

(isosbestischer Punkt), während die Absorption der reduzierten Verbindung vernachlässigbar klein ist. Die Änderung der Absorption zu Beginn der Reaktion gibt die Reduktion des *syn*-Sulfonates.

Für die Berechnung der *Reduktion des syn-Benzoldiazoniumsulfonates* war es nötig, die Isomerisierung spektroskopisch zu ermitteln. Bei  $310 \text{ m}\mu$  ist die Absorption von *syn*- und *anti*-Sulfonat genügend verschieden, so daß eine Messung der Isomerisierung möglich ist.

Für die Messung der Reduktion der *p*-Chlor- und der unsubstituierten Verbindungen wurden Sulfitkonzentrationen bis zu  $1 \text{ n}$  benutzt. Versuche mit geringerer Konzentration wurden durch Zusatz von NaCl auf die gleiche Ionenstärke gebracht. Die Reaktionen wurden bis zu einem Umsatz von etwa 50 % gemessen. Wenn die RG-Konstanten einen Gang zeigten, wurden die Anfangswerte für die Berechnungen verwendet.

Die Wellenlängen der Absorptionsmaxima der untersuchten Verbindungen sind  $\lambda_{\max} \text{ m}\mu$  ( $\log \epsilon$ ):  $C_6H_5N_2SO_3K$  *anti*: 218 (3.971), 290 (4.079), 410 (2.398); *syn*: 243 (3.763), 300 (2.324).

(*p*)Cl-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>K *anti*: 225 (3.991), 300 (4.173), 438 (2.447); *syn*: 290 (3.477).

(*p*)NO<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>K *anti*: 288 (4.212), 420 (Schulter); *syn*: 300 (3.924).

(*p*)NO<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N<sub>2</sub>H(SO<sub>3</sub>K)<sub>2</sub> 223 (3.909), 370 (4.176).

EDWARD S. LEWIS und HARALD SUHR

## Untersuchungen über die Reaktion von Diazoniumsalzen mit Cyanid\*)

Aus dem Department of Chemistry, The Rice Institute, Houston, Texas

(Eingegangen am 26. Mai 1959)

Das Gleichgewicht zwischen Diazoniumsalz und *syn*-Diazocyanid wurde für 8 verschiedene Verbindungen gemessen. Die Ergebnisse erfüllen die HAMMETT-Beziehung.

Die Reaktion von aromatischen Diazoniumsalzen mit Cyanid führt zu verschiedenen Produkten. Es hängt von den Versuchsbedingungen ab, welche Verbindung hauptsächlich gebildet wird. Wird die Reaktion in saurer Lösung mit einem Überschuß an Cyanid ausgeführt, so entstehen Doppelcyanide der Formel Ar-NH-CN·HCN<sup>1-5</sup>). Läßt man dagegen eine Cyanidlösung in die Diazoniumsalzlösung eintropfen und sorgt dafür, daß immer ein Überschuß an Diazoniumsalz und an Säure vorhanden ist, so bekommt man die Diazocyanide, die in zwei verschiedenen Formen existieren. Wird die Reaktion bei Temperaturen unterhalb von  $-5^\circ$  und in konzentrierter Lösung ausgeführt, so kristallisieren zersetzbare Produkte aus, die sich in

\*) Veröffentlichung Nr. IV der Folge „The reactions of diazonium ions with nucleophiles“; Veröffentlichung Nr. III: E. S. LEWIS und H. SUHR, Chem. Ber. 92, 3031 [1959], vorstehend.

1) S. GABRIEL, Ber. dtsh. chem. Ges. 12, 1637 [1879].

2) A. HANTZSCH und O. W. SCHULZE, Ber. dtsh. chem. Ges. 28, 671 [1895].

3) A. HANTZSCH und K. DANZIGER, Ber. dtsh. chem. Ges. 30, 2529 [1897].

4) A. HANTZSCH Ber. dtsh. chem. Ges. 31, 636 [1898].

5) T. BUCHERER und G. v. d. RECKE, J. prakt. Chem. [2] 132, 123 [1931].

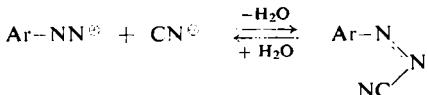
kurzer Zeit in die stabilen Formen der Diazocyanide umlagern. Die letzteren werden bei höheren Temperaturen oder in verdünnter Lösung unmittelbar erhalten. Wir bezeichnen im folgenden diese beiden Produkte im Sinne von HANTZSCH als die *syn*- und *anti*-Diazocyanide<sup>2-6)</sup>.

