

Am Schluss des Experimentes muss die noch flüssige Schmelze möglichst vollständig aus der Messapparatur entfernt werden, da sonst beim Auswaschen durch das Hydratisieren des Aluminiums die Apparatur oft gesprengt wird. Nach der Messung war die Mikroelektrode jeweils mit einer hauchdünnen Schicht, vermutlich der Trichloride, bedeckt.

Der CIBA AKTIENGESELLSCHAFT danken wir für ihre Unterstützung bestens.

#### SUMMARY

The polarographic behaviour of Nb<sup>V</sup> and Ta<sup>V</sup> in aqueous solvent systems does not allow a simultaneous determination of the two metals in presence of each other, therefore some organic solvents have been investigated. Characteristic waves have been obtained for Nb<sup>V</sup> in acetonitrile and for Nb<sup>IV</sup> in dimethylformamide. Melts of the system NaCl-KCl-AlCl<sub>3</sub> proved to be much more favourable however. NbCl<sub>5</sub> and TaCl<sub>5</sub> as solutes are present in such melts as monomolecular species and their products of hydrolysis, if any, are converted into the pentachlorides by AlCl<sub>3</sub>, one of the components of the solvent. In this kind of melt Nb<sup>V</sup> yields a polarographic double wave (Nb<sup>V</sup> → Nb<sup>IV</sup> → Nb<sup>III</sup>) and Ta<sup>V</sup> a single wave (Ta<sup>V</sup> → Ta<sup>III</sup>). The half wave potentials of the reductions of the two metals differ by 500 millivolts.

Zürich, Laboratorium für anorganische Chemie  
der Eidg. Technischen Hochschule

### 109. Neue Einschlussverbindungen vom Typus des Nickelcyanid-Ammoniak-Benzols

von R. Baur und G. Schwarzenbach

(7. III. 60)

Im Jahre 1897 erhielt HOFMANN<sup>1)</sup> eine Substanz der merkwürdigen Zusammensetzung {Ni(CN)<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>}, deren Struktur erst 50 Jahre später mit Hilfe der RÖNTGEN-Kristallographie erkannt wurde<sup>2)</sup>. Die Nickelatome bilden ein ebenes Netz aneinander gefügter Quadrate und sind miteinander über die Cyangruppen verknüpft. Die eine Hälfte der Metallatome ist quadratisch von vier Kohlenstoffen und die andere Hälfte von den vier Stickstoffen der die Brücken zwischen zwei Ni bildenden Cyangruppen umgeben. Während sich die an C gebundenen Ni-Atome mit der Koordinationszahl 4 begnügen (quadratische Anordnung wie im Ni(CN)<sub>4</sub><sup>2-</sup>), betätigen die an N gebundenen Ni-Atome die Koordinationszahl 6 (oktaedrisch), indem sie senkrecht zur Netzebene sowohl nach oben als auch nach unten abstehend noch zwei Ammoniakmolekeln binden. Man kann dem planaren endlosen Gebilde nach NIGGLI die folgende Formel geben: {Ni(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>[Ni(CN)<sub>4</sub>]<sub>4/4</sub>}-Netz. Es handelt sich um aneinander gefügte Oktaeder und Quadrate, wie es in Fig. 1 dargestellt ist. Das oktaedrisch umgebene Nickel ist dabei mit M bezeichnet, die Cyangruppen sind mit

<sup>1)</sup> K. A. HOFMANN und Mitarbeiter; Z. anorg. Chem. 15, 204 (1897); Ber. deutsch. chem. Ges. 36, 1149 (1903); 39, 339 (1906).

<sup>2)</sup> H. M. POWELL & J. RAYNER, Nature 163, 566 (1949); J. chem. Soc. 1952, 319.

