1.0028 g „ „ 1.4691 g AgCl .

0.1430 g „ „ 36.4 ccm N (15° , 749 mm).

Berechnet für $\text{CoH}_8\text{N}_4\text{Cl}_2$:	Gefunden:
30.39% Co	30.60% Co
28.93 „ N	29.23 „ N
36.53 „ Cl	36.53 „ Cl.

Darstellung aus Chloroaquopentamminkobaltichlorid.

20 g Chloroaquopentamminkobaltichlorid $[(\text{H}_2\text{O})\text{Co}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_3$ werden mit 60 ccm 50prozentigem Hydrazinhydrat übergossen und auf dem Wasserbade bis zur Beendigung der Ammoniakentwicklung erhitzt. Dann wird abgesaugt, gewaschen und im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure und Kali getrocknet. Ausbeute $14.5 \text{ g} = 100\%$ der Theorie.

0.4971 g der Substanz gaben 0.3993 g CoSO_4 .

Berechnet für $\text{CoH}_8\text{N}_4\text{Cl}_2$:	Gefunden:
30.39% Co	30.56% Co.

Darstellung aus Hexamminkobaltichlorid.

3.2 g Hexamminkobaltichlorid werden mit 10 ccm 50prozentigem Hydrazinhydrat übergossen und 2 Stunden lang auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt. Das Luteochlorid geht zuerst zum

Teil mit brauner Farbe in Lösung, verwandelt sich aber allmählich unter Entweichen von Ammoniak in das rote Kobaltochloriddihydrazin. Nach Beendigung der Reaktion wird abgesaugt, gewaschen und getrocknet. Ausbeute 2.3 g = 100% der Theorie.

0.4994 g Substanz gaben 0.4014 g CoSO_4 .

Berechnet für $\text{CoH}_8\text{N}_4\text{Cl}_2$:	Gefunden:
30.39% Co	30.58% Co.

Durch direkte Einwirkung von Hydrazin auf Kobaltochlorid.¹

Im Chlorstrom sublimiertes oder bei 150° getrocknetes Kobaltochlorür wurde in absolutem Alkohol (über Natrium destilliert) gelöst und von etwa ungelöstem abdekantiert. Diese Lösung wurde bei Ausschluss von Feuchtigkeit mit reinem wasserfreiem Hydrazin gefällt. Dies geschah in der Art, daß die Glaskugel, in welcher sich das Hydrazin befand, mit ihrer Kapillare vermittle eines Gummistopfens in den Deckel einer BRÜHLSchen Vorlage eingesetzt wurde. In der BRÜHLSchen Vorlage stand, durch Chlorcalcium gegen die Einwirkung von Feuchtigkeit geschützt, das Gefäß mit der Kobaltochlorürlösung; durch schwaches Evakuieren fällt das Hydrazin tropfenweise in die Kobaltlösung und das Kobaltochloriddihydrazin fällt aus. Die Verbindung ist zunächst farblos, färbt sich aber beim Auswaschen mit Alkohol und mit Äther und beim Trocknen im Vakuumexsiccator schwach rosa.

0.1069 g Substanz gaben 0.0338 g Co.

0.1057 g „ „ 0.1556 g AgCl .

0.1115 g „ „ 26.7 ccm N (18°, 750 mm).

Berechnet für $\text{CoH}_8\text{N}_4\text{Cl}_2$:	Gefunden:
30.39% Co	31.55% Co
28.93 „ N	27.29 „ N
36.53 „ Cl	36.40 „ Cl.

Durch Füllen einer alkoholischen Kobaltochloridlösung mit Hydrazinhydrat wurden ähnliche, jedoch unreinere Produkte erhalten.

0.2547 g Substanz gaben 0.0783 g Co.

0.1995 g Substanz + 20 ccm MnSO_4 -Lösung + 100 ccm Vd_2O_5 -

¹ Privatmitteilung der Herren Geh.-Rat CURTIUS und L. GUTTMANN.

Lösung brauchten 36.50 ccm KMnO_4 -Lösung (1 ccm = 0.001673 g N_2H_4).

0.2168 g Substanz + 20 ccm MnSO_4 -Lösung + 110 ccm Vd_2O_5 -Lösung brauchten 39.60 ccm KMnO_4 Lösung.

Berechnet für $\text{CoH}_8\text{N}_4\text{Cl}_2$:

30.39% Co

33.08 „ N_2H_4

Gefunden:

30.75% Co

30.61 und 30.56% N_2H_4 .

Eigenschaften des Kobaltochloriddihydrazins.

Das auf die eine oder andere Weise erhaltene Kobaltochloriddihydrazin ist ein feines rosenrotes Pulver. Es ist in kaltem Wasser vollkommen unlöslich; zersetzt sich aber allmählich bei längerer Berührung mit Wasser. Beim Kochen mit viel Wasser zersetzt es sich rasch; es bildet sich ein grünes Pulver und das Wasser färbt sich rosenrot. Es ist leicht löslich in verdünnten Säuren und Ammoniak.

Verhalten des Kobaltochloriddihydrazins beim Erhitzen.

Eine genau gewogene Menge Kobaltochloriddihydrazin wurde in einem Porzellanschiffchen in einem Verbrennungsofen im Kohlendioxidstrom erhitzt. Es entweichen Stickstoff und Wasserstoff und in dem Porzellanschiffchen bleibt wasserfreies Kobaltochlorid zurück.

0.6141 g Substanz gaben 0.4096 g CoCl_2 .

Berechnet:

66.97% CoCl_2

Gefunden:

66.70% CoCl_2 .

Kobaltobromiddihydrazin, $\text{CoBr}_2(\text{N}_2\text{H}_4)_2$.

5 g Bromopentamminkobaltibromid $[\text{BrCo}(\text{NH}_3)_5]\text{Br}_2$ werden mit 20 ccm 50%igem Hydrazinhydrat übergossen, $\frac{1}{4}$ Stunde stehen gelassen, wobei schon Entwicklung von Ammoniak eintritt, und schließlich auf dem Wasserbade bis zum Aufhören der Ammoniakentwicklung erhitzt, wobei alles mit dunkel weinroter Farbe in Lösung geht. Beim Abkühlen scheidet sich das Kobaltobromiddihydrazin als violettes, krystallines Pulver ab. Abgesaugt, mit Wasser, dann mit Alkohol gewaschen und im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure und Kali getrocknet. Ausbeute annähernd quantitativ.

0.6320 g Substanz gaben 0.3518 g CoSO_4 .

0.5010 g „ „ 0.6559 g AgBr.

0.1541 g „ „ 97.6 ccm N (25°, 758 mm).

Berechnet für $\text{CoH}_8\text{N}_4\text{Br}_2$:	Gefunden:
20.84% Co	21.18% Co
19.84 „ N	19.83 „ N
56.48 „ Br	55.71 „ Br

Mitunter erhält man schöne braunrote Krystalle der Verbindung, wenn man die heiße Lösung schnell abkühlt. Das so gewonnene Kobaltobromidihydrazin zeigt ein ganz anderes Aussehen als das erste; die Analyse zeigt aber, daß identische Produkte vorliegen.

0.8514 g Substanz gaben 0.4748 g CoSO_4 .

Berechnet für $\text{CoH}_8\text{N}_4\text{Br}_2$:	Gefunden:
20.84% Co	21.23% Co

Das Kobaltobromidihydrazin bildet entweder ein violettes Pulver oder grobe braunrote Krystalle. Ebenso wie das Chlorid zersetzt sich auch das Bromid beim Kochen mit Wasser zu einem grünen Pulver, während das Wasser sich rosenrot färbt. Beim Erhitzen im Kohlendioxydstrome entweicht Hydrazin und wasserfreies Kobaltobromid bleibt zurück.

