

Über den Mechanismus der Diazotierungsreaktion.

Von

E. Abel, k. M. d. Österr. Akad. d. Wiss., London.

(Eingelangt am 28. Mai 1952. Vorgelegt in der Sitzung am 5. Juni 1952.)

Seitdem E. Abel und Mitarbeiter¹ im Zerfall von Ammoniumnitrit zu Stickstoff und Wasser „ein Analogon zu den Diazotierungsprozessen in der organischen Chemie“² zu erkennen glaubten und diese Vermutung in „aliphatischer“ Diazotierung bestätigt fanden³, wurde in Weiterführung⁴ dieser Arbeiten auch bei „aromatischer“ Diazotierung⁵ der Bestand prinzipiell gleicher Gesetzmäßigkeit⁶,⁷:

$$\frac{d(\text{RN}\cdot\text{N}^+)}{dt} = \text{prop.}' \frac{[\text{AH}^+][\text{HNO}_2]^2}{[\text{H}^+]} = \text{prop.} [\text{A}] [\text{HNO}_2]^2 \quad (\text{a})$$

erkannt, unter gleichzeitiger Abgrenzung ihres Gültigkeitsbereiches: Mit sinkender H^+ -Konzentration wird, wie zuerst E. D. Hughes, C. K.

¹ E. Abel, H. Schmid und J. Schafranik, Z. physik. Chem., Bodenstein-Festband 510 (1931).

² Siehe die vorstehende Anm. l. c., S. 521; ferner E. Abel, H. Schmid und W. Sidon, Z. Elektrochem. **39**, 863 (1933).

³ „Zur Kinetik der Diazotierung. I. (Aliphatische Reihe)“. Z. Elektrochem., l. c.

⁴ Die bekannten politischen Verhältnisse unterbrachen meine führende Anteilnahme an diesen Untersuchungen; siehe auch die in der vorstehenden Anmerkung zitierte Publikation, S. 871.

⁵ H. Schmid und G. Muhr, Ber. dtsch. chem. Ges. **70**, 471 (1937). — H. Schmid, Z. Elektrochem. **42**, 579 (1936). — H. Schmid und F. Schubert, ebenda **43**, 626 (1937). — H. Schmid, Atti X. Congr. int. chim. Roma II, 484 (1938). — H. Schmid und H. Pfeifer, ebenda 489 (1938). — H. Schmid und A. Maschka, Z. physik. Chem., Abt. B **49**, 171 (1949).

⁶ Siehe meine kritische Untersuchung „Über den Stand der Kenntnis des Diazotierungsverlaufes“, Mh. Chem. **82**, 189 (1951), in welcher ich unter den möglichen Formulierungen des Geschwindigkeitsgesetzes der oben genannten Formulierung (prop. . . $[\text{HNO}_2]^2$) den Vorzug gab; daselbst auch ausführliche Literaturangaben.

⁷ Unter R sei H bzw. ein aliphatisches oder aromatisches Radikal verstanden; mit A sei RNH_2 , mit AH^+ sei RNH_3^+ bezeichnet.

Ingold und *J. H. Ridd*⁸ festgestellt und *H. Schmid* und *A. Woppmann*⁹ jüngst ausführlich dargelegt haben, die Ordnung in bezug auf Amin A Null, so daß obige Beziehung zu

$$\frac{d(\text{RN} \cdot \text{N}^+)}{dt} = \text{prop.} * [\text{HNO}_2]^2 \quad (\text{b})$$

entartet.