Doppelkugeln dargestellt (schwarz = C, weiss = N) und an den Oktaederspitzen, ober- und unterhalb der Ebene muss man sich noch Ammoniakmolekeln denken. Solche Netze sind im Kristall in Abständen von 8–9 Å aufeinander geschichtet, wobei die Oktaeder übereinander liegen<sup>3)</sup>. Zwischen den Netzebenen entstehen dabei grosse

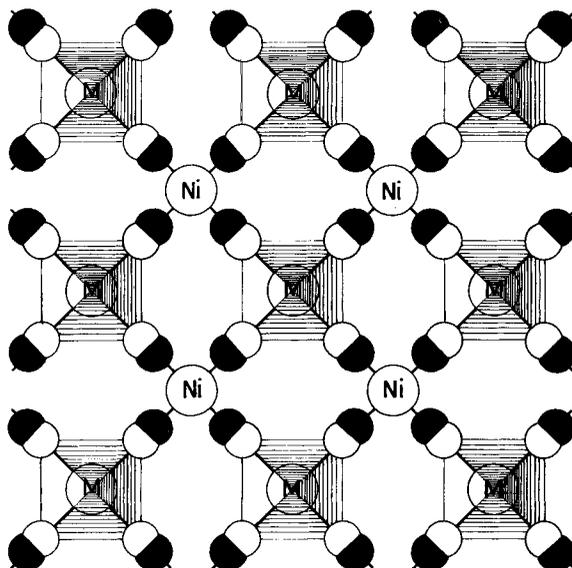


Fig. 1

Hohlräume, in welchen die Benzolmolekeln gefangen gehalten werden. Wie die Atomabstände zeigen, sind diese nicht chemisch mit den Atomen des Komplextgitters verbunden, was den Namen Käfigverbindung oder Clathrat rechtfertigt.

Wir haben nun gefunden, dass auch Doppelcyanide derartige Einschlussverbindungen mit Benzol geben. Eines der beiden Metalle ist immer noch Nickel, während das andere, offenbar das oktaedrisch umbaute Kation, durch  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  und vielleicht noch durch andere Metalle ersetzt werden kann.

Zur Darstellung der Doppelcyanide wird einfach eine Lösung von  $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$  mit der Lösung des Salzes eines zweiwertigen Metalls versetzt, wobei ein dicker Niederschlag des Doppelcyanides ausfällt, nämlich:  $\text{Cu}[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ ;  $\text{Cd}[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ ;  $\text{Zn}[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ . Es ist kein Zweifel, dass in diesen Doppelcyaniden die Cyan-Ionen über Kohlenstoff immer noch mit dem Nickel verbunden sind. Auch das einfache  $\text{Ni}(\text{CN})_2$ , das man durch Zufügen von  $\text{Ni}^{2+}$  zu  $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$  erhält, hat die Struktur eines solchen Doppelcyanides, da Austauschversuche mit Radionickel<sup>4)</sup> gezeigt haben, dass es sich um ein Nickel-tetracyanonickolat handelt:  $\text{Ni}[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ .

Die Doppelcyanide lösen sich in starkem Ammoniak mit einer Farbe, die der Mischung der Farben von  $[\text{M}(\text{NH}_3)_x]^{2+}$  und  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$  entspricht. Bei längerem Stehen bei 0° kristallisieren aus diesen Lösungen die Ammin-metall-tetracyanonickolate aus, nämlich:  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4][\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (tiefblaue Nadeln);  $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_6]$

<sup>3)</sup> R. S. DRAGO, J. T. KWON & R. D. ARCHER, J. Amer. chem. Soc. 80, 2667 (1958).

<sup>4)</sup> A. F. LONG, J. Amer. chem. Soc. 73, 537 (1951).

$[\text{Ni}(\text{CN})_4]$  (gelbe Prismen);  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4][\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  (gelbe Tafeln). Aus der ammoniakalischen Lösung von  $\text{Ni}(\text{CN})_2$  erhält man entsprechend:  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6][\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  (blaugüne Würfel).

Für die Herstellung der Clathrate geht man ebenfalls von der Lösung des Doppelcyanides in starkem Ammoniak aus, entsprechend wie HOFMANN von der ammoniakalischen Lösung von  $\text{Ni}(\text{CN})_2$  ausgegangen ist. Die Konzentration der das Doppelcyanid zusammensetzenden Ionen  $\text{M}^{2+}$  und  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$  betrug dabei je 0,1 und die Ammoniakkonzentration war zwischen 6- und 7-molar. Nun reduziert man den pH-Wert durch Zutropfen von Säure (HCl oder  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ), fügt Benzol hinzu und emulgiert dieses mit einem Vibromischer. Die Clathrate fallen dann entweder sofort oder nach einer kurzen Latenzzeit aus.