Führt man die Reaktion in Gegenwart von Alkali aus, so bekommt man Produkte, für welche die Konstitution  $\text{Ar}-\text{NN}-\text{C}(\text{:NH})-\text{O}-\text{NN}-\text{Ar}$  gefunden wurde<sup>7)</sup>.

Obwohl die Reaktion von Diazoniumsalzen mit Cyanid schon früh entdeckt wurde<sup>1,8,9)</sup>, hat es viele Jahrzehnte gedauert, bis der Zusammenhang von Versuchsbedingungen und Reaktionsprodukten geklärt wurde<sup>3-5,10-13)</sup>. Die bei der Entstehung der Diazocyanide auftretenden Gleichgewichte sind bisher noch nicht untersucht worden. In der vorliegenden Arbeit werden solche Gleichgewichtsmessungen beschrieben.

#### ERGEBNISSE

Die *syn*-Diazocyanide geben in wässriger Lösung die Reaktionen des Diazoniumions (z. B. die Kupplungsreaktion mit Phenol) und die Reaktionen des Cyanidions, verhalten sich also wie die Alkalicyanide. Es mißlangen jedoch alle Versuche, aus solchen Lösungen salzartige Verbindungen von Diazoniumion und Cyanid zu isolieren. Die gewonnenen Produkte waren stets farbig und entsprachen in keiner Weise den Salzen von Schwefel- oder Salzsäure. Hantzsch nahm daher an, daß ein Gleichgewicht der Art



vorliege und daß die Lage des Gleichgewichtes durch verschiedene Faktoren bestimmt sei. In höheren Konzentrationen, in festem Zustand und in alkoholischer Lösung ist die undissozierte Form begünstigt. Eine Methoxygruppe in *p*-Stellung verschiebt das Gleichgewicht zur linken Seite, während Halogensubstituenten das Gegenteil bewirken. In letzter Zeit sind ähnliche Gleichgewichte bei Reaktionen anderer Diazoniumsalze beobachtet worden<sup>14,15)</sup>; es lag daher nahe, das von Hantzsch vermutete Gleichgewicht nachzuprüfen.

Die Gleichgewichtsmessungen lassen sich spektroskopisch ausführen. Die Diazoniumsalze und die Diazocyanide haben verschiedene Lichtabsorption, so daß man mit Hilfe der Spektren den Übergang der einen Verbindung in die andere verfolgen kann. Die Reaktion der Diazoniumsalze mit Cyanid verläuft sehr schnell. Gab man zu einer etwa  $10^{-4}$  molaren Lösung von *p*-Chlor-benzoldiazoniumsalz eine äqui-

<sup>6)</sup> A. HANTZSCH und H. EULER, Ber. dtsch. chem. Ges. 34, 4166 [1901].

<sup>7)</sup> G. HELLER und M. MEYER, Ber. dtsch. chem. Ges. 52, 2287 [1919].

<sup>8)</sup> D. KUNZE und W. HÜBNER, Liebigs Ann. Chem. 137, 106 [1865].

<sup>9)</sup> P. GRIESS, Ber. dtsch. chem. Ges. 9, 132 [1876].

<sup>10)</sup> A. HANTZSCH, Ber. dtsch. chem. Ges. 33, 2161 [1900].

<sup>11)</sup> O. STEPHENSON und W. WATERS, J. chem. Soc. [London] 1939, 1796.

<sup>12)</sup> H. HODGSON und E. MARSDEN, J. chem. Soc. [London] 1944, 395.

<sup>13)</sup> D. ANDERSON, R. J. W. LEFÈVRE, J. SAVAGE, J. chem. Soc. [London] 1947, 445; s. a. Chem. and Ind. 1948, 158.

<sup>14)</sup> E. S. LEWIS und H. SUHR, Chem. Ber. 91, 2350 [1958].

<sup>15)</sup> E. S. LEWIS und H. SUHR, Chem. Ber. 92, 3031 [1959], vorstehend.

molare Menge Cyanid, so war zur Zeit der ersten Messung, etwa 6 Sek. nach dem Mischen, der Endwert bereits erreicht. Von den untersuchten Verbindungen zeigen die ersten 7 der Tab. I das gleiche Verhalten. Auch in Pufferlösungen von niedrigem  $p_H$ -Wert, in denen sich eine sehr geringe Cyanidionenkonzentration einstellt, konnte eine Annäherung an das Gleichgewicht nicht beobachtet werden. Eine Ausnahme bildet das unsubstituierte Benzoldiazoniumsalz, das bei geringen Cyanidkonzentrationen erst nach etwa 30 Sek. einen Gleichgewichtszustand erreichte.

