

in um so weitgehendem Umfange in Erscheinung, je höher, *ceteris paribus*, die Konzentration an Ferrisalz zu werden vermag; der zeitliche Verlauf der Fe^{2+} -Oxydation weicht aus gleichem Grunde von Monomolarität erheblich ab.

Bei der Bedeutung, die gelegentlich auch in technischer Hinsicht der Autoxydation von der Ferro- zur Ferristufe durch Luft oder Sauerstoff zukommt, verdient die in Rede stehende sehr sorgfältige und ausführliche Experimentaluntersuchung gewiß Beachtung; die vorliegende Notiz will auch diesem Zwecke dienen⁸.

⁸ Die seit langem bekannte Erscheinung [*J. W. McBain*, *J. Physic. Chem.* **5**, 623 (1901)], daß sich Ferrosulfat weit langsamer autoxydiert als Ferrochlorid — Wegfall von Chlorionkatalyse — wird von den Autoren bestätigt.

Bemerkungen zu neuerer Literatur über Autoxydation

(Kurze Mitteilung)

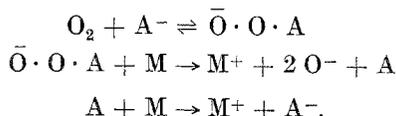
Von

E. Abel*

(Eingegangen am 20. Mai 1957)

I

Im Rahmen des mehrfach diskutierten Autoxydationsmechanismus¹, wonach dessen primärer Schritt in electron transfer an das O_2 -Molekül bestehe, bei gleichzeitiger Anlagerung des seines Elektrons beraubten Elektronsenders X an die solcherart entstandene $\bar{\text{O}} \cdot \text{O} \cdot \text{A}$ Gruppe, war vorauszusehen, daß es zu Anionkatalyse² der sich gemäß nachfolgendem Schema monomolar — und nicht anderenfalls bimolar — autoxydierenden Molgattung M dann kommen dürfte, wenn X ein nicht selbst der Autoxydation unterworfenen, im Sinne des genannten Primärschrittes reagierendes Anion A^- wäre:



In der Tat konnten Autoxydationsreaktionen aufgezeigt werden, in denen vor allem Hydroxylion, dann aber offenbar auch Sulfition, Bisulfition, Chlorion, Oxalatoion, Bithiosulfation, Phosphorsäure-Ion, Cyan-

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

¹ Siehe etwa *Mh. Chem.* **85**, 227 (1954); zusammenfassende Darstellung *Z. Elektrochem.* **59**, 903 (1955).

² *Mh. Chem.* **87**, 113 (1956). — Die zur Reduktion $\text{O}^- \rightarrow \text{O}^{2-}$ führenden weiteren $\text{M} \rightarrow \text{M}^+$ -Oxydationsschritte seien der Kürze halber nicht verzeichnet.

ion die Rolle von Katalysatoren spielen. Vergeblich indes suchte Verfasser nach Fällen, in denen dem Anion *Bisulfation* HSO_4^- eine ähnliche Rolle hätte zugeschrieben werden können. Nun aber gewährt, soweit ich sehe, eine jüngst erschienene, außerordentlich sorgfältige, aber meine Anteilnahme an diesen Fragen völlig übergehende Arbeit von *R. F. Huffman* und *N. Davidson*³ über die „Kinetik der Ferroion-Sauerstoff-Reaktion in schwefelsaurer Lösung“ einen in mehrfacher Hinsicht klärenden Einblick.

Bei Raumtemperatur (30,5° C) führt Autoxydation von schwefelsaurem Ferro-Ammoniumsulfat⁴ bei Steigerung des HSO_4^- -Gehaltes⁵ um das 40fache [$[\text{Fe}^{2+}] = 0,0200 \text{ Mol/l}^6$] bzw. um das 20fache [$[\text{Fe}^{2+}] = 0,0400 \text{ Mol/l}$] nicht nur nicht zu Erhöhung, sondern zu Herabsetzung der Reaktionsgeschwindigkeit, ein Effekt wohl sekundärer Natur, der Veränderung der Substratzusammensetzung zuzuschreiben, der aber jedenfalls von dieser Seite her die Beantwortung unserer Fragestellung nicht zuläßt. Wesentlicher ist, daß dem Reaktionsverlauf, der unter diesen Verhältnissen praktisch zweiter Ordnung in bezug auf (Fe^{2+}) ist⁷, immerhin ein bei großer Sorgfalt des Experiments eben noch faßbarer — fast könnte man sagen, kaum noch faßbarer — Weg parallel zu gehen scheint, auf dem die Reaktionsgeschwindigkeit in bezug auf (Fe^{2+}) erster Ordnung ist⁸; im Umfang des in Rede stehenden Mechanismus könnte immerhin dieser letztere Weg im Sinne einer (durch Nebenumstände verdeckten) außerordentlich geringfügigen Bisulfationkatalyse diskutiert werden.