Die Ausbeute an Clathrat und dessen Beständigkeit hängen vom pH ab, bei dem die Fällung erzeugt wird. In zu stark alkalischer Lösung bildet sich noch kein Niederschlag, und die grösste Menge entsteht, wenn man so viel Säure zugesetzt, bis die Lösung schon vor der Benzolzugabe schwach trübe wird. Die pH-Grenzen, innerhalb welcher die Benzolverbindung am besten gebildet wird, liegen beim Cd-Ni-Clathrat zwischen 9 und 12,8; beim Cu-Ni-Clathrat zwischen 8,2 und 9,0; beim Zn-Ni-Clathrat zwischen 7,0 und 9,0 und beim Ni-Ni-Clathrat zwischen 9,2 und 12. Hält man sich an die untere der vermerkten pH-Werte, so erhält man Ausbeuten von über 90%. Diese können noch etwas gesteigert werden, wenn mit dem pH noch tiefer gegangen wird und man in die mit Säure bereits trübe gemachte Lösung das Benzol einträgt. Wir haben aber beobachtet, dass dann die Stöchiometrie der Fällung nicht mehr so gut ist und solche Präparate beim Trocknen das Benzol leichter abgeben.

Nach Einsetzen der Fällung wurde gewöhnlich noch eine halbe Stunde weiter emulgiert, das Clathrat dann abfiltriert und über Schwefelsäure im Exsikkator bei 12 Torr getrocknet. Derart wurden pulverförmig Verbindungen der folgenden Zusammensetzung erhalten:  $\{\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_6\}$  (grün, beim Trocknen schmutzig blau werdend);  $\{\text{Cd}(\text{NH}_3)_2\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot 3/2 \text{C}_6\text{H}_6\}$  (blassgelb);  $[\text{ZnNi}(\text{CN})_4 \cdot 1/2 \text{C}_6\text{H}_6]$  (grau). Man kann die Pulver mit einem Streichholz entzünden, wobei das Benzol mit russender Flamme brennt. Beim trockenen Erhitzen im Reagenzglas werden Ammoniak und Benzol abgegeben und es bleibt das Doppelcyanid zurück. In verschlossenen Gefässen sind die Verbindungen unbegrenzt haltbar. Bei Raumtemperatur ist ihr Benzoldruck sehr klein. Das Cd-Ni-Clathrat kann z. B. in einem Vakuum von  $10^{-3}$  Torr getrocknet werden, ohne dass dabei Benzol verloren geht. Einzig beim klassischen Ni-Ni-Clathrat haben wir Abgabe von Benzol beobachtet, indem das Vakuum beim Trocknen ohne Benzolverlust nicht unter 0,1 Torr gebracht werden konnte.

Über die Struktur kann ohne röntgenkristallographische Untersuchung keine bindende Aussage gemacht werden. Es ist naheliegend anzunehmen, dass derselbe Gitterbau vorliegt wie bei der HOFMANN'schen Verbindung, wobei in der Fig. 1 das mit M bezeichnete Nickel durch Cu oder Cd ersetzt wäre. In vielen Kupfer(II)-Verbindungen ist die Koordinationssphäre des Metalls eine bitetragonale Pyramide, mit vier quadratisch angeordneten Liganden in kleinerem und zwei weiteren Liganden in grösserem Abstand<sup>5)</sup>, was gut mit der Struktur der Fig. 1 vereinbar wäre. Vom Cadmium andererseits kennt man viele oktaedrische Komplexe, so dass auch dieses Kation

<sup>5)</sup> J. D. DUNITZ & L. E. ORGEL, J. Physics Chemistry Solids 3, 20, 318 (1957).

ohne weiteres in die Oktaederstellen der Struktur der Fig. 1 hineinpassen würde. Der gegenüber der Verbindung HOFMANN's geringere Benzolgehalt ist vielleicht durch Leerstellen im Gitter bedingt. Es ist auch denkbar, dass die Netzebenen andersartig aufeinander liegen als beim Nickelcyanid-Ammoniak-Benzol.