Kobaltooxalatdihydrazin, $\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{N}_2\text{H}_4)_2$.

5 g Aquopentamminkobaltiooxalat $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OH}](\text{C}_2\text{O}_4)_3 + 4\text{H}_2\text{O}$ werden in einem Erlenmeyerkolben mit eingeschliffenem Steigrohr mit 20 ccm 50%igem Hydrazinhydrat übergossen und auf dem Wasserbade erwärmt. Das Aquopentamminoxalat geht schon bei niedriger Temperatur in Lösung. Beim Erhitzen auf höhere Temperatur entweicht viel Ammoniak und es scheidet sich allmählich ein himbeerfarbenes krystallines Pulver ab. Nach ca. 1 stündigem Erhitzen ist die Reaktion beendet und die Mutterlauge fast farblos. Das Salz wird abgesaugt, zuerst mit Wasser, dann mit Alkohol gewaschen und im Vakuumexsiccator getrocknet.

0.5009 g Substanz gaben	0.3699 g CoSO_4 .
0.5222 g „ „	0.3852 g CoSO_4 .
0.5333 g „ „	0.2298 g CO_2 und 0.1962 g H_2O .
0.1796 g „ „	43.6 ccm N (28°, 751 mm).
0.1058 g „ „	25.0 ccm N (22°, 756 mm).

Berechnet für $\text{CoC}_2\text{H}_8\text{O}_4\text{N}_4$:	Gefunden:
27.93% Co	27.95 27.94% Co
11.36 „ C	11.75 „ C
3.82 „ H	4.08 „ H
26.59 „ N	26.37 26.49 „ N.

Das Kobaltooxalatdihydrazin ist ein himbeerfarbenes, grob krystallines Pulver; unter dem Mikroskop betrachtet besteht es aus kurzen dicken Säulen. Beim Erhitzen entsteht unter Entweichen von Kohlendioxyd und Hydrazin bzw. dessen Zersetzungsprodukten metallisches Kobalt. Das Salz ist in kaltem Wasser unlöslich und wird auch im Gegensatz zu Kobaltchloriddihydrazin von größeren Mengen kalten Wassers nicht zersetzt. 5 g Kobaltooxalatdihydrazin wurden mit 1 l Wasser längere Zeit auf der Schüttelmaschine geschüttelt; das zurückbleibende himbeerfarbene Pulver gab bei der Kobaltbestimmung die für Kobaltooxalatdihydrazin zu erwartenden Zahlen. Von heißem Wasser wird das Salz dagegen zersetzt; aber nicht wie die übrigen Kobalthydrazinverbindungen unter Abscheidung eines grünen Pulvers und Färbung des Wassers; das Salz behält seine ursprüngliche Färbung bei und das Wasser bleibt farblos, so daß für das Auge keine Zersetzung zu bemerken ist. Das Wasser hat aber eine alkalische Reaktion angenommen und es läßt sich mit Hilfe von Benzaldehyd Hydrazin darin nachweisen. Das rückständige Pulver ergab bei der Kobaltbestimmung die für Kobaltooxalat $\text{Co}(\text{COO})_2, 2\text{H}_2\text{O}$ berechneten Zahlen.

0.5144 g Substanz gaben 0.4480 g CoSO_4 .

Berechnet für $\text{CoC}_2\text{H}_4\text{O}_6$:
32.24% Co

Gefunden:
33.14% Co.

Auch aus dem Hexamminkobaltioxalat läßt sich das Kobaltooxalatdihydrazin durch Erhitzen mit Hydrazinhydrat darstellen.

Kobaltosulfattrihydrazin, $\text{CoSO}_4(\text{N}_2\text{H}_4)_3$.

Darstellung aus Pentamminsulfat.

10 g Pentamminsulfat werden mit 40 ccm 50%igen Hydrazinhydrat übergossen, wobei meistens das Salz mit tief weinroter Farbe in Lösung geht; läßt man die Lösung in der Kälte stehen, so tritt allmählich Abscheidung des Kobaltosulfattrihydrazins ein; schneller geschieht dies beim Erwärmen auf dem Wasserbade. Die Flüssigkeit hat sich nach $\frac{1}{2}$ stündigem Erwärmen auf dem Wasserbade entfärbt. Das ausgeschiedene Salz wird heiß abgesaugt, mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen und im Vakuumexsiccator mehrere Tage über Schwefelsäure und Kali getrocknet. Bewahrt man ein nur an der Luft getrocknetes Präparat in einem geschlossenen Gefäße auf, so zersetzt es sich allmählich; das lufttrockene

Salz enthält wahrscheinlich $\frac{1}{2}$ Mol. Wasser wie aus folgenden Analysen hervorgeht.

0.7360 g Substanz gaben 0.4370 g CoSO_4 .
 0.1062 g „ „ 30.8 ccm N (23° , 754 mm).
 0.3056 g „ „ 0.2718 g BaSO_4 .
 0.08753 g Substanz gaben mit alkalischer Quecksilberoxydsusp.
 25 ccm N (19° , 755 mm).

Berechnet für $\text{CoH}_{12}\text{O}_4\text{N}_6\text{S} \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$:	Gefunden:
22.66% Co	22.59% Co
32.35 „ N	32.42; 32.62% N
36.89 „ SO_4	36.59% SO_4 .

Läßt man das frisch bereitete Salz mehrere Tage im Vakuum-exsiccator über Kali und Schwefelsäure stehen, so verliert es das Wasser und ist nunmehr auch in verschlossenen Gefäßen haltbar. Die Analysen geben dann die für das wasserfreie Salz berechneten Zahlen.

0.5045 g Substanz gaben 0.2961 g CoSO_4 .
 0.1738 g „ „ 51.8 ccm N (20° , 752 mm).
 0.6800 g „ „ 0.6310 g BaSO_4 .

Berechnet für $\text{CoO}_{12}\text{O}_4\text{N}_6\text{S}$:	Gefunden:
23.47% Co	23.32% Co
33.51 „ N	33.56 „ N
38.21 „ SO_4	38.18 „ SO_4 .

Darstellung aus Kobaltsulfat.

12 g Kobaltsulfat $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ werden in 100 ccm Wasser gelöst und heiß mit 40 ccm 50%igem Hydrazinhydrat gemischt; das Kobaltosulfattrihydrazin fällt sofort aus; heiß abgesaugt, zuerst mit Wasser, dann mit Alkohol und Äther nachgewaschen und im Vakuumexsiccator über Kali und Schwefelsäure getrocknet.

0.9417 g Substanz gaben 0.5786 g CoSO_4 .
 0.6224 g „ „ 0.3764 g CoSO_4 .
 0.2154 g „ „ 59 ccm N (15° , 760 mm).

Berechnet für $\text{CoH}_{12}\text{O}_4\text{N}_6\text{S}$:	Gefunden:
23.47% Co	23.37; 23.0% Co
33.51 „ N	32.09% N.

Das Kobaltosulfattrihydrazin ist ein lehmgelbes krystallines Pulver, welches in Wasser unlöslich ist und sich mit siedendem Wasser zu einem grünen Pulver zersetzt. Es ist leicht löslich in verdünnten Säuren und in Ammoniak.

Kobaltonitrattrihydrazin, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2(\text{N}_2\text{H}_4)_3$.