Was den *Mechanismus* der Diazotierungsreaktion betrifft, so sehen *M. J. S. Dewar*¹⁰, *E. D. Hughes*, *C. K. Ingold* und *J. H. Ridd*⁸ sowie *H. Schmid* und *A. Woppmann*⁹ in dem Faktor $[\text{HNO}_2]^2$ der Geschwindigkeitsgleichung den Hinweis auf die Anteilnahme der Salpetrigsäureanhydridbildung



an der geschwindigkeitbestimmenden Teilreaktion. Diese Anteilnahme wird nach Auffassung der genannten Forscher *an sich geschwindigkeitbestimmend* [Kinetik (b)], sofern sämtliche Folgereaktionen gegenüber dem Anhydratisierungsvorgang $2 \text{HNO}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{O}_3$ so schnell verlaufen, daß sie das Zeitmaß nicht zu beeinflussen vermögen; verläuft hingegen eine der Folgereaktionen langsam genug, um die Einstellung des Anhydratisierungsgleichgewichtes praktisch dauernd zu gewährleisten, so wird die betreffende Folgereaktion praktisch geschwindigkeitbestimmend¹¹; diese letztere formulieren *Schmid* und *Woppmann*, in Anlehnung an *Dewar*, einfach als bimolare Umsetzung zwischen Amin (Anilin) und Salpetrigsäureanhydrid:



ein Ansatz, der naturgemäß zu Kinetik (a) führt; ich möchte indessen einen solchen Ansatz für recht unwahrscheinlich halten¹².

Unsere vielfachen Untersuchungen über die „Kinetik der salpetrigen

⁸ Nature (London) **166**, 642 (1950).

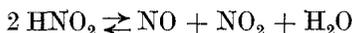
⁹ Mh. Chem. **83**, 346 (1952).

¹⁰ The Electronic Theory of Organic Chemistry, S. 181. Oxford: The Clarendon Press. 1949.

¹¹ Diese — übliche — Ausdrucksweise ist nicht ganz korrekt; in Wirklichkeit verlaufen, sofern praktisch keinerlei Stauung eintritt, alle Stufen stets gleich schnell, nur verursacht langsamer Verlauf der Folgestufen — im vorliegenden Fall — Einstellung der N_2O_3 -Hydratisierungsgeschwindigkeit auf einem N_2O_3 -Konzentrationsniveau, das seiner Gleichgewichtslage so nahe benachbart ist, daß das Verhältnis der bezüglichen Konzentrationenprodukte praktisch nicht verschieden ist von dem (*K*) der Konzentrationenprodukte in tatsächlicher Gleichgewichtslage.

¹² Man bedenke, daß nach diesem Ansatz N_2O_3 ($\text{NO} \cdot \text{NO}_2$) bei „Abgabe seines NO“ an das Amin „seinen Restbestandteil Stickstoffdioxid (NO_2)“ mit von Amin herrührendem Wasserstoffatom H zu Salpetrigsäure HNO_2 zusammentreten läßt.

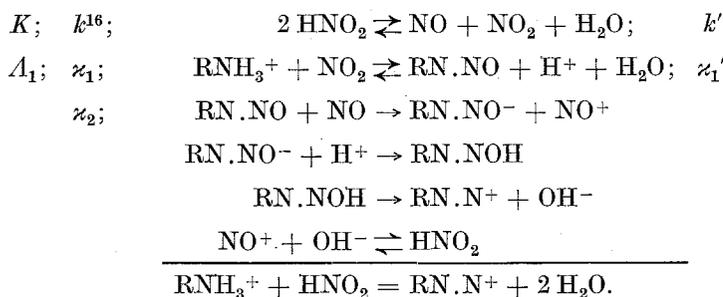
Säure¹³ glaube ich entnehmen zu können, daß salpetrige Säure weitgehend über die Zerfallsprodukte NO und NO₂ ihres Zerfalles



reagiert; demgemäß suchte ich vor kurzem¹⁴ für den wohl einfachsten — den anorganischen — Diazotierungsprozeß, Zersetzung von Ammoniumnitrit, einen Mechanismus zu entwickeln, der auf diesem HNO₂-Zerfall beruht und habe weiterhin⁶ für wahrscheinlich gehalten, daß es dieselbe Stufenfolge ist, die den *allgemeinen*