Wenn man nach dem Ansäuern der ammoniakalischen Lösung auf mindestens die untere der oben angegebenen pH-Grenzen kein Benzol zugibt, so entsteht ebenfalls eine Fällung, die aber mehr Ammoniak enthält als das Clathrat. Aus  $\text{CuNi}(\text{CN})_4$  wurde erhalten:  $\{\text{Cu}(\text{NH}_3)_{2,5}\text{Ni}(\text{CN})_4, (\text{H}_2\text{O})_{1/2}\}$ ; beim  $\text{CdNi}(\text{CN})_4$ :  $\{\text{Cd}(\text{NH}_3)_{2,5}\text{Ni}(\text{CN})_4, \text{H}_2\text{O}\}$  und beim Zinkdoppelcyanid:  $\{\text{Zn}(\text{NH}_3)_{2,5}, \text{Ni}(\text{CN})_4\}$ .

Das dem Clathrat entsprechende Diammoniakat des Metalltetracyanonickolates entsteht auch nicht beim Abbau des trockenen Hexammincyanonickolates. So haben wir z. B.  $\{\text{Cd}(\text{NH}_3)_6\text{Ni}(\text{CN})_4\}$  in einer Vakuumapparatur abgebaut und die scheinbaren Gleichgewichtsdrucke von  $\text{NH}_3$  über dem Festkörper als Funktion von dessen Ammoniakgehalt ermittelt. Aus den Resultaten (s. Fig. 2) ist zu ersehen, dass das Hexamin, nachdem der Ammoniakdruck auf 120 Torr gefallen ist, zu einem

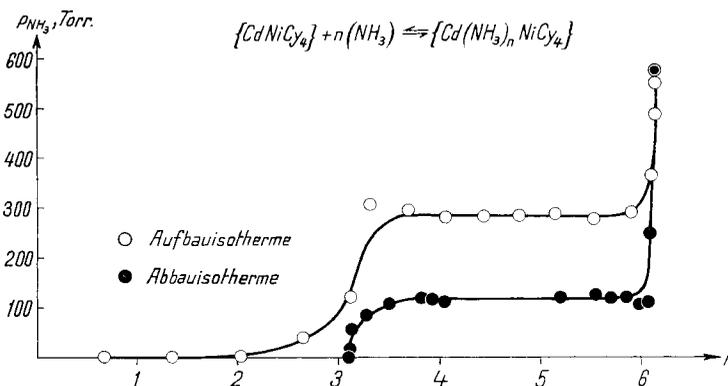


Fig 2

Triammoniakat abgebaut wird, von dem man weiteres  $\text{NH}_3$  nur noch durch Erhitzen entfernen kann. Auch beim Zugeben von  $\text{NH}_3$ -Gas zu einem aktiven Präparat von trockenem  $\{\text{CdNi}(\text{CN})_4\}$  wird vorerst  $\{\text{CdNi}(\text{CN})_4, 3 \text{NH}_3\}$  aufgebaut; erst nachdem drei Molekeln Ammoniak aufgenommen sind, beginnt der Druck zu steigen und unter einem scheinbaren Gleichgewichtsdruck von etwa 300 Torr entsteht dann  $\{\text{CdNi}(\text{CN})_4, 6 \text{NH}_3\}$ .

### Experimentelles

1. *Herstellung von  $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_6][\text{Ni}(\text{CN})_4]$*  (als Beispiel für ein Metallammin-tetracyanonickolat).  $\frac{1}{10}$  Formelgewicht  $\text{CdCl}_2$  wurde in 200 ml konz. Ammoniak gelöst und mit einer Lösung von 15 g  $\text{K}_2\text{Ni}(\text{CN})_4$  in möglichst wenig heissem Wasser versetzt. Das Gemisch wurde in den Eisschrank gestellt. Im Verlaufe von einigen Tagen bildeten sich prachtvoll ausgebildete gelbe Nadeln des Doppelkomplexes. Das feste Produkt weist einen erheblichen Ammoniak-Druck auf und verwittert rasch an der Luft. Zur Analyse wurden die Nadeln deshalb rasch abfiltriert, durch Bepuffen mit einem Kleenextüchlein von der anhaftenden Mutterlauge befreit und zur Trocknung einige Std. in einer  $\text{NH}_3$ -Atmosphäre über festem KOH belassen.