Mißt man eine Reihe von Spektren eines Diazoniumsalzes in Pufferlösungen von verschiedenem  $p_H$ -Wert und setzt den Lösungen eine konstante Menge Kaliumcyanidlösung zu, so findet man im stark sauren Gebiet das unveränderte Spektrum des Diazoniumsalzes, bei  $p_H$  8–10 das Spektrum des Reaktionsproduktes und dazwischen einen allmählichen Übergang. Aus den Spektren der beiden Extreme kann man die Zusammensetzung der im mittleren Bereich vorliegenden Gemische berechnen. Bestimmt man die Zusammensetzung solcher Gemische für verschiedene  $p_H$ -Werte, und trägt den Logarithmus des Verhältnisses [Reaktionsprodukt]/[Diazoniumsalz] gegen den Logarithmus der Konzentration an Cyanid auf, so bekommt man eine Reihe von Punkten, die innerhalb der Fehlergrenze auf einer Geraden mit der Steigung 1 liegen. Nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate wurde die günstigste Gerade durch diese Meßpunkte bestimmt. Die daraus berechneten Gleichgewichtskonstanten für die Reaktion von 8 verschiedenen Diazoniumsalzen sind in Tab. I mit den entsprechenden  $\sigma$ -Werten der HAMMETT-Beziehung zusammengestellt.

Tab. 1. Konstanten  $K$  für das Gleichgewicht zwischen *syn*-Diazocyanid und Diazoniumsalz

Lfd. Nr.	Ar =	$\sigma$ (HAMMETT)	$K$	Meßwellenlänge (m $\mu$ )
1	( <i>p</i> )O <sub>2</sub> N-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	0.778	100000	260
2	( <i>p</i> )NC-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	0.628	50000	268
3	( <i>m</i> )F <sub>3</sub> C-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	0.415	4000	256
4	( <i>m</i> )Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	0.373	1900	265
5	( <i>p</i> )Br-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	0.232	610	293
6	( <i>p</i> )Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	0.227	690	260
7	( <i>p</i> ) <sup>⊖</sup> O <sub>2</sub> C-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	0.132	430	264
8	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -	0.000	46	263

#### DISKUSSION

Alle Untersuchungen wurden in wäßriger Lösung ausgeführt, die Reaktionsprodukte wurden nicht isoliert. Da die Steigung der Geraden  $\log [Produkt]/[Diazoniumsalz]$  gegen  $\log [CN^-]$  innerhalb der Fehlergrenze gleich 1 ist, also eine lineare Abhängigkeit zwischen Diazoniumion- sowie Cyanidkonzentration einerseits und Konzentration an Reaktionsprodukt andererseits vorliegt, kann das Reaktionsprodukt nur Diazocyanid sein. Es handelt sich daher zweifellos bei dem untersuchten Gleichgewicht um das von HANTZSCH vermutete zwischen Diazoniumsalz und *syn*-Diazocyanid.

Die Fehlergrenze für die Gleichgewichtskonstanten der Tab. I ist für die Verbindungen 2–7 etwa 10%, für die unsubstituierte Verbindung etwa 20%. Die *p*-Nitroverbindung läßt sich nur sehr ungenau messen, so daß die gefundenen Werte

für die Gleichgewichtskonstante stark streuen. Es wurden Werte von 20000 bis 300000 gefunden; der in die Tabelle aufgenommene Wert gibt lediglich die Größenordnung der Konstanten.