Mechanismus der Diazotierungsreaktion

umfaßt; sein wesentlichstes Merkmal ist die Funktion der genannten Zerfallsprodukte einerseits als Oxydans, andererseits als Reduktans¹⁵:



Dieser Mechanismus scheint mir nun in kürzlich erschienenen Arbeiten von *J. H. Dusenbury* und *R. E. Powell*¹⁷ eine so wesentliche Stütze gefunden zu haben, daß ich es für angezeigt halte, einerseits ihre Ergebnisse in theoretisch angemessenerer Form, als dies seitens der Autoren geschah, zusammenzufassen (Tabellen 1 und 2)¹⁸, und andererseits die Kinetik zu entwickeln, wie sich diese aus dem angegebenen Mechanismus ergibt.

¹³ *E. Abel, H. Schmid* und jeweils *S. Babad* und *E. Römer*, *Z. physik. Chem., Abt. A* **132**, 55 (1928); **134**, 279 (1928); **136**, 135, 419, 429 (1928); **148**, 337 (1930).

¹⁴ *Mh. Chem.* **81**, 539 (1950).

¹⁵ Siehe auch Anm. 20.

¹⁶ Die zugesetzten Geschwindigkeitskoeffizienten (*k*, *κ*) bedeuten die Zahl der angeschriebenen „Reaktionslinien“ pro Zeiteinheit; *K* und *A*₁ sind Gleichgewichtskonstanten. — Der in den einzelnen Formeln verzeichnete Punkt (.) illustriert natürlich keineswegs vorliegende Bindungsverhältnisse.

¹⁷ *J. Amer. chem. Soc.* **73**, 3266, 3269 (1951).

¹⁸ Der Berechnung liegen die Zahlenwerte 4,6 · 10⁻⁴, 1,86 · 10⁻⁵, 4,4 · 10⁻⁴ [*H. S. Harned* und *R. A. Robinson*, *J. Amer. chem. Soc.* **50**, 3174 (1928)] und 1,47 · 10⁻¹⁴ für die Dissoziationskonstanten von HNO₂, NH₃, CH₃NH₂ und H₂O zugrunde (30° C). Die H⁺-Konzentration entstammte geeigneten Phosphatpuffern; NH₄NO₂ bereitet aus NaNO₂ + NH₄ClO₄; zur Aufrechthaltung der ionalen Konzentration diente ad Tabelle 1 NaClO₄, ad Tabelle 2 NaCl. — In den Tabellen sowie im folgenden bedeuten eckig

Tabelle 1.
 $\text{NH}_4\text{NO}_2 = \text{N}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$.

$[\text{H}^+] \cdot 10^3$	$[\text{HNO}_2] \cdot 10^3$	$[\text{NH}_4^+]$	$[\text{NH}_3] \cdot 10^7$	$v \cdot 10^8$	$\frac{v}{[\text{NH}_4^+][\text{HNO}_2]} \cdot 10^4$
1,42	6,43	0,395	2,2	128	5,1
		0,197	1,1	64	5,1
		0,098	0,55	34,9	5,5
		0,049	0,27	16,6	5,3
1,21	63,0	0,195	1,28	643	5,3
	33,9			338	5,1
	32,6			335	5,3
	16,7			156	4,8
	6,7			65	5,0
	3,3			32,6	5,1
	1,62			17,5	5,5
2700	47,6	0,197	0,00057	517	5,5
110	47,3		0,014	513	5,5
15,5	42,3		0,10	371	4,5
1,13	31,3		1,4	305	5,0
0,21	12,6		7,4	140	5,6
0,078	5,5		20	51,7	4,8
0,047	3,55		34	30,5	4,4
0,010	0,79		158	9,15	5,9
0,00066	0,054		2400	0,588	5,5

Tabelle 2.
 $\text{CH}_3\text{NH}_3^+ + \text{HNO}_2 = \text{CH}_3\text{N} \cdot \text{N}^+ + 2 \text{H}_2\text{O}$.