Indessen liegen die Ergebnisse bei Raumtemperatur so sehr an der Grenze der Meßgenauigkeit, daß die Frage nach der Katalysatorfähigkeit von HSO_4^- -Ion bei Autoxydationsvorgängen vorerst offen bliebe, wenn nicht Versuche bei hoher Temperatur (in Intervallen von 140 bis

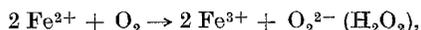
³ J. Amer. Chem. Soc. 78, 4836 (1956).

⁴ L. c., Tabelle III, Seite 4840.

⁵ Da erfahrungsgemäß die katalysierende Funktion ganz vorzugsweise an einwertige Anionen gebunden ist, kommt in vorliegendem Zusammenhang ein anderes Ion als HSO_4^- wohl nicht in Frage.

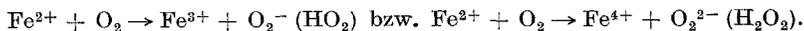
⁶ Analytischer Ferrosalzgehalt; $[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{mittel}} = 0,087 \text{ Mol/l}$; die H^+ -Ionenkonzentration variierte in den genannten Fällen um das 60- bzw. 30fache.

⁷ Trotz bekanntlich sehr geringer Wahrscheinlichkeit trimolarer Reaktionen registrieren die Autoren unter Einbeziehung der O_2 -Abhängigkeit die Umsetzung als trimolaren Vorgang:



und solche Trimolarität liegt auch näherer Diskussion im Sinne zweier „possible detailed models“ zugrunde; siehe indessen die in Anm. 1 zitierten Publikationen.

⁸ Die Autoren formulieren:



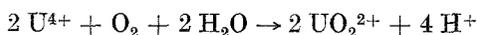
180° C), ausgeführt in einer besonderen, hierfür geeigneten Apparatur, den letztgenannten, in bezug auf Fe^{2+} monomolaren Parallelweg mit zweifelloser Deutlichkeit hervortreten ließen. Den Autoren ist es gelungen, bei diesen hohen Temperaturen an zwischen 0,0010 und 0,0250 m gelegenen, molar schwefelsauren Ferro-Ammoniumsulfat-Lösungen einen Reaktionsdoppelweg mit Sicherheit festzustellen, *Autoxydation gleichzeitig erster und zweiter Ordnung in bezug auf Fe^{2+}* . Die betreffenden Geschwindigkeitskoeffizienten verhalten sich im genannten Temperaturbereich wie etwa 1 : 100⁹.

Leider liegt seitens der Autoren unter diesen — offenbar recht sehr erschwerten — Versuchsbedingungen Variation der H_2SO_4 - bzw. HSO_4^- -Konzentration nicht vor; hält man jedoch an dem, wie ich glaube, bewährten Autoxydationsmechanismus fest, so wäre fallweise Anionkatalyse auch seitens des Bisulfations erstmalig nahegelegt; weitere Versuche in der angezeigten Richtung könnten zum Erweis führen und wären eine weitere Stütze für den entwickelten Mechanismus der Oxydation durch Sauerstoff bzw. Luft.

II

Auch eine zweite, kürzlich erschienene Arbeit über Autoxydation nimmt eigenartigerweise keinerlei Notiz von meinen mehrfachen Ausführungen zu diesem Thema: *J. Halpern* und *J. G. Smith*, „Kinetik der Oxydation von Uranium(IV) durch molekularen Sauerstoff in wäßriger perchlorsaurer Lösung“¹⁰.

Für die Kinetik der bezüglichen Bruttoreaktion

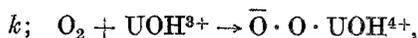


finden die Verfasser unter Berücksichtigung des Hydrolysegleichgewichtes



$$-\frac{d(\text{U}^{4+})}{dt} = k [\text{UOH}^{3+}] [\text{O}_2] = \bar{k} \frac{[\text{U}^{4+}] [\text{O}_2]}{[\text{H}^+]},$$

und sie legen dieser Kinetik einen in „initiation“, „propagation“ und „termination“ sich teilenden Kettenmechanismus zugrunde, dessen Einzelschritte recht kompliziert sind. Demgegenüber lautet nach meinem Dafürhalten der Weg, auf welchem Sauerstoff in den Oxydationsvorgang eingreift, einfach



führend in geschwindigkeitsbestimmender Umsetzung unmittelbar, in

⁹ Man beachte die Verschiedenheit der Dimensionen: $t^{-1} \cdot \text{Atm.}^{-1}$ bzw. $(\text{Mol/l})^{-1} \cdot t^{-1} \cdot \text{Atm}^{-1}$.

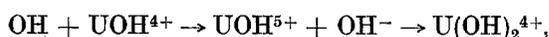
¹⁰ Canad. J. Chem. **34**, 1419 (1956); daselbst auch vorausgehende Literatur.

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

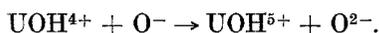
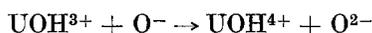
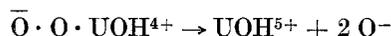


zum Monosalz zwischen sechswertigem basischem Uranion und Wasserstoffsuperoxyd.

In schematischer Darstellung der Autoxydation $\text{U}^{4+} \rightarrow \text{U}^{6+}$ 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 Wasserstoffsuperoxyd 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).