10 g Kobaltonitratammoniak $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{NH}_3$ werden mit 30 ccm 50%igem Hydrazinhydrat übergossen; es tritt sofort Lösung mit bordeauxroter Farbe ein; schon in der Kälte tritt Fällung des Kobaltonitrattrihydrazins ein; die Reaktion wird durch einstündiges Erhitzen auf dem Wasserbade beendet; nach dieser Zeit ist die Mutterlauge nur noch schwach rosa gefärbt. Der Niederschlag wird abgesaugt, mit Wasser, dann mit Alkohol und Äther gewaschen und im Vakuum-exsiccator über Kali und Schwefelsäure getrocknet. Ausbeute 8 g.

Die Substanz läßt sich nicht wie die übrigen Kobaltsalze durch einfaches Abrauchen mit Schwefelsäure analysieren. Tropft man konzentrierte Schwefelsäure zu der Substanz, so tritt sofort Explosion unter Lichterscheinung ein; auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure geschieht zunächst nichts; wird die Schwefelsäure beim Erhitzen aber allmählich konzentrierter, so tritt auch wieder Explosion ein. Zur Bestimmung des Kobalts wurde die Substanz in verdünnter Schwefelsäure gelöst, mit Natronlauge und Wasserstoffsuperoxyd gefällt und als metallisches Kobalt zur Wägung gebracht. Oder das Salz wurde in einem größeren Tiegel zur Zerstörung des Hydrazins mit 5% Wasserstoffsuperoxyd behandelt, dann mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, zunächst auf dem Wasserbade eingedampft, dann im Luftbade zur Trockne gebracht und als CoSO_4 gewogen. Auch die Stickstoffbestimmung in dieser Substanz bietet Schwierigkeiten. Versucht man eine Stickstoffbestimmung nach DUMAS in der gewöhnlichen Weise im Porzellan- oder Kupferschiffchen durchzuführen, so tritt entweder sehr heftige Zersetzung oder wie in einem Falle gar Explosion unter Zertrümmerung des Rohres ein. Vollständig gefahrlos und normal verläuft die Bestimmung, wenn man sich eines sehr langen Verbrennungsrohres (1.30 m) bedient, drei reduzierte Kupferspiralen vorlegt, und die Substanz mit viel Kupferoxyd mischt, so daß die Mischung eine Länge von 15 cm in dem Rohre einnimmt. Außer der Bestimmung des Gesamtstickstoffs wurde noch eine Bestimmung des Hydrazinstickstoffs nach EBLER vorgenommen; diese Bestimmung verläuft normal.

0.7502 g	Substanz gaben	0.4170 g	CoSO ₄ .
1.5901 g	„ „	0.3426 g	Co.
1.0514 g	„ „	0.2264 g	Co.
0.1148 g	„ „	40.4 ccm	N (16°, 743 mm).
0.2158 g	„ „	74.8 ccm	N (13°, 745 mm).

Berechnet für C ₁₀ H ₁₂ O ₆ N ₈ :	Gefunden:
21.12% Co	21.15; 21.54; 21.53% Co
40.20 „ N	40.09; 40.14% N.

0.05146 g Substanz gaben mit alkalischer Quecksilberoxydsuspension 13.6 ccm N (17°, 762 mm).

Berechnet für CoH ₁₂ O ₆ N ₈ :	Gefunden:
30.15% Hydrazinstickstoff.	29.51% Hydrazinstickstoff.

Das Kobaltonitrattrihydrazin ist ein hellgelbes leichtes Pulver, welches sich beim Behandeln mit heißem Wasser zu einer grünen Substanz zersetzt. Erhitzt man die Substanz in einem Porzellan-tiegel so tritt heftige Explosion unter Lichterscheinung ein.

Zink.

Zinkchloriddihydrazin, Zinkbromiddihydrazin, Zinkjodiddihydrazin, Zinkoxalatdihydrazin, Zinknitrattrihydrazin, Zinksulfatdihydrazin.

Zinkchloriddihydrazin,¹ ZnCl₂(N₂H₄)₂.

10 g Zinkoxyd werden in möglichst wenig Salzsäure gelöst, mit 100 ccm Ammoniak versetzt und 20 ccm Hydrazinhydrat hinzugefügt; es entsteht kein Niederschlag. Die Lösung wird auf dem Wasserbade erwärmt; in dem Maße wie Ammoniak entweicht, fällt das Zinkchloriddihydrazin allmählich als weißer Niederschlag aus. Abgesaugt, nachgewaschen und im Vakuumexsiccator über Kali und Schwefelsäure getrocknet. Ausbeute 12 g.

Besser und reiner stellt man die Verbindung auf folgende Weise dar.

15 g Zinkoxyd werden in Salzsäure gelöst, zur Trockne eingedampft, wieder mit Salzsäure aufgenommen und nochmals eingedampft. Das Zinkchlorid wird dann mit 50 ccm Alkohol aufgenommen und 10 ccm Hydrazinhydrat hinzugefügt. Es fällt sofort

¹ Wurde schon von CURTIUS und SCHRADER (l. c.) in unreinerem Zustande dargestellt.

ein weißer körniger Niederschlag von Zinkchloriddihydrazin aus.
Ausbeute 18 g.

0.4940 g Substanz gaben 0.3960 g ZnSO_4 .
1.5720 g „ „ 1.2666 g ZnSO_4 .
0.2590 g „ „ 60.6 ccm N (14° , 766 mm).

Berechnet für $\text{ZnH}_8\text{N}_4\text{Cl}_2$:	Gefunden:
32.62% Zn	32.47; 32.63% Zn
28.00 „ N	27.62% N.

Das Zinkchloriddihydrazin läßt sich auch aus wasserfreiem Hydrazin und aus wasserfreiem Zinkchlorid darstellen,¹ doch sind die auf diese Weise erhaltenen Produkte nicht so rein wie die aus alkoholischer Lösung durch Hydrazinhydrat gefällten Verbindungen.

Reines wasserfreies Zinkchlorid wird in absolutem Alkohol (über Natrium destilliert) gelöst, mit trockenem Äther versetzt und unter Ausschluss von Feuchtigkeit mit wasserfreiem Hydrazin gefällt. Das Füllen mit wasserfreiem Hydrazin geschah in der bei Kobaltochloriddihydrazin beschriebenen Weise. Der ausfallende weiße Niederschlag wird abfiltriert, mit absolutem Alkohol und mit trockenem Äther gewaschen und im Vakuumexsiccator getrocknet.

0.5786 g Substanz gaben 0.2225 g ZnO .
0.2225 g „ „ 0.0794 g H_2O .
0.1049 g „ „ 26.0 ccm N (18° , 754 mm).
0.1462 g „ „ 0.2008 g AgCl .
0.1886 g „ „ 0.2596 g AgCl .

Berechnet für $\text{ZnH}_8\text{N}_4\text{Cl}_2$:	Gefunden:
32.62% Zn	30.90% Zn
4.03 „ H	4.00 „ H
28.00 „ N	28.47 „ N
35.36 „ Cl	33.96; 34.04% Cl.

Ein reineres Produkt wurde auf folgende Weise erhalten:

Wasserfreies Zinkchlorid wird in wasserfreiem Hydrazin gelöst und in einem Wägegläschen, durch dessen eingeschliffenen Stopfen ein Zu- und ein Ableitungsrohr führten, im trocknen reinen Wasserstoffstrome zuerst bei 80° , dann bei 105° zur Gewichtskonstanz erhitzt. Die Hydrazinbestimmung wurde nach der Methode von K. A. HOFMANN durchgeführt.

¹ Privatmitteilung der Herren Geh.-Rat CURTIUS und L. GUTTMANN.

0.1941 g Substanz gaben 0.2734 g AgCl.