Die Unsicherheit der Messungen wird im wesentlichen durch die Folgereaktionen des *syn*-Diazocyanids bedingt. Diese Verbindung kann sich isomerisieren oder mit *syn*-Diazotat bzw. überschüssigem Cyanid reagieren. Die Geschwindigkeit der Isomerisierung ist für eine Reihe von Diazocyaniden nach verschiedenen Methoden bestimmt worden<sup>11, 16-18</sup>. Diese Messungen wurden in Lösungsmitteln mit niedriger Dielektrizitätskonstante ausgeführt, und der Zusammenhang zwischen der Polarität des Lösungsmittels und der RG-Konstanten der Isomerisierung ist nicht völlig geklärt. Die Konstanten, die LEFÈVRE und NORTHCOTT<sup>17</sup> für die Isomerisierung der *p*-Chlorverbindung bei 25° gemessen haben, fallen mit steigender Dielektrizitätskonstanten (von  $2.44 \cdot 10^{-5}$  in Cyclohexan auf  $1.44 \cdot 10^{-5}$  in *o*-Dichlorbenzol), während die von LUNER und WINKLER<sup>18</sup> bei 30° gemessenen Werte sich umgekehrt verhalten ( $1.30 \cdot 10^{-5}$  in Cyclohexan,  $5.10 \cdot 10^{-5}$  in *o*-Dichlorbenzol). Es ist daher nicht möglich, aus den bekannten RG-Konstanten auf die Geschwindigkeit der Isomerisierung in Wasser zu schließen. Da alle untersuchten Reaktionen langsam sind und die Änderung der RG-Konstanten mit zunehmender Polarität in den untersuchten Fällen nicht sehr groß sind, kann man vermuten, daß die Reaktion auch in Wasser mit ähnlicher Geschwindigkeit abläuft und Halbwertszeiten von einer bis zu mehreren Stunden hat. Dieses Ergebnis ist im Einklang mit den von HANTZSCH gemachten Angaben über die Beständigkeit der *syn*-Diazocyanide.

Die Reaktion der Diazocyanide mit *syn*-Diazotat zu dem von HELLER und MEYER<sup>7</sup> beschriebenen Produkt kommt als Nebenreaktion kaum in Frage. In dem  $p_H$ -Bereich, in dem das Diazonium/Diazocyanid-Gleichgewicht gemessen wurde, ist die Konzentration an Diazotat sehr gering. In stärker basischen Lösungen ( $p_H$  12–13) verläuft diese Reaktion mit meßbarer Geschwindigkeit. Die Spektren der Reaktionsprodukte sind von den in mittlerem  $p_H$ -Gebiet auftretenden verschieden.

Die Genauigkeit der Gleichgewichtskonstanten wird wesentlich beeinflußt durch die Reaktion von Diazocyanid mit überschüssigem Cyanid. Diese Reaktion läßt sich spektroskopisch verfolgen. Der unmittelbaren Änderung des Spektrums beim Zusatz von Cyanid folgt eine Änderung mit meßbarer Geschwindigkeit. Die für die *p*-Chlorverbindung durchgeföhrten Messungen sind in Tab. 2 wiedergegeben.

Die vorletzte Spalte enthält die beobachteten RG-Konstanten, für die pseudo-erste Ordnung berechnet; die Werte der letzten Spalte sind die der Reaktion zweiter Ordnung gemäß

$$\frac{d[X]}{dt} = k' [Ar-NN-CN][CN^e]$$

X ist das Reaktionsprodukt; die Konzentration des *syn*-Diazocyanids wurde mit Hilfe der Gleichgewichtskonstanten aus Tab. 1 berechnet. Die Übereinstimmung der Konstanten ist nicht sehr gut, für alle anderen Zeitgesetze ist sie jedoch noch wesentlich schlechter. Die Ergebnisse zeigen deutlich, daß die RG-Konstante unabhängig vom  $p_H$ -Wert (abgesehen vom Dissoziationsgrad der Blausäure) und von der Konzentration an Diazotat ist. Bei der beobachteten Reaktion handelt es sich sicher nicht um die Isomerisierung zum *anti*-Diazocyanid. Aus den vorangehenden Erwägungen folgt,

<sup>16</sup>) M. A. SABOOR, Indian J. Physics 17, 223 [1943].

<sup>17</sup>) R. J. W. LEFÈVRE und J. NORTHCOTT, J. chem. Soc. [London] 1949, 944.

<sup>18</sup>) P. LUNER und C. A. WINKLER, Canad. J. Chem. 30, 679 [1952].

daß diese Reaktion wesentlich langsamer abläuft, außerdem steht die Abhängigkeit der RG-Konstanten von der Cyanidkonzentration im Widerspruch dazu. Eine Bildung des von Heller und Meyer gefundenen Produktes würde ebenfalls ein anderes Zeitgesetz

Tab. 2. RG-Konstanten für die Reaktion von *syn-p*-Chlor-benzoldiazocyanid mit Cyanid. Konzentrationen in Mol/l, [KCN] ist die Gesamtmenge an Kaliumcyanid, die dem Ansatz zugegeben wurde.  $k$  in sec<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>/