$[\text{H}^+] \cdot 10^3$	$[\text{HNO}_2] \cdot 10^3$	$[\text{CH}_3\text{NH}_3^+]$	$[\text{CH}_3\text{NH}_2] \cdot 10^9$	$v \cdot 10^8$	$\frac{v}{[\text{CH}_3\text{NH}_3^+][\text{HNO}_2]} \cdot 10^4$
2,0	7,25	0,0994	1,6	31,0	4,32
		0,199	3,2	59,5	4,13
		0,399	6,4	113	3,92
1,87	3,56	0,199	3,6	29,0	4,08
	7,15			59,5	4,18
	13,75			127	4,65
75,9	9,30	0,199	0,087	78,2	4,18
7,95	8,75	0,199	0,83	75,0	4,32
2,09	7,45	0,0994	1,58	31,0	4,18
1,91	7,35	0,199	3,46	59,5	4,07
0,20	5,75	0,199	33	47,2	4,12
0,032	1,02	0,200	210	7,6	(3,7)
					Mittel 4,2

geklammerte Symbole die tatsächliche Konzentration (Mol/l); im Falle kaum differierender Konzentrationen sind Mittelwerte genommen; Reaktionsgeschwindigkeit v in (Mol/l) · Sek⁻¹.

Die in den vorausgehenden Tabellen 1 und 2 unter nun korrekter Berechnung der Versuchsdaten zusammengefaßten Ergebnisse von *Dusenbury* und *Powell* lassen in Hinblick auf die Konstanz der Werte der letzten Kolumne, bei fallweiser sehr erheblicher Variation der Versuchsbedingungen, kaum daran zweifeln, daß hier in der Tat eine von den Kinetiken (a) und (b) verschiedene — *dritte* — Kinetik (c) der Diazotierungsreaktion vorliegt, nämlich

$$\frac{d(\text{RN} \cdot \text{N}^+)}{dt} = \text{prop.}^{**} [\text{AH}^+] [\text{HNO}_2], \quad (\text{c})$$

eine Beziehung, die in ihren beiden Faktoren in auffälligem Gegensatz zu den bisher ermittelten Gesetzmäßigkeiten steht; Ordnung 1 in bezug auf die Rolle der salpetrigen Säure, Proportionalität der Geschwindigkeit nicht zur Amin-[A]-, sondern zur Aminiumion-[AH⁺]-Konzentration.

So verschieden nun aber auch diese drei Gesetzmäßigkeiten (a), (b), (c) sind, es muß offenbar der *gleiche* Mechanismus sein, dem sie entstammen; der vorhin angegebene Mechanismus erfüllt, wie im folgenden gezeigt wird, diese Voraussetzung —, soweit ich sehe, in Gegensatz zu den von anderen Seiten diskutierten Stufenfolgen.

In Verfolg der den einzelnen Reaktionslinien (S. 1105) zugesetzten Bezeichnungen führt dieser Mechanismus zu nachstehender

Kinetik der Diazotierungsreaktion.

Für die Reaktionsgeschwindigkeit maßgebliche Zwischenstoffe sind NO₂, NO und RN.NO, deren stationäre Konzentrationen (st.) mit ζ, η und ξ bezeichnet seien; wie aus der Zusammenfassung der zweit- und drittangeschriebenen Reaktionslinie unmittelbar ersichtlich, ist

$$[\text{NO}]_{\text{st.}} = [\text{NO}_2]_{\text{st.}}, \quad \text{also} \quad \eta = \zeta;$$

die Stationaritätsbedingungen selbst sind:

$$\text{ad } \zeta: \quad k [\text{HNO}_2]^2 + \kappa_1' [\text{H}^+] \xi = (k' \zeta + \kappa_1 [\text{AH}^+]) \zeta,$$

$$\text{ad } \xi: \quad \kappa_1 [\text{AH}^+] \zeta = (\kappa_1' [\text{H}^+] + \kappa_2 \zeta) \xi,$$