0.1311 g Substanz + 20 ccm MnSO_4 -Lösung + 90 ccm Vd_2O_5 -Lösung brauchten 34.4 ccm KMnO_4 (1 ccm = 0.001229 g N_2H_4).

0.1063 g Substanz + 20 ccm MnSO_4 -Lösung + 60 ccm Vd_2O_5 -Lösung brauchten 27.6 ccm KMnO_4 (1 ccm = 0.001237 g N_2H_4).

0.1825 g Substanz + 20 ccm MnSO_4 -Lösung + 130 ccm Vd_2O_5 -Lösung brauchten 47.35 ccm KMnO_4 (1 ccm = 0.001237 g N_2H_4).

Berechnet für $\text{ZnH}_8\text{N}_4\text{Cl}_2$:

35.36% Cl

32.04 „ N_2H_4

Gefunden:

34.84% Cl

32.24; 32.01; 32.08% N_2H_4 .

Zinkbromididihydrazin, $\text{ZnBr}_2(\text{N}_2\text{H}_4)_2$.

10 g Zinkbromid werden in 50 ccm Ammoniak gelöst und 20 ccm Hydrazinhydrat hinzugefügt. Zunächst fällt nichts aus; erst bei längerem Sieden scheidet sich, in dem Maße wie Ammoniak entweicht, das Zinkbromididihydrazin als weißer krystallinischer Niederschlag aus. Abgesaugt, mit Alkohol, dann mit Äther gewaschen und im Vakuumexsiccator getrocknet. Ausbeute 11 g.

1.6316 g Substanz gaben 0.9206 g ZnSO_4 .

0.2820 g „ „ 46.0 ccm N (11°, 769 mm).

Berechnet für $\text{ZnH}_8\text{N}_4\text{Br}_2$:

22.59% Zn

19.40 „ N

Gefunden:

22.86% Zn

19.57 „ N.

Das Zinkbromididihydrazin ist ein weißes krystallines Pulver, welches sich wie alle analogen Zinksalze in Ammoniak leicht löst. Durch Behandeln mit Wasser wird es zersetzt.

Zinkjodididihydrazin, $\text{ZnJ}_2(\text{N}_2\text{H}_4)_2$.

10 g Zinkjodid werden mit 50 ccm Ammoniak übergossen und 20 ccm Hydrazinhydrat hinzugefügt. Beim Erwärmen auf dem Wasserbade tritt klare Lösung ein. Die Lösung wird zum Sieden erhitzt. Das Zinkjodididihydrazin fällt in schwach gelben kleinen Krystallen aus. Ausbeute 6 g. Besser gewinnt man die Verbindung durch Lösen von Zinkjodid in 95% Alkohol und Fällern mit Hydrazinhydrat. Die Verbindung fällt sofort als weißes krystallines Pulver aus. Abgesaugt, mit Alkohol nachgewaschen und im Vakuumexsiccator über Kali und Schwefelsäure getrocknet. Ausbeute quantitativ.

1.1220 g Substanz gaben 0.4720 g ZnSO_4 .
 0.2014 g „ „ 24.4 ccm N (15° , 770 mm).

Berechnet für $\text{ZnH}_8\text{N}_4\text{J}_2$:	Gefunden:
17.05% Zn	17.04% Zn
14.64 „ N	14.31 „ N

Das Zinkjodidhydrazin ist ein weißes lockeres Pulver, welches sich in Ammoniak leicht löst und durch Wasser zersetzt wird.

Zinksulfatdihydrazin, $\text{ZnSO}_4(\text{N}_2\text{H}_4)_2$,
 wurde schon von CURTIUS und SCHRADER dargestellt. Weißer krystallinischer Niederschlag, der in Ammoniak löslich ist. Es wurde versucht den Körper rein darzustellen und die Fällung in der Kälte vorgenommen. Aber die Analysen unterscheiden sich nicht bedeutend von denen des früher dargestellten Salzes.

Frühere Analysen (CURTIUS und SCHRADER):

Berechnet:	Gefunden:
29.04% Zn	28.52% Zn
14.20 „ S	14.64 „ S

Neue Analysen:

Berechnet:	Gefunden:
28.98% Zn	28.4 % Zn
24.88 „ N	25.43 „ N

Zinkoxalatdihydrazin, $\text{ZnC}_2\text{O}_4(\text{N}_2\text{H}_4)_2$.

10 g Zinkoxalat werden in Ammoniak gelöst und 20 ccm Hydrazinhydrat hinzugefügt. Es fällt sofort ein grob krystalliner Niederschlag von Zinkoxalatdihydrazin aus. Zur Beendigung der Ausfällung wurde noch 1 Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Abgesaugt, mit Alkohol dann mit Äther gewaschen und im Vakuum-exsiccator getrocknet.

1.1988 g Substanz gaben 0.4488 g ZnO .
 0.3766 g „ „ 0.1408 g ZnO .
 0.1776 g „ „ 38.4 ccm N (12° , 765 mm).
 0.6626 g „ „ 0.2710 g CO_2 und 0.2410 g H_2O .

Berechnet für $\text{ZnC}_2\text{H}_8\text{O}_4\text{N}_4$:	Gefunden:
30.05% Zn	30.08; 30.10% Zn
11.03 „ C	11.15 „ C
3.70 „ H	3.99 „ H
25.81 „ N	25.80 „ N

Das Zinkoxalatdihydrazin ist ein weißes krystallines Pulver, welches sich in Ammoniak leicht löst.

Zinknitrattrihydrazin, $\text{ZnNO}_3(\text{N}_2\text{H}_4)_3$.

10 g Zinkoxyd werden in Salpetersäure gelöst, zur Trockne gebracht und mit 50 ccm Ammoniak aufgenommen. Zu der klaren Lösung werden 20 ccm Hydrazinhydrat hinzugefügt; beim Erwärmen auf dem Wasserbade tritt Braunfärbung und Abscheidung von schwarzen Metallhäutchen ein. Beim Erkalten der Lösung scheidet sich das Zinknitrattrihydrazin krystallinisch ab. Ausbeute 10 g.

Bei der Analyse dieser Substanz sind dieselben Vorsichtsmafsregeln zu beobachten, wie bei der Analyse der analogen Kobaltverbindung.

0.6926 g Substanz gaben 0.3646 g ZnSO_4 .

0.1284 g „ „ 44 ccm N (14° , 746 mm).

Berechnet für $\text{ZnH}_{12}\text{O}_6\text{N}_6$:

22,88 % Zn

39.31 „ N

Gefunden:

21.33 % Zn

39.56 „ N.

0.2008 g Substanz gaben 50 ccm N (11° , 766 mm) mit alkalischer Quecksilberoxydsuspension.

Berechnet für $\text{ZnH}_{12}\text{O}_6\text{N}_6$:

29.48 % Hydrazinstickstoff

Gefunden:

29.95 % Hydrazinstickstoff.

Das Zinknitrattrihydrazin ist ein weißes krystallines Pulver, welches sich in Ammoniak löst und von heißem Wasser zersetzt wird. Beim Erhitzen im Porzellantiegel verpufft es unter grüner Feuererscheinung.

Cadmium.

Cadmiumchloriddihydrazin, Cadmiumbromiddihydrazin, Cadmiumjodiddihydrazin, Cadmiumoxalatdihydrazin, Cadmiumsulfatdihydrazin, Cadmiumnitrattrihydrazin, Cadmiumcarbonatdihydrazin, Cadmiumphosphatdihydrazin.

Cadmiumchloriddihydrazin¹ $\text{CdCl}_2(\text{N}_2\text{H}_4)_2$.