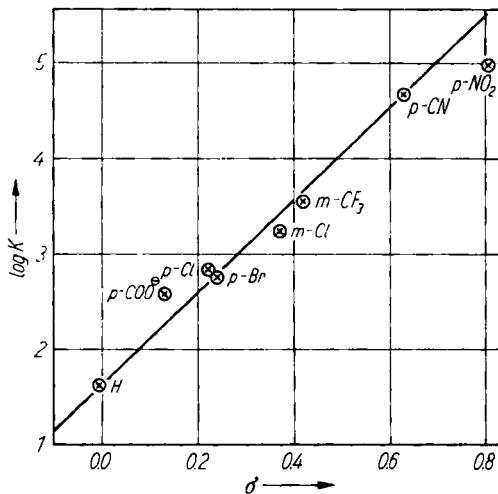
$p_H$	$[ArN_2^{\oplus}] \cdot 10^4$	$[KCN] \cdot 10^2$	$k_{gef}$	$k'_{ber}$
10	0.89	1.0	0.0070	0.84
9	0.89	10	0.040	0.61
9	0.89	1.0	0.0022	0.41
9	0.45	0.1	0.00028	1.2
8	0.89	1.0	0.00039	0.50
8	0.45	0.5	0.00011	0.38
7	1.9	2.0	0.00008	0.70

erfordern. Die entstehende Verbindung ist daher vermutlich das von Gabriel beschriebene Doppelcyanid. Für diese Verbindungen hatte Hantzsch die Konstitution  $Ar - N = C(NH) - CN$  vermutet, die später durch Reduktion bestätigt wurde<sup>5)</sup>. Die Beobachtung von Hantzsch, daß die *p*-Chlorverbindung im Laufe von etwa 20 Min. gebildet wird, steht mit den gefundenen RG-Konstanten im Einklang.

Die Gleichgewichtskonstanten der Tab. 1 erfüllen HAMMETT-Beziehung (Abbild. 1).

$$\log K - \log K^\circ = \rho\sigma$$

Es zeigt sich, daß mit Ausnahme der *p*-Nitroverbindung die Gleichgewichtskonstanten aller untersuchten Verbindungen annähernd auf einer Geraden liegen.



Abhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten von den Substituentenkonstanten der Hammett-Beziehung

Der Grund für das Abweichen der Nitroverbindung ist vermutlich die Ungenauigkeit der Messungen und nicht ein besonderer Effekt der Nitrogruppe. Wegen der Un-

sicherheit der Gleichgewichtskonstanten wurde das Ergebnis der *p*-Nitroverbindung in den folgenden Berechnungen nicht berücksichtigt.

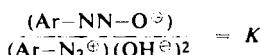
Nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate wurde die günstigste Gerade für die Werte der Abbild. berechnet. Die Steigung dieser Geraden gibt einen  $\rho$ -Wert von 4.7. Die Fehlerberechnung wurde nach JAFFÉ<sup>19)</sup> ausgeführt und ergibt einen Korrelationsfaktor von 0.935 und eine Standardabweichung von 0.099.

Der gefundene Wert von  $\rho$  ist ungewöhnlich hoch. Ähnlich große positive  $\rho$ -Werte sind bisher nur für die Reaktionen von Diazoniumsalzen bekannt. In Tab. 3 sind alle bisher veröffentlichten  $\rho$ -Werte für Reaktionen dieser Art zusammengestellt.

Tab. 3. Reaktionen mit hohen positiven  $\rho$ -Werten

Art der Reaktion	$\rho$ (HAMMETT)
Kupplungsreaktion von Diazoniumsalz mit Amin <sup>20)</sup>	4.26
Kupplungsreaktion von Diazoniumsalz mit Phenol <sup>20)</sup>	3.85
Gleichgewicht zwischen Diazoniumsalz und <i>syn</i> -Diazotat <sup>14)</sup>	6.3
Gleichgewicht zwischen Diazoniumsalz und <i>syn</i> -Diazosulfonat <sup>15)</sup>	5.5
Gleichgewicht zwischen Diazoniumsalz und <i>syn</i> -Diazocyanid	4.7

Die Reaktion mit Hydroxyl kann man als einen Zweistufenmechanismus auffassen.  
Das Gleichgewicht



setzt sich dennach zusammen aus den Gleichgewichten



Ebenso setzt sich die entsprechende HAMMETT-Beziehung aus 2 Gleichungen zusammen

$$\log K = \log K^\circ + \log K_1 + \log K_2 - \log K_2' - \log K_1' = (\rho_1 + \rho_2)\sigma$$