2. *Herstellung von  $\text{Cd}(\text{NH}_3)_2\text{Ni}(\text{CN})_4, \frac{3}{2}\text{C}_6\text{H}_6$*  (als Beispiel eines Clathrates). Je 20 ml von 0,5M  $\text{K}_2\text{Ni}(\text{CN})_4$  und 0,5M  $\text{CdSO}_4$  werden in 50 ml 13 M  $\text{NH}_3$  einpipettiert. Das Volumen wird mit

Wasser auf 100 ml gebracht. In diese Lösung wurde innerhalb von etwa 30 Min. unter guter Rührung so lang konz. Salzsäure eingetroppt, bis das pH den Wert von etwa 9 erreicht hatte, wozu 35 ml einer 12,2 M HCl erforderlichlich waren. Die Lösung befand sich dabei in einem geschlossenen 300-ml-Dreihalskolben, durch dessen Stutzen der Vibromischer, eine Glaselektrode und der Schaft des Tropftrichters geführt waren. Während des Neutralisationsprozesses wurde die Temperatur durch ein Kühlbad auf etwa 20° gehalten. Nachdem das gewünschte pH erreicht war, wurden 50 ml Benzol zugegeben und das Gemenge mit dem Vibromischer emulgiert, wobei das Clathrat ausfiel. Nach etwa 30 Min. wurde abfiltriert, mit verd. NH<sub>3</sub> gewaschen und das Produkt im Exsikkator über konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, vorerst im Vakuum der Wasserstrahlpumpe, und dann bei etwa 10<sup>-2</sup> Torr getrocknet. Ausbeute 4 g. Beim Erhitzen im Vakuum zersetzt sich das Clathrat zwischen 100° und 150° vollständig, wobei NH<sub>3</sub> und Benzol abgegeben werden und das reine Doppelcyanid CdNi(CN)<sub>4</sub> zurückbleibt.

3. *Analyse.* Zur Bestimmung der Metalle in den Doppelcyaniden, Ammoniakaten und Clathraten wurden die Verbindungen mit heisser konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> aufgeschlossen und nach dem Verdünnen das Metall entweder gravimetrisch oder durch komplexometrische Titration erhalten. Der Ammoniakgehalt wurde stets nach KJEHLDAHL bestimmt. Zur Bestimmung von CN wurden die Ammoniakate und Clathrate vorerst durch Erhitzen im Vakuum auf 150° in die einfachen Doppelcyanide übergeführt, diese dann in Chromschwefelsäure nass verbrannt<sup>6)</sup> und der Kohlenstoff als CO<sub>2</sub> in mit Ascarit gefüllten Röhrchen absorbiert und gewogen.

Benzol wurde teilweise photometrisch und teilweise gravimetrisch ermittelt. Im ersten Falle wurde das Clathrat in 30-proz. NaOH eingetragen, die Zersetzung durch Erhitzen auf den Siedepunkt vervollständigt, das Benzol und Ammoniak mit reinem Stickstoff abgetrieben, die Gase mit Anhydron bei 60° getrocknet und das Benzol in mit flüssiger Luft gekühlter Falle ausgefroren. Das Kondensat wurde in Isooctan aufgenommen und die Intensität der Benzolbanden bei 254,5 m $\mu$  und 260,5 m $\mu$  bestimmt.