10 g Cadmiumchlorid werden in möglichst wenig Wasser gelöst, mit 50 ccm 95 % igem Alkohol gemischt, und hierzu langsam Hydrazin-

¹ Wurde schon von CURTIUS und SCHRADER, *Journ. prakt. Chem.* [2] 50 (1894), 345, mit 1 Mol. Krystallwasser erhalten.

hydrat hinzutropfen gelassen; es fällt unter Erwärmung sofort ein dicker weißer Niederschlag aus; das Ganze wird noch einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, wobei der Niederschlag dichter wird; abgesaugt, zuerst mit Alkohol, dann mit Äther nachgewaschen und im Vakuumexsiccator getrocknet. Bei dieser Art der Darstellung bildet sich sofort das wasserfreie Salz.

0.2170 g Substanz gaben 41.2 ccm N (9.5°, 763 mm).

0.5504 g „ „ 0.4614 g CdSO₄.

Berechnet für CdH₈N₄Cl₂:

45.41 % Cd

22.69 „ N

Gefunden:

45.2 % Cd

22.88 „ N

Das wasserfreie Cadmiumchloriddihydrazin ist ein sehr schwach gelb gefärbtes Pulver, welches sich in Ammoniak leicht löst.

Cadmiumbromiddihydrazin, CdBr₂(N₂H₄)₂.

20 g Cadmiumbromid CdBr₂, 2 H₂O werden unter Erwärmen in 50 ccm Ammoniak gelöst und Hydrazinhydrat im Überschuß hinzugefügt. Es fällt sofort ein weißer krystallinischer Niederschlag aus. Abgesaugt, nachgewaschen und im Vakuumexsiccator über Kali und Schwefelsäure getrocknet. Durch Umkrystallisieren aus Ammoniak erhält man den Körper in größeren Krystallen. Ausbeute 11 g.

1.3860 g Substanz gaben 0.8610 g CdSO₄.

0.2322 g „ „ 33.6 ccm N (15°, 762 mm)

0.9698 g „ „ 1.0830 g AgBr.

Berechnet für CdH₈N₄Br₂:

33.4 % Cd

16.69 „ N

47.52 „ Br

Gefunden:

33.5 % Cd

16.98 „ N

47.53 „ Br

Das Cadmiumbromiddihydrazin ist ein sehr schwachgelbes krystallines Pulver, welches sich in Ammoniak besonders beim Erwärmen leicht löst. Ist nicht so empfindlich gegen Wasser wie das entsprechende Zinksalz.

Cadmiumjodiddihydrazin, CdJ₂(N₂H₄)₂.

10 g Cadmiumjodid werden in 50 ccm Ammoniak suspendiert, wobei keine Lösung eintritt, 20 ccm Hydrazinhydrat hinzugefügt und nun 2 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, wobei das Am-

moniak allmählich entweicht. Das Cadmiumjodid verwandelt sich allmählich in das schwere weiße Cadmiumjodidihydrazin. Abgesaugt, nachgewaschen und im Vakuumexsiccator über Kali und Schwefelsäure getrocknet. Ausbeute 12 g

0.7784 g Substanz gaben 0.3770 g CdSO_4 .
 0.1876 g „ „ 20.4 ccm N (10° , 769 mm).
 0.3744 g „ „ 0.4086 g AgJ .

Berechnet für $\text{CdH}_8\text{N}_4\text{J}_2$:	Gefunden:
26.12% Cd	25.11% Cd
13.05 „ N	13.18 „ N
58.96 „ J	58.99 „ J

Das Cadmiumjodidihydrazin ist ein weißes krystallines Pulver, welches sich in Ammoniak beim Erwärmen leicht löst.

Cadmiumoxalatdihydrazin, $\text{CdC}_2\text{O}_4(\text{N}_2\text{H}_4)_2$.

10 g Cadmiumoxalat werden in 30 ccm Ammoniak gelöst und 20 ccm Hydrazinhydrat hinzugefügt; es fällt sofort ein weißer krystalliner Niederschlag von Cadmiumoxalathydrazin aus. Zur Vervollständigung der Fällung wird noch einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Abgesaugt, mit Alkohol, dann mit Äther nachgewaschen und im Vakuumexsiccator getrocknet.

0.6208 g Substanz gaben 0.3008 g CdO .
 0.2930 g „ „ 0.1004 g CO_2 und 0.0814 g H_2O .

Berechnet für $\text{CdC}_2\text{H}_8\text{O}_4\text{N}_4$:	Gefunden:
42.48% Cd	42.40% Cd
9.07 „ C	9.34 „ C
3.05 „ H	3.08 „ H
21.22 „ N	21.40 „ N

Das Cadmiumoxalatdihydrazin ist ein weißes krystallines Pulver, welches sich in Ammoniak leicht löst.

Cadmiumcarbonatdihydrazin, $\text{CdCO}_3(\text{N}_2\text{H}_4)_2$.

Cadmiumcarbonat wird in einer Reibschale mit einem Überschufs von Hydrazinhydrat fein zerrieben, längere Zeit stehen gelassen und von Zeit zu Zeit wieder zerrieben. Dann abgesaugt, mit Alkohol, dann mit Äther gewaschen und im Vakuumexsiccator getrocknet.

0.7376 g Substanz gaben 0.6354 g CdSO_4 .
 0.2400 g „ „ 41 ccm N (15° , 754 mm).

Berechnet für $\text{CdH}_5\text{CO}_3\text{N}_4$:	Gefunden:
47.5 % Cd	46.39 % Cd
23.73 % N	19.75 % N

Wie aus der Analyse hervorgeht, ist das Salz nicht ganz rein. Versucht man das Salz durch Erwärmen von Cadmiumcarbonat mit Hydrazin darzustellen, so ist das entstehende Produkt noch unreiner; es enthält dann nur 14.3% N.

Das Cadmiumcarbonatdihydrazin ist ein schwach gelbes Pulver, welches sich in kaltem Ammoniak leicht löst.

Cadmiumsulfatdihydrazin, $\text{CdSO}_4(\text{N}_2\text{H}_4)_2$.

20 g Cadmiumsulfat werden in 30 ccm Ammoniak gelöst und hierzu 20 ccm Hydrazinhydrat hinzugefügt. Es entsteht ein weißer Niederschlag von Cadmiumsulfatdihydrazin, der sich anfangs wieder auflöst. Zur Vervollständigung der Ausfällung wird einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Abgesaugt, mit Alkohol, dann mit Äther gewaschen und im Vakuumexsiccator getrocknet.

0.9240 g Substanz gaben 0.7150 g CdSO_4 .
 0.2432 g „ „ 44.2 ccm N (12.5° , 771 mm).
 0.2830 g „ „ 52.4 „ N (16° , 761 mm).

Berechnet für $\text{CdH}_5\text{O}_4\text{N}_4\text{S}$:	Gefunden:
41.22 % Cd	41.72 % Cd
20.60 % N	21.88; 21.61 % N

Das Cadmiumsulfatdihydrazin ist ein weißes krystallines Pulver, welches sich in Ammoniak leicht löst. Bei einem Versuch, das Salz aus Ammoniak umzukrystallisieren, wurde nicht das ursprüngliche Salz wieder erhalten. Eine Stickstoffbestimmung ergab nur 12.38% N.

Cadmiumnitratdihydrazin, $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2(\text{N}_2\text{H}_4)_3$.