Der zweite Schritt, die Dissoziation des Diazohydroxyds, ist der Dissoziation der Phenole vergleichbar; für solche Reaktionen ist ein  $\rho$  von 2–3 gefunden worden. Für Reaktionen der Seitenkette nimmt erfahrungsgemäß der  $\rho$ -Wert mit zunehmender Entfernung des Reaktionszentrums vom Kern ab<sup>19)</sup>. Für die Dissoziation des Diazohydroxyds wird der  $\rho$ -Wert daher etwa 1 sein. Daraus ergibt sich für den ersten Schritt der Reaktion ein  $\rho$ -Wert von etwa 5. Es weisen also alle 5 untersuchten Reaktionen einen etwa gleich großen Wert auf, und man kann daher vermuten, daß allen diesen Reaktionen ein gleicher oder ähnlicher Mechanismus zu Grunde liegt. Für Reaktionen, die Elektronendefizite in Konjugation zum Benzolring erzeugen, hat man hohe negative  $\rho$ -Werte gefunden<sup>19)</sup>. Die Diazoniumsalze haben ein solches Defizit in Konjugation zum Ring, und man kann daher für Reaktionen, die solchen Elektronenmangel aufheben, in Analogie hohe positive Werte erwarten.

<sup>19)</sup> H. H. JAFFÉ, Chem. Reviews 1953, 191.

<sup>20)</sup> H. ZOLLINGER, Helv. chim. Acta 36, 1730 [1953].

Die Messung der Gleichgewichte ist auf Verbindungen mit mittleren  $\sigma$ -Werten beschränkt. Für solche mit hohen  $\sigma$ -Werten, wie die *p*-Nitroverbindung, lassen sich wegen der Nebenreaktionen nur ungenaue Ergebnisse erzielen. Die unsubstituierte Verbindung erreicht das Gleichgewicht erst nach etwa 1 Min. und Verbindungen mit negativem  $\sigma$  reagieren noch langsamer. Die Annäherung an das Gleichgewicht ist dann von der Größenordnung der Zersetzung und der Folgereaktionen, und eine Messung ist unmöglich. Im Gebiet, das zwischen diesen Extremen liegt, wurde in allen untersuchten Fällen eine Übereinstimmung mit der HAMMETT-Beziehung gefunden, und man darf daher wohl annehmen, daß die Beziehung allgemein gilt.

Wir sind der ROBERT E. WELSH FOUNDATION für die Unterstützung dieser Arbeit zu großem Dank verpflichtet.

#### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Für die Messungen wurden die *Fluoroborate der Diazoniumsalze* benutzt, die aus Alkohol/Äther umkristallisiert waren. Alle Lösungen waren 1*n* an KCl und 0.1*n* an Puffersubstanz. Die Dissoziationskonstante der Blausäure in 1.1*n* KCl-Lösung wurde durch Titration zu  $2 \cdot 10^{-9}$  bestimmt, und dieser Wert wurde für die Berechnungen der Gleichgewichtskonstanten benutzt. Der Wert ist etwas größer als die allgemein bekannte Dissoziationskonstante der Blausäure. Der höhere Wert ist vermutlich durch die höhere Salzkonzentration bedingt.

Die Gleichgewichtsmessungen wurden mit einem Cary-14-Spektrophotometer bei Raumtemperatur durchgeführt. Das Spektrophotometer wurde dazu auf die Wellenlänge des Absorptionsmaximums der Diazoniumverbindung eingestellt und die zeitliche Änderung der Absorption bestimmt. Dann wurde auf den Zeitpunkt des Mischens extrapoliert. Der extrapolierte Wert wurde für die Berechnungen des Gleichgewichts benutzt. Die Absorption des Reaktionsproduktes wurde auf folgende Weise bestimmt. Es wurden Ansätze mit ständig steigender Cyanidkonzentration in der vorstehenden Weise gemessen. Wenn sich bei weiterer Erhöhung der Cyanidkonzentration die Absorption zur Zeit des Mischens nicht mehr änderte, wurde 100-proz. Reaktion angenommen und dieser Wert für die Rechnungen benutzt. Messungen, die nicht an der Stelle des Absorptionsmaximums der Diazoniumverbindung sondern bei anderen Wellenlängen ausgeführt wurden, gaben gleiche aber meist weniger genaue Werte.

Die Bildung der *Doppelcyanide* wurde bei  $\lambda = 330 \text{ m}\mu$  gemessen. An dieser Stelle liegt das Absorptionsmaximum des Reaktionsproduktes. Die von uns gemessenen Spektren der Diazocyanide stimmen mit den bekannten Spektren überein.