demgemäß

$$\xi = \frac{\kappa_1 [\text{AH}^+] \zeta}{\kappa_1' [\text{H}^+] + \kappa_2 \zeta},$$

und weiterhin unter Einsetzung von ξ:

$$k' \kappa_2 \zeta^3 + (k' \kappa_1' [\text{H}^+] + \kappa_1 \kappa_2 [\text{AH}^+]) \zeta^2 - k \kappa_2 [\text{HNO}_2]^2 \zeta - k \kappa_1' [\text{H}^+] [\text{HNO}_2]^2 = 0,$$

$$v = \frac{d(\text{RN} \cdot \text{N}^+)}{dt} = \kappa_2 \xi \zeta = \kappa_2 \frac{\kappa_1 [\text{AH}^+] \zeta^2}{\kappa_1' [\text{H}^+] + \kappa_2 \zeta}.$$

Diese sehr komplizierte Geschwindigkeitsbeziehung vereinfacht sich außerordentlich je unter der Voraussetzung, daß

$$\alpha) \text{ entweder} \quad \kappa_1' [\text{H}^+] \gg \kappa_2 \zeta,$$

$$\beta) \text{ oder} \quad \kappa_1' [\text{H}^+] \ll \kappa_2 \zeta.$$

Ad α : Diese Voraussetzung deckt den Fall, daß der eigentlichen Diazotierungsreaktion (κ_2) praktisch das aus der Zusammenziehung zweier Teilgleichgewichte sich ergebende Gleichgewicht



vorgeschaltet ist mit der Gleichgewichtskonstante $\frac{k}{k'} \cdot \frac{\kappa_1}{\kappa_1'} = K A_1$. Stationaritätsbedingung:

$$k [\text{HNO}_2]^2 = k' \zeta^2,$$

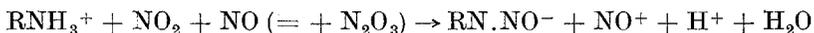
$$\zeta = \sqrt{K} \cdot [\text{HNO}_2],$$

$$v = \frac{d(\text{RN}\cdot\text{N}^+)}{dt} = \kappa_2 \xi \zeta = \kappa_2 A_1 \frac{[\text{AH}^+]}{[\text{H}^+]} \zeta^2 = \kappa_2 K A_1 \frac{[\text{AH}^+][\text{HNO}_2]^2}{[\text{H}^+]} = \kappa_2 \frac{K A_1}{D} [\text{A}] [\text{HNO}_2]^2, \quad (\text{a})$$

wenn D die Dissoziationskonstante von AH^+ bedeutet.

Es ist dies die wohlbekannte Geschwindigkeitsformel [Kinetik (a)], die an Hand des Prototyps des Diazotierungsvorganges, des Zerfalls von Ammoniumnitrit, vor nun mehr als zwanzig Jahren in „unserem“ Institute für physikalische Chemie von mir in Verein mit meinen ausgezeichneten Mitarbeitern erstmalig ermittelt und zu Ehren *M. Bodensteins* in dem ihm gewidmeten Festband veröffentlicht wurde.

Ad β : Diese Voraussetzung deckt Fälle, in denen bei entsprechend geringem Betrage der H^+ -Konzentration und/oder des Geschwindigkeitskoeffizienten κ_1' die Gegenreaktion der κ_1 -Reaktionslinie praktisch ausschaltet, so daß die Diazotierungsreaktion zu



entartet, *ohne aber daß Salpetrigsäureanhydrid (N_2O_3) zu geschwindigkeitmitbestimmender Komponente wird.*

Ist solcherart

$$\frac{\kappa_1 \kappa_1'}{\kappa_2} [\text{H}^+] [\text{AH}^+] \ll [\text{HNO}_2]^2,$$

so lautet die Stationaritätsbedingung:

$$k [\text{HNO}_2]^2 = (k' \zeta + \kappa_1 [\text{AH}^+]) \zeta,$$

$$\zeta = \frac{\kappa_1 [\text{AH}^+]}{2 k'} \left\{ \sqrt{\frac{4 k k' [\text{HNO}_2]^2}{\kappa_1^2 [\text{AH}^+]^2} + 1} - 1 \right\},$$

$$v = \kappa_1 [\text{AH}^+] \zeta = \frac{\kappa_1^2 [\text{AH}^+]^2}{2 k'} \{ W - 1 \},$$

wo W den Wurzelausdruck bedeutet.