Zu einer Lösung von Cadmiumnitrat in Ammoniak wird Hydrazin im Überschufs hinzugefügt, wobei kein Niederschlag entsteht, und mehrere Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. In dem Maße wie Ammoniak entweicht, scheiden sich allmählich grofse glänzende Krystalle von Cadmiumnitratdihydrazin ab. Abgesaugt, mit Alkohol, dann mit Äther nachgewaschen und im Vakuumexsiccator getrocknet.

0.8010 g Substanz gaben 0.5054 g CdSO_4 .
 0.1750 g „ „ 51 ccm N (12.5° , 745 mm).

Berechnet für $\text{CdH}_{12}\text{O}_6\text{N}_8$:	Gefunden:
33.81% Cd	34.01% Cd
33.75 „ N	33.83 „ N

0.3656 g Substanz gaben mit alkalischer Quecksilberoxydsuspension 75 ccm N (10° , 768 mm).

Berechnet für $\text{CdH}_{12}\text{O}_6\text{N}_8$:	Gefunden:
25.30% Hydrazinstickstoff	24.82% Hydrazinstickstoff.

Das Cadmiumnitratrihydrazin bildet groÙe glänzende, schwach gelbgrüne Krystalle, die sich in warmem Ammoniak lösen. Beim Erhitzen im Porzellantiegel verknattert das Salz. Zersetzt sich beim Behandeln mit heißem Wasser.

Saures Cadmiumphosphatdihydrazin, $\text{CdHPO}_4(\text{N}_2\text{H}_4)_2$.

10 g Cadmiumphosphat CdHPO_4 werden in wässrigem Ammoniak gelöst und 20 ccm Hydrazinhydrat hinzugegeben. Das Salz fällt sofort als weißer krystallinischer Niederschlag aus. Abgesaugt, mit Alkohol, dann mit Äther gewaschen und im Vakuumexsiccator getrocknet. Ausbeute 11 g.

0.3676 g Substanz gaben 67.2 ccm N (16.5° , 754 mm).

Berechnet für $\text{CdH}_9\text{O}_4\text{N}_4\text{P}$:	Gefunden:
20.60% N	21.13% N

Das saure Cadmiumphosphatdihydrazin ist kurz nach der Darstellung ein weißes krystallines Pulver, welches sich beim Aufbewahren gelb färbt. Das Salz ist gegen direktes Sonnenlicht empfindlich; läßt man es längere Zeit am Licht liegen, so färben sich die äußeren Partien grau.

Stellt man das Salz in der Wärme dar, so erhält man anstatt des weißen einen citronengelben Niederschlag. Das gelbe Salz zeigt denselben Stickstoffgehalt.

0.3268 g Substanz gaben 60.6 ccm N (15° , 756 mm).
 0.3298 g „ „ 61.6 „ N (14° , 752 mm).

Berechnet für $\text{CdH}_9\text{O}_4\text{N}_4\text{P}$:	Gefunden:
20.60% N	21.61; 21.74% N.

Das gelbe Salz ist in ähnlicher Weise lichtempfindlich wie das weisse.

Eisen.

Ferrochloriddihydrazin, Ferrooxalatdihydrazin.

Ferrochloriddihydrazin, $\text{FeCl}_2(\text{N}_2\text{H}_4)_2$.

15 g Ferrichlorid werden in 100 ccm Alkohol gelöst und tropfenweise Hydrazinhydrat hinzugegeben. Es fällt sofort ein dicker brauner Niederschlag aus, der sich aber bald unter Gasentwicklung entfärbt. Die Reaktion wird durch Erwärmen unterstützt; die Entfärbung ist bald vollständig und am Boden liegt das Ferrochloriddihydrazin. Abgesaugt, mit Wasser nachgewaschen und im Vakuumexsiccator getrocknet. Ausbeute 16 g.

1.6508 g Substanz gaben 0.6862 g Fe_2O_3 .

0.1864 g „ „ 46.3 ccm N (9°, 758 mm).

0.3748 g „ „ 0.5600 g AgCl.

Berechnet für $\text{FeH}_8\text{N}_4\text{Cl}_2$:

29.24% Fe

29.40 „ N

37.12 „ Cl

Gefunden:

29.08% Fe

29.80 „ N

36.95 „ Cl

Versucht man das Ferrochloriddihydrazin durch Fällen einer wässrigen Lösung von Ferrichlorid mit Hydrazinhydrat darzustellen, so erhält man zwar auch das gewünschte Produkt, aber in unreinem Zustande, da sich sofort Zersetzungserscheinungen bemerkbar machen.

Das Ferrochloriddihydrazin ist ein schwach gelbliches Pulver; durch siedendes Wasser wird es leicht unter Abscheidung eines schwarzen Pulvers zersetzt; ein Teil geht mit grüner Farbe in Lösung.

Ferrooxalatdihydrazin, $\text{FeC}_2\text{O}_4(\text{N}_2\text{H}_4)_2$.

Eine wässrige Lösung von 10 g Ferrioxalat wird mit 30 ccm 50%igen Hydrazinhydrat versetzt. Unter starker Erwärmung erstarrt der ganze Kolbeninhalt zu einer braunroten schwammigen Masse; die braunrote Farbe wird bald heller und es setzt sich ein hellgelber krystalliner Niederschlag von Ferrooxalatdihydrazin zu Boden. Abgesaugt, mit Wasser, dann mit Alkohol und Äther nachgewaschen und im Vakuumexsiccator über Kali und Schwefelsäure getrocknet. Ausbeute 9.1 g.

1.0261 g Substanz gaben 0.3947 g Fe_2O_3 .
 0.5260 g „ „ 0.2262 g CO_2 und 0.1844 g H_2O .
 0.2241 g „ „ 49.4 ccm N (12° , 755 mm).
 0.2174 g „ „ 45.6 ccm N (8° , 751 mm).
 0.2189 g „ „ 46.4 ccm N (11° , 758 mm).

Berechnet für $\text{FeC}_2\text{H}_8\text{O}_4\text{N}_4$:	Gefunden:
26.85% Fe	26.93% Fe
11.54 „ C	11.73 „ C
3.87 „ H	3.90 „ H
26.98 „ N	25.90; 25.05; 25.20% N.

Das Salz ist schwer verbrennlich; hierauf läßt sich das Manko an Stickstoff zurückführen. Das Ferrooxalatdihydrazin ist ein hellgelbes krystallines Pulver. Durch Kochen mit Wasser wird es zersetzt. Es löst sich leicht in verdünnten Säuren. In Ammoniak löst es sich auf, es tritt aber sofort braune Fällung ein.

Mangan.

Manganochloriddihydrazin, Manganosulfatdihydrazin, Manganonitratdihydrazin.

Manganochloriddihydrazin, $\text{MnCl}_2(\text{N}_2\text{H}_4)_2$.

15 g Manganochlorid werden in 100 ccm 95%igem Alkohol gelöst, etwas ungelöstem abfiltriert und zu der klaren, schwach rötlich gefärbten Flüssigkeit 10 ccm Hydrazinhydrat hinzugegeben; es fällt sofort ein dicker, weißer, flockiger Niederschlag aus, der sich auch beim Erwärmen auf dem Wasserbade nicht weiter verändert. Abgesaugt, mit Alkohol, dann mit Äther gewaschen und im Vakuumexsiccator getrocknet. Ausbeute 8 g.

0.2352 g Substanz gaben 56.4 ccm N (10.5° , 761 mm).
 1.0334 g „ „ 0.8330 g MnSO_4 .

Berechnet für $\text{MnH}_8\text{N}_4\text{Cl}_2$:	Gefunden:
29.54% N	28.76% N
28.92 „ Mn	29.36 „ Mn.

Das Manganochloriddihydrazin ist ein weißes feines Pulver, welches anscheinend gegen Wasser beständig ist.

