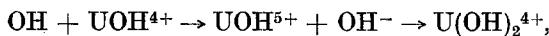


einem Schritte, von vier- zu sechswertigem Uran, und zwar in Beachtung des Gleichgewichtes

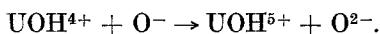
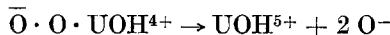


zum Monosalz zwischen sechswertigem basischem Uranion und Wasserstoffsperoxyd.

In schematischer Darstellung der Autoxydation $U^{4+} \rightarrow U^{6+}$ sind die („unendlich schnellen“) Folgeschritte offenbar



oder etwa auch



Eine eigenartige Rolle spielt Chlorion, sowohl hinsichtlich seiner Wirkung als in bezug auf seine Konzentrationsfunktion: es tritt selbst bei geringem Cl^- -Ion-Zusatz *Verminderung* der Autoxydationsgeschwindigkeit ein. Die Verfasser machen hierfür Umsetzungen zwischen Cl^- und den Kettenträgern verantwortlich, die mir recht willkürlich scheinen. Ich selbst kann keine Deutung geben, doch möchte ich zur Diskussion stellen, ob nicht etwa Uranylchlorid Wasserstoffsperoxyd katalytisch zu zersetzen vermag.

Bemerkung zur „Induktion“ im alkalischen System Chromat—Arsentrioxyd—Sauerstoff

(Kurze Mitteilung)

Von

E. Abel*

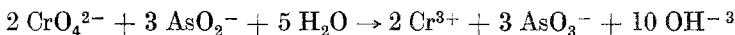
(Eingegangen am 4. Juni 1957)

Ich setze „Induktion“ zwischen Anführungszeichen, weil es mir trotz der ausführlichen und interessanten Darlegungen von *I. M. Kolthoff* und *M. A. Fineman*¹ fraglich erscheint, ob in dem im Titel genannten System in der Tat „induced reduction of oxygen by the CrO_4^{2-} — As_2O_3 —couple“ vorliegt.

* 63, Hamilton Terrace, London, N. W. 8.

¹ “Kinetics of the Reaction between Chromate and Arsenic Trioxide in alkaline medium. Induced Reduction of Oxygen by this Couple”. J. Physic. Chem. 60, 1383 (1956).

In Abwesenheit von Sauerstoff lautet die nach den Untersuchungen der Autoren praktisch bimolare Reaktion zwischen Chromat und arsenige Säure² ($\text{pH} = 9,1$)

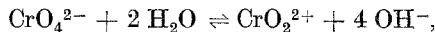


mit dem Verhältnis

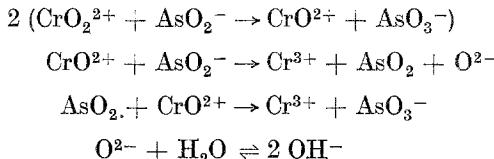
$$\varphi = \frac{\Delta(\text{AsO}_3^-)}{\Delta(\text{CrO}_4^{2-})} = 1,50$$
⁴

In Gegenwart von Sauerstoff erhöht sich dieses Verhältnis, eine Erscheinung, die die Autoren dahin diskutieren, daß Chromation, als „Induktor“, die Oxydation der arsenigen Säure (des „Aktors“) durch Sauerstoff⁵ (den „Akzeptor“) induziert.

Indessen, zu einer andersartigen Stellungnahme gelangt man auf Grund der wohl bewährten Auffassung betreffend die Gestaltung des Primärschrittes bei Reduktion von Anionen der Sauerstoffsäuren; im vorliegenden Falle führt dieser zu dem Gleichgewicht⁶



an das — in doppelter Anschreibung — sich Folgeschritte anreihen, die etwa in folgender Weise formuliert seien⁷:



Ist nun eine der zwischenzeitlich gebildeten Reduktionsstufen des sechswertigen Chroms, z. B. CrO^{2+} , durch Sauerstoff oxydabel, zunächst zu CrO_2^{2+} , beziehungsweise im Wege der rechts → links-Gleichgewichtsverschiebung zu CrO_4^{2-} ,

² Arsentrioxyd sei, ohne Rücksichtnahme auf den tatsächlichen Molzustand, in der Reindersschen Schreibweise [W. Reinders und S. I. Vles, Rec. trav. chim. Pays-Bas **43**, 29 (1924)] als AsO_2^- angeschrieben; analoges gelte für Arsensäure (AsO_3^-). Siehe auch E. Abel, Mh. Chem. **85**, 467 (1954).

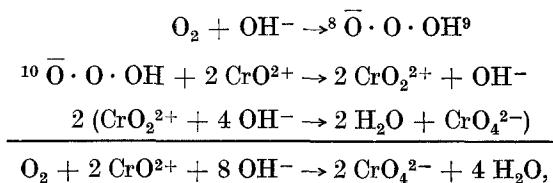
³ Diesbezüglich sei die seitens der Autoren angegebene Formulierung übernommen.

⁴ Die Autoren fanden im Durchschnitt dieses Verhältnis zu 1,46.

⁵ Die Autoren bestätigten (siehe Reinders und Vles, l. c.) in weitem Umfange, daß arsenige Säure an sich durch Sauerstoff nicht oxydabel ist.

⁶ Siehe Mh. Chem. **81**, 955 (1950).

⁷ Eine gewisse Willkür in dieser Formulierung ist wohl nicht vermeidbar.



so resultiert Rückoxydation zu Chromat, also relativ zu gebildeter Arsensäure *Minderverbrauch* an Chromat, das ist Erhöhung des Zahlenwertes des Verhältnisses φ , ohne daß es zu durch CrO_4^{2-} induzierter Oxydation von arseniger Säure durch Sauerstoff, also zu Übertragung des letzteren durch Chromation an Arsentrioxyd, käme; diesbezüglich läge also Induktion nicht vor; es wäre nicht die arsenige Säure, vielmehr eine der zwischen 6- und 3-Wertigkeit gelegenen Chromzwischenstufen, die mit Sauerstoff reagiert. Trifft die hier erörterte Auffassung zu, so ist Chromation nicht als Induktör anzusprechen, sondern als — gleichzeitig sich aufbrauchender — *Katalysator*¹¹ der $2 \text{AsO}_2^- + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{AsO}_3^-$ -Reaktion.

⁸ Die Pfeile bedeuten Reaktionsrichtung ohne Rücksicht auf Gegenreaktion.

⁹ Primärschritt der Autoxydation in alkalischem System; OH^- -Ion-Katalyse.

¹⁰ In bruttigemäßer Anschriftung.

¹¹ In Gegensatz hierzu sei an eine *tatsächliche* Induktion erinnert, an der arsenige Säure beteiligt ist: seitens sich an Luft oxydierenden Sulfits wird arsenige Säure zu Arsensäure mitoxydiert, und zwar mit dem konstanten Induktionsfaktor

$$\frac{\Delta(\text{AsO}_3^-)}{-\Delta(\text{SO}_3^{2-})} = 1,00$$

[*W. P. Jorissen, Z. physik. Chem.* **23**, 667 (1897); siehe auch *E. Abel*, die in Anmerkung 2 zitierte Arbeit].