Diese Beziehung ist zweier Extremwerte fähig, je nachdem

$$\left(\frac{[\text{HNO}_2]}{\alpha_1 [\text{AH}^+]} \right)^2 \begin{matrix} \beta_1 \\ \ll \\ \beta_2 \end{matrix} \ll 1.$$

Ad β_1 :
$$\zeta = \frac{k}{\alpha_1} \frac{[\text{HNO}_2]^2}{[\text{AH}^+]},$$

$$v = \frac{d(\text{RN} \cdot \text{N}^+)}{dt} = k [\text{HNO}_2]^2;$$

Kinetik (b): Diazotierungsgeschwindigkeit wohl proportional dem Quadrate der HNO_2 -Konzentration, aber unabhängig von dem zu diazotierenden Amin, wie dies fallweise von *E. D. Hughes*, *C. K. Ingold* und *J. H. Ridd*⁸ und von *H. Schmid* und *A. Woppermann*⁹ gefunden wurde.

Ad β_2 :
$$\zeta = \sqrt{\frac{k}{k'}} [\text{HNO}_2] = \sqrt{K} [\text{HNO}_2],$$

$$v = \frac{d(\text{RN} \cdot \text{NO}^+)}{dt} = \alpha_1 \sqrt{K} [\text{AH}^+] [\text{HNO}_2];$$

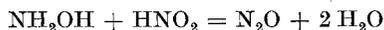
Kinetik (c): Diazotierungsgeschwindigkeit proportional der ersten Potenz der HNO_2 -Konzentration, bei gleichzeitiger Proportionalität nicht zur Amin-[A]-, sondern zur Aminiumion-[AH^+]-Konzentration; es ist die Kinetik²⁰, die letzthin *Dusenbury* und *Powell*¹⁷ gefunden hatten^{21, 22}.

¹⁹ Bloß α_1 , nicht aber k und k' , ist im vorliegenden Falle spezifischer Natur.

²⁰ Es sei bemerkt, daß die Kinetiken (b) und (c) — nicht aber (a) — sich auch aus einem Mechanismus ableiten ließen, innerhalb dessen sowohl NO_2 als NO als Oxydant fungieren und, abgesehen von dem HNO_2 -Zerfall, praktisch keinerlei Gegenreaktionen ins Spiel treten würden — Zwischenprodukte einerseits RNH und RNH^+ , andererseits NO^- —, doch liegt keine Nötigung vor, einen solchen Parallelmechanismus anzunehmen; auch scheint mir das Auftreten insbesondere des letztgenannten Zwischenstoffes (NO^-), der über NOH leicht hin zu N_2O -Entwicklung führen könnte, gegen den Bestand eines solchen Reaktionsweges zu sprechen.

²¹ Vgl. hierzu die interessanten Bemerkungen von *A. T. Austin*, *C. K. Ingold* und *J. H. Ridd*, *J. Amer. chem. Soc.* **74**, 555 (1952), „Notes“.