Manganosulfatdihydrazin, $\text{MnSO}_4(\text{N}_2\text{H}_4)_2$.

10 g Manganosulfat wurden in 50 ccm Wasser gelöst und 20 ccm Hydrazinhydrat hinzugegeben. Es fällt sofort ein weißer

Niederschlag aus, der ohne Verzug abgesaugt und mit Alkohol und Äther ausgewaschen wurde.

0.2949 g Substanz gaben 59 ccm N (10° , 753 mm).

0.9064 g „ „ 0.6074 g MnSO_4 .

Berechnet für $\text{MnH}_8\text{O}_4\text{N}_4\text{S}$:	Gefunden:
26.09% N	23.74% N
25.55 „ Mn	24.40 „ Mn

Das Manganosulfatdihydrazin ist direkt nach der Darstellung ein weißes, krystallines Pulver. Das Salz ist sehr zersetzlich und riecht nach Hydrazin; aus diesem Grunde stimmen auch die Analysen schlecht. Löst sich zum Teil in Ammoniak.

Es wurde auch versucht, ein Manganooxalatdihydrazin darzustellen; wird Manganooxalat mit Hydrazinhydrat digeriert, so entsteht ein weißes lockeres Pulver, welches sich aber schon beim Absaugen unter starker Wärmeentwicklung zersetzt.

Manganonitratdihydrazin, $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2(\text{N}_2\text{H}_4)_2$.

10 g Mangannitrat werden in 50 ccm 95%igem Alkohol gelöst und die farblose Lösung mit 10 ccm Hydrazinhydrat versetzt. Es fällt sofort ein feines Pulver aus. Abgesaugt, mit Alkohol, dann mit Äther gewaschen und im Vakuumexsiccator getrocknet. Ausbeute 6 g.

0.2080 g Substanz gaben 57.6 ccm N (8° , 762 mm).

0.6846 g „ „ 0.4276 g MnSO_4 .

Berechnet für $\text{MnH}_{12}\text{O}_6\text{N}_8$:	Gefunden:
34.62% N	33.54% N
22.61 „ Mn	22.74 „ Mn

Das Manganonitratdihydrazin ist ein weißes Pulver, welches anscheinend gegen Wasser beständig ist. Verpufft beim Erhitzen.

Zinn.

Zinnchlorürdihydrazin.

Zinnchlorürdihydrazin, $\text{SnCl}_2(\text{N}_2\text{H}_4)_2$.

Metallisches Zinn wird in konzentrierter Salzsäure gelöst, zur Trockne verdampft und der Rückstand von Zinnchlorür mit Alkohol aufgenommen. Zu der klaren, farblosen alkoholischen Lösung wird

Hydrazinhydrat tropfenweise zugesetzt, wobei sofort ein dicker, bräunlichweißser Niederschlag entsteht; die Reaktionsmasse erwärmt sich stark. Abgesaugt, mit Alkohol, dann mit Äther gewaschen und im Vakuumexsiccator getrocknet.

0.1670 g Substanz gaben 27.8 ccm N (15°, 753 mm).

1.1520 g „ „ 0.6330 g SnO₂.

Berechnet für SnH ₈ N ₄ Cl ₂ :	Gefunden:
22.10% N	19.31% N
46.83 „ Sn	43.31 „ Sn

Das Zinnchlorürdihydrazin ist ein bräunlichweißes Pulver; unlöslich in Ammoniak. Wird durch Wasser sehr leicht zersetzt. Erhitzt man das Salz im Reagenzrohr, so tritt plötzlich explosionsartige Zersetzung ein.

Kupfer.

Kupferoxalatdihydrazin.

Kupferoxalatdihydrazin, CuC₂O₄(N₂H₄)₂.

10 g Kupferoxalat werden in 20 ccm absolutem Alkohol suspendiert und langsam 20 ccm Hydrazinhydrat hinzugefügt; die bei jeweiligem Zugeben des Hydrazinhydrats eintretende starke Erwärmung wird durch Kühlen zurückgedrängt. Der ganze Kolbeninhalt erstarrt allmählich zu einer dicken Paste; abgesaugt, mit Alkohol nachgewaschen und im Vakuumexsiccator getrocknet.

0.3680 g Substanz gaben 82 ccm N (15.5°, 761 mm).

1.0335 g „ „ 0.3750 g CuO.

Berechnet für CuC ₂ H ₈ O ₄ N ₄ :	Gefunden:
29.47% Cu	28.99% Cu
26.02 „ N	25.96 „ N

Das Kupferoxalatdihydrazin ist ein schönes violettes Pulver; unlöslich in Wasser; wird durch kaltes Wasser anscheinend nicht zersetzt.

Silberoxalat und Hydrazinhydrat.

Wird eine Suspension von Silberoxalat in Alkohol mit Hydrazinhydrat versetzt, so entsteht ein körniger gelbbrauner, sehr zersetzlicher Körper, in welchem jedenfalls Silberoxalathydrazin vorliegt. Nach einigen Minuten tritt Reduktion zu Metall ein.

Calcium.

Calciumchloriddihydrazin, Calciumbromidtrihydrazin, Calciumnitratdihydrazin.

Calciumchloriddihydrazin, $\text{CaCl}_2(\text{N}_2\text{H}_4)_2$?

Entwässertes Calciumchlorid wird in absolutem Alkohol aufgelöst und Hydrazinhydrat hinzugegeben; es entsteht sofort ein krystalliner Niederschlag von Calciumchloriddihydrazin.

Wasserhaltiges Chlorcalcium, in absolutem Alkohol gelöst, gibt mit Hydrazinhydrat keinen Niederschlag.

0.4330 g Substanz gaben 0.2720 g CaSO_4 .

0.1900 g „ „ 58.0 ccm N (10° , 737 mm).

0.1750 g „ „ 53.0 ccm N ($9,5^\circ$, 751 mm).

Berechnet für $\text{CaH}_8\text{N}_4\text{Cl}_2$:

22.90% Ca

32.05 „ N

Gefunden:

18.51% Ca

35.41% 35.79% N

Calciumbromidtrihydrazin, $\text{CaBr}_2(\text{N}_2\text{H}_4)_3$.

Calciumbromid wird in Hydrazinhydrat unter Erwärmen gelöst, von etwas Ungelöstem abgegossen und die Lösung in absoluten Alkohol eingetragen, wobei sofort ein weißer voluminöser Niederschlag von Calciumbromidhydrazin entsteht; abgesaugt, mit Alkohol, dann mit Äther gewaschen und im Vakuumexsiccator getrocknet.

0.6110 g Substanz gaben 0.2620 g CaSO_4 .

0.2710 g „ „ 59.0 ccm N ($11,5^\circ$, 748 mm).

0.6800 g „ „ 0.8270 g AgBr.

Berechnet für $\text{CaH}_{12}\text{N}_6\text{Br}_2$:

13.54% Ca

28.42 „ N

53.96 „ Br

Gefunden:

12.63% Ca

25.54 „ N

51.75 „ Br

Das Calciumbromidtrihydrazin ist eine körnige weiße Substanz, welche sich in Wasser und Hydrazinhydrat leicht löst.

Calciumnitratdihydrazin, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2(\text{N}_2\text{H}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Calciumnitrat wird in absolutem Alkohol gelöst, von etwas Ungelöstem abfiltriert und die Lösung tropfenweise mit Hydrazinhydrat versetzt; es scheiden sich allmählich kleine zu Drusen vereinigte Kryställchen an den Gefäßwandungen ab; abgesaugt, mit

absolutem Alkohol nachgewaschen und im Vakuumexsiccator getrocknet.