Die gravimetrische Bestimmung wurde nur für Cadmiumclathrat angewandt. Die Substanz wurde in eine Birne gebracht, die über Schläufe mit zwei weiteren Birnen in Verbindung stand, welche sog. Molekularsiebe enthielten. Das System wurde nun auf 10 Torr evakuiert, abgeschlossen und das Clathrat durch Erhitzen auf 150° zersetzt. Die entstehenden Gase wurden durch die Molekularsiebe adsorbiert. Das eine von diesen, «LINDE Molecular Sieve Type 4 A», nimmt NH<sub>3</sub> und eventuell H<sub>2</sub>O auf, während das andere: «LINDE Molecular Sieve Type 13 X» nur das zurückbleibende Benzol adsorbiert<sup>7)</sup>. Die Gefässe mit den Molekularsieben konnten nach der Adsorption wieder gewogen und derart der Ammoniak- und Benzolgehalt festgestellt werden.

*Analysenresultate.*

{[Ni(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ] [Ni(CN) <sub>4</sub> ], 2H <sub>2</sub> O} (Fg = 359,72)	Ber. Ni 32,64	NH <sub>3</sub> 28,41%		
	Gef. „ 32,7	„ 28,3 %		
{Ni(CN) <sub>2</sub> } aus dem Ammoniakat:	Ber. CN 46,99%	Gef. CN 46,9%		
{[Cu(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ] [Ni(CN) <sub>4</sub> ], H <sub>2</sub> O} (Fg = 312,48)	Ber. Cu 20,35	Ni 18,78	NH <sub>3</sub> 21,80%	
	Gef. „ 20,7	„ 18,9	„ 23,3 %	
{[Zn(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ] [Ni(CN) <sub>4</sub> ], 2H <sub>2</sub> O} (Fg = 332,33)	Ber. Zn 19,66	Ni 17,66	NH <sub>3</sub> 20,50%	
	Gef. „ 19,66	„ 18,0	„ 22,0 %	
{ZnNi(CN) <sub>4</sub> } aus dem Ammoniakat:	Ber. CN 45,62%	Gef. CN 45,6%		
{[Cd(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ] [Ni(CN) <sub>4</sub> ] (Fg = 377,39)	Ber. Cd 29,79	Ni 15,55	NH <sub>3</sub> 27,08%	
	Gef. „ 30,3	„ 15,8	„ 25,6 %	
{CdNi(CN) <sub>4</sub> } aus dem Ammoniakat:	Ber. CN 37,81%	Gef. CN 37,8%		
{Cu(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Ni(CN) <sub>4</sub> , C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> } (Fg = 338,57)	Ber. Cu 18,78	Ni 17,34	NH <sub>3</sub> 9,50	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> 23,1%
	Gef. „ 18,7	„ 17,4	„ 9,6	„ 22,6%
{CuNi(CN) <sub>4</sub> } aus dem Clathrat:	Ber. CN 45,98%	Gef. CN 46,0%		

<sup>6)</sup> P. CORLEIS, Handb. für das Eisenhüttenlabor, Düsseldorf 1941.

<sup>7)</sup> LINDE COMPANY (DIVISION OF UNION CARBIDE CORPORATION), Molecular Sieves for Selective Adsorption, Water Data Sheets, Form 9690-L, Hydrocarbon Materials Data Sheets, Form 9692-6.

$\{\text{Cd}(\text{NH}_3)_2\text{Ni}(\text{CN})_4, \frac{3}{2} \text{C}_6\text{H}_6\}$  (Fg = 426,53)

Ber. C 36,6 H 3,35 N 19,7 Cd 26,3 Ni 13,75  $\text{NH}_3$  8,0  $\text{C}_6\text{H}_6$  27,5%  
 Gef. „ 35,0 „ 3,73 „ 18,1 „ 25,4 „ 13,37 „ 8,0 „ 27,4%

$\{\text{ZnNi}(\text{CN})_4, \frac{1}{2} \text{C}_6\text{H}_6\}$  Ber. Zn 24,47 Ni 21,96  $\text{NH}_3$  0,00  $\text{C}_6\text{H}_6$  14,62%  
 (Fg = 267,26) Gef. „ 24,4 „ 22,3 „ 0,43 „ 15,0 %

Es ist wahrscheinlich, dass die Produkte, deren Analysendaten nur dürftig mit den angegebenen Formeln übereinstimmen, noch kleine Mengen Wasser enthalten. Es war jedoch nicht möglich, dieses in einfacher Weise analytisch zu bestimmen.