²² In einer soeben erschienenen Arbeit [*A. Bohnes-By* und *L. Friedman*, *J. chem. Physics* **20**, 459 (1952)] versuchen die Verfasser den Mechanismus der zu N_2O führenden Reaktion zwischen Hydroxylamin und salpetriger Säure



nach der „tracer“-Methode (N^{15} ; O^{18}) zu eruieren, wobei sich Zwischenbildung von untersalpetriger Säure zu offenbaren scheint. Nun halte ich es für recht wahrscheinlich, daß der Verlauf der genannten Reaktion gleichfalls diazoartig ist [siehe auch *L. F. Audrieth*, *J. phys. Chem.* **34**, 538 (1930)], über NO_2 und NO zu „hydroxyliertem Diazohydroxyd“ $\text{OHN} \cdot \text{NOH}$ führend, das ist zu untersalpetriger Säure — oder wenigstens zu einer Verbindung gleicher Zusammensetzung wie diese — mit anschließendem Zerfall zu N_2O und Wasser; unsere seinerzeit begonnenen Untersuchungen über

Aus dem vorliegend entwickelten Mechanismus der Diazotierungsreaktion fließen somit alle experimentell bisher ermittelten, die genannte Umsetzung betreffenden kinetischen Gesetzmäßigkeiten, so verschieden diese auch in ihren extremen Formulierungen sind; der allgemeine Fall ihrer „Mischung“ führt naturgemäß zu recht komplizierten algebraischen Zusammenhängen, wie solche in der Tat aufgefunden wurden⁹. Dem angegebenen Mechanismus dürfte daher ein erhebliches Maß von Wahrscheinlichkeit zukommen. Hingegen kann die aus einem umfangreichen und sorgfältigen Versuchsmaterial von *Schmid* und *Woppmann* jüngst abgeleitete Reaktionsfolge — „gänzlich abweichend“ nennen sie die Autoren²³ von dem meinerseits schon bei früherer Gelegenheit und nun erneut vorgetragenen Mechanismus — mit den erweiterten experimentellen Befunden wohl nicht in Einklang gebracht werden; und das gleiche gilt für die dieser Reaktionsfolge entspringende, von den Verfassern ausführlich diskutierte Kinetik, die eben nur einen *Teil* der Gesetzmäßigkeiten [Beziehungen (a) und (b)] zu decken vermag.

Zusammenfassung.

Die experimentelle Verfolgung der Diazotierungsreaktion — gleicherweise der anorganischen, aliphatischen, aromatischen — hat zu sehr eigenartigen Ergebnissen geführt, indem jeweils unter geeigneten — extremen — Versuchsverhältnissen drei verschiedenartige Geschwindigkeitsbeziehungen experimentell ermittelt wurden:

Diazotierungsgeschwindigkeit:

$$\text{prop. } \left[\frac{\text{Amin}}{\text{NH}_3} \right] [\text{HNO}_2]^2,$$

$$\text{prop.* } [\text{HNO}_2]^2,$$

$$\text{prop.** } \left[\frac{\text{Aminium}^+\text{-Ion}}{\text{NH}_4^+\text{-Ion}} \right] [\text{HNO}_2].$$

Es wird in Verfolg früherer Überlegungen ein Mechanismus entwickelt, der diese drei Beziehungen umfaßt; seine wesentlichen Merkmale sind einerseits die Reaktionsweise der Salpetrigsäure über ihre Zerfallsprodukte NO_2 und NO , und andererseits die Aufeinanderfolge zweier Reaktionslinien mit je einem dieser beiden Produkte als Partner, NO_2 als Oxydans, NO als Reduktans fungierend. Es scheint, daß sämtliche bei der Diazotierungsreaktion bisher gewonnenen kinetischen Erfahrungen diesem Mechanismus eingeordnet werden können.

diese letztere Reaktion [*E. Abel, J. Proisl* und *A. Orlicek*, *Mh. Chem.* **72**, 1 (1938)] haben leider aus politischen Gründen keine Fortsetzung finden können. Daß Stickstoff aus Ammoniumnitrit und Stickoxydul aus Hydroxylamin und salpetriger Säure dem gleichartigen Reaktionsweg zu entstammen scheinen, sei jedenfalls besonders angemerkt.

²³ L. c., S. 361, Anm. 37.