0.7760 g Substanz gaben	0.4640 g CaSO_4 .
1.0810 g „ „	0.2740 g CaO .
0.2366 g „ „	72 ccm N (17° , 745 mm).
0.3100 g „ „	63 ccm Hydrazin N (15° , 758 mm).

Berechnet für $\text{CaH}_{10}\text{O}_7\text{N}_6$:

Gefunden:

16.28% Ca	17.62; 17.79% Ca
34.19 „ N	34.63% N
22.79 „ Hydrazin N	23.62 „ Hydrazin N

Das Calciumnitratdihydrazin bildet farblose harte Kryställchen. Beim Erhitzen schmilzt der Körper und brennt dann ohne Explosion ruhig ab.

Strontium.

Strontiumchloriddihydrazin, Strontiumbromiddihydrazin.

Strontiumchloriddihydrazin, $\text{SrCl}_2(\text{N}_2\text{H}_4)_2\text{H}_2\text{O}$.

Strontiumchlorid wird auf dem Wasserbad möglichst von Wasser befreit, der körnige Rückstand fein gepulvert und mit Hydrazinhydrat übergossen. Hierbei tritt starke Erwärmung ein und ein großer Teil des Salzes geht in Lösung. Die Lösung wird von dem Ungelösten abgegossen und mit Eis gekühlt; aus der klaren öligen Flüssigkeit scheiden sich sehr träge feine Kryställchen von Strontiumchloriddihydrazin ab. Besser und schneller erhält man diese Körper in folgender Weise: Das entwässerte Strontiumchlorid wird mit kaltem absolutem Alkohol digeriert, von etwas Ungelöstem abfiltriert und die Lösung mit Hydrazinhydrat versetzt; es entsteht sofort ein feiner weißer Niederschlag von Strontiumchloriddihydrazin; abgesaugt, mit absolutem Alkohol nachgewaschen und im Vakuumexsiccator getrocknet.

0.2710 g Substanz gaben	0.2140 g SrSO_4 .
0.1680 g „ „	33.4 ccm N (10° , 747 mm).

Berechnet für $\text{SrH}_{10}\text{ON}_8\text{Cl}_2$:

Gefunden:

36.40% Sr	37.67% Sr
23.33 „ N	23.30 „ N

Das Strontiumchloriddihydrazin ist ein voluminöses weißes Pulver, welches begierig Feuchtigkeit anzieht.

Strontiumbromidtrihydrazin, $\text{SrBr}_2(\text{N}_2\text{H}_4)_3$.

Strontiumbromid wird durch Erwärmen auf dem Wasserbade möglichst entwässert, der Rückstand fein gepulvert und mit Hydrazinhydrat übergossen. Das Gemenge von Hydrazinhydrat und Strontiumbromid wird auf 100° erwärmt, wobei Lösung eintritt; von etwas Ungelöstem abgegossen. Die Lösung erstarrt beim Abkühlen zu einer seidenglänzenden Masse.

0.4460 g Substanz gaben 0.2290 g SrSO_4 .

0.2940 g „ „ 58.0 ccm N (10.5° , 749 mm).

0.8080 g „ „ 0.8446 g AgBr.

Berechnet für $\text{SrH}_{12}\text{N}_6\text{Br}_2$:

25.48% Sr

24.50 „ N

46.51 „ Br

Gefunden:

24.50% Sr

23.28 „ N

44.50 „ Br

Das Strontiumbromidtrihydrazin bildet feine, farblose Nadeln, die sich sehr leicht in Wasser lösen.

Barium.

Bariumchloriddihydrazin, Bariumbromiddihydrazin.

Bariumchloriddihydrazin, $\text{BaCl}_2(\text{N}_2\text{H}_4)_2$.

10 g Bariumchlorid $\text{BaCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ werden mit 30 g Hydrazinhydrat übergossen. Das Bariumchlorid löst sich beim Umschütteln bald in dem Hydrazinhydrat auf. Auf Zusatz von absolutem Alkohol fällt sofort ein weißer kristalliner Niederschlag aus. Abgesaugt, mit Alkohol, dann mit Äther gewaschen und im Vakuumexsiccator getrocknet.

0.2970 g Substanz gaben 34 ccm N (16° , 752 mm).

0.5284 g „ „ 0.4658 g BaSO_4 .

Berechnet für $\text{BaH}_8\text{N}_4\text{Cl}_2$:

20.60% N

50.42 „ Ba

Gefunden:

15.89% N

51.89 „ Ba

Das Bariumchloridhydrazin ist ein weißes krystallines Pulver, welches aus Nadeln besteht; das Salz zieht an der Luft Feuchtigkeit an. Bei längerem Stehen im Vakuumexsiccator verliert es 1% seines Gewichtes. Längere Zeit auf 105° erhitzt, gibt es alles Hydrazin ab und wasserfreies Bariumchlorid bleibt zurück.

1.01368 g Substanz wurden 30 Stunden im Victor Meyerbad auf 105° bis zur Gewichtskonstanz erhitzt. Gewichtsverlust 0.1876 g.

Hydrazin gefunden 18.51%, entspricht den gefundenen 15.89% Stickstoff.

Reiner erhält man den Körper auf folgende Weise:

Entwässertes Bariumchlorid wird mit Hydrazinhydrat übergossen und die Mischung auf dem Wasserbade erwärmt, wobei der größte Teil des Bariumchlorids in Lösung geht; durch ein Asbestrohr wird von etwas Ungelöstem abfiltriert und die klare Lösung über Nacht stehen gelassen. Am nächsten Tage haben sich wohl ausgebildete Krystalle abgeschieden, deren Menge durch Kühlen mit einer Kältemischung noch vermehrt werden kann. Im Vakuumexsiccator über Kali und Schwefelsäure verlieren die Krystalle ihren Glanz und sehen verwittert aus.

0.7030 g Substanz gaben 0.5980 g BaSO_4 .

0.3680 g „ „ 63.2 ccm N (19°, 743 mm).

Berechnet für $\text{BaH}_8\text{N}_4\text{Cl}_2$:

20.60% N

50.42 „ Ba

Gefunden:

19.82% N

50.07 „ Ba

Bariumbromidihydrazin, $\text{BaBr}_2(\text{N}_2\text{H}_4)_2$.

Bariumbromid wird durch Erwärmen auf dem Wasserbade möglichst entwässert, der Rückstand fein gepulvert und mit Hydrazinhydrat übergossen. Unter starker Erwärmung geht ein Teil des Salzes in Lösung; die Lösung wird von etwas Ungelöstem abgesehen, stark abgekühlt und mit absolutem Alkohol versetzt. Es scheidet sich sofort eine blendend weiße Krystallmasse von Bariumbromidihydrazin ab. Abgesaugt, mit Alkohol und Äther nachgewaschen und im Vakuumexsiccator getrocknet.

1.0886 g Substanz gaben 0.6954 g BaSO_4 .

0.2752 g „ „ 37.2 ccm N (11°, 749 mm).

0.6643 g „ „ 0.6666 g AgBr.

Berechnet für $\text{BaH}_8\text{N}_4\text{Br}_2$:

38.01% Ba

15.53 „ N

44.23 „ Br

Gefunden:

37.60% Ba

15.81 „ N

42.71 „ Br

Das Bariumbromidihydrazin bildet eine blendend weiße Krystallmasse, die sehr begierig Feuchtigkeit anzieht. Sehr leicht löslich in Wasser und Hydrazinhydrat, unlöslich in Alkohol.

Heidelberg, Chemisches Institut der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 7. Oktober 1908.