*Tensiometrische Messungen.* Die Ammoniakate vom Doppelcyanid  $\text{CdNi}(\text{CN})_4$  haben wir auch trocken mit Ammoniakgas auf- und abgebaut, um herauszufinden, welche Verbindungen sich dabei bilden und um deren Zersetzungsdruck zu ermitteln. Das Apparate ist seinerzeit von BILTZ<sup>8)</sup> angegeben worden. Unsere Apparatur bestand aus einem Zentralrohr von etwa 1 m Länge mit Verbindungen zu einem Substanzgefäß (60 ml), zwei Gaskolben (130 und 520 ml Inhalt), einer mit Quecksilber abgesperrten Gasbürette (12 ml) und einem Manometer. Alle Verbindungen wurden durch Schiffe bewerkstelligt und konnten durch Drehen eines Hahns unterbrochen werden. In das gewogene Substanzgefäß wurden etwa 1 g Hexammincadmium-tetracyanonnicolat eingefüllt, welches vorher in einer  $\text{NH}_3$ -Atmosphäre über KOH getrocknet worden war; das ganze System wurde auf  $10^{-3}$  Torr evakuiert und die Substanz bei  $110^\circ$  völlig entgast. Durch Zurückwägen des Substanzgefäßes wurde dann das Gewicht von  $\text{CdNi}(\text{CN})_4$  erhalten. Es zeigt sich, dass es notwendig war, das Präparat vorerst zu aktivieren, da sich sonst die Gleichgewichtsdrücke äusserst langsam einstellten. Das geschah durch Kondensation von flüssigem  $\text{NH}_3$  im Substanzgefäß und Belassen des Cyanides in der Flüssigkeit für einen Tag. Nun wurde das Ammoniak wieder abdestilliert und der Rückstand nochmals bei  $110^\circ$  und  $10^{-3}$  Torr getrocknet; erst jetzt wurde mit der Aufbaukurve begonnen, indem eine mit der Gasbürette abgemessene Menge  $\text{NH}_3$  in das Rohrsystem eingeführt wurde. Nach Einstellen des Gleichgewichtes, was 24–48 Std. benötigte, wurde der Gleichgewichtsdruck abgelesen und die Anzahl Mole  $\text{NH}_3$  berechnet, welche die Substanz aufgenommen hatte. Dann wurde eine neue Ammoniakmenge zugegeben und wiederum Gleichgewicht abgewartet, und derart Punkt für Punkt der in Fig. 2 eingetragenen Aufbaukurve erhalten. Nachdem das Hexammin aufgebaut war, wurde es wieder abgebaut, indem eine abgemessene Gasmenge dem System entzogen und die Einstellung des Druckes wieder abgewartet wurde. Derart entstanden die Punkte der Abbaukurve. Auf- und Abbaukurve sollten natürlich zusammenfallen. Der richtige Gleichgewichtsdruck zwischen Triammin und Hexammin muss also etwa 200 Torr betragen; seine Einstellung sowohl von oben als auch von unten benötigt aber sehr lange Zeiten.

#### SUMMARY

From the solutions of some double cyanides  $\text{MNi}(\text{CN})_4$  ( $\text{M} = \text{Cu}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$ ) in ammonia clathrates can be obtained with benzene which are of the type of HOFMANN'S compound  $\{\text{Ni}(\text{CN})_2\text{NH}_3\text{C}_6\text{H}_6\}$ . The conditions of formation of these new clathrates have been studied and their structure is discussed. The dry salt  $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_6][\text{Ni}(\text{CN})_4]$  has been degraded to  $\text{CdNi}(\text{CN})_4$ , the reaction having been followed by means of tensiometric measurements; thereby the triammonate has been found to be the only intermediate.

Laboratorium für anorganische Chemie  
 der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich

<sup>8)</sup> W. BILTZ, Z. physik. Chem. 82, 688 (1913); Z. anorg. Chem. 89, 134, 141; (1914). H. LUX, Anorg.-chem. Experimentierkunst, S. 466, J. A. Barth-Verlag, Leipzig 1954.