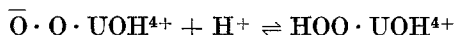
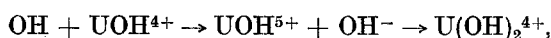
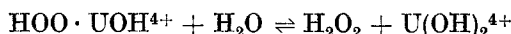


einem Schritte, von vier- zu sechswertigem Uran, und zwar in Beachtung des Gleichgewichtes

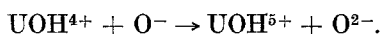
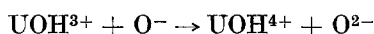
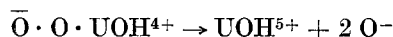


zum Monosalz zwischen sechswertigem basischem Uranion und Wasserstoffsuperoxyd.

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  $\text{Cl}^-$ -Ion-Zusatz *Verminderung* der Autoxydationsgeschwindigkeit ein. Die Verfasser machen hierfür Umsetzungen zwischen  $\text{Cl}^-$  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*<sup>1</sup> fraglich erscheint, ob in dem im Titel genannten System in der Tat „induced reduction of oxygen by the  $\text{CrO}_4^{2-}$ — $\text{As}_2\text{O}_3$ —couple“ vorliegt.

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

<sup>1</sup> „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 Säure<sup>2</sup> (pH = 9,1)

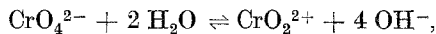


mit dem Verhältnis

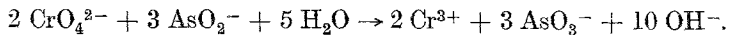
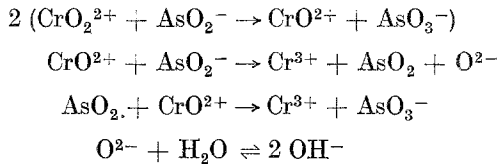
$$\varphi = \frac{\Delta(\text{AsO}_3^-)}{-\Delta(\text{CrO}_4^{2-})} = 1,50^4.$$

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 Sauerstoff<sup>5</sup> (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 Gleichgewicht<sup>6</sup>



an das — in doppelter Anschreibung — sich Folgeschritte anreihen, die etwa in folgender Weise formuliert seien<sup>7</sup>:



Ist nun eine der zwischenzeitlich gebildeten Reduktionsstufen des sechswertigen Chroms, z. B.  $\text{CrO}^{2+}$ , durch Sauerstoff oxydabel, zunächst zu  $\text{CrO}_2^{2+}$ , beziehungsweise im Wege der rechts  $\rightarrow$  links-Gleichgewichtsverschiebung zu  $\text{CrO}_4^{2-}$ ,

<sup>2</sup> Arsentrioxid sei, ohne Rücksichtnahme auf den tatsächlichen Molekülzustand, in der *Reinders*schen Schreibweise [*W. Reinders* und *S. I. Vles*, *Rec. trav. chim. Pays-Bas* **43**, 29 (1924)] als  $\text{AsO}_2^-$  angeschrieben; analoges gelte für Arsensäure ( $\text{AsO}_3^-$ ). Siehe auch *E. Abel*, *Mh. Chem.* **85**, 467 (1954).

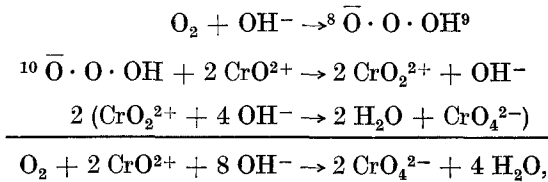
<sup>3</sup> Diesbezüglich sei die seitens der Autoren angegebene Formulierung übernommen.

<sup>4</sup> Die Autoren fanden im Durchschnitt dieses Verhältnis zu 1,46.

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

<sup>6</sup> Siehe *Mh. Chem.* **81**, 955 (1950).

<sup>7</sup> Eine gewisse Willkür in dieser Formulierung ist wohl nicht vermeidbar.



so resultiert Rückoxydation zu Chromat, also relativ zu gebildeter Arsensäure *Minder*-verbrauch an Chromat, das ist Erhöhung des Zahlenwertes des Verhältnisses  $\varphi$ , ohne daß es zu durch  $\text{CrO}_4^{2-}$  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 Chromzwischentufen, die mit Sauerstoff reagiert. Trifft die hier erörterte Auffassung zu, so ist Chromation nicht als Induktor anzusprechen, sondern als — gleichzeitig sich aufbrauchender — *Katalysator*<sup>11</sup> der  $2 \text{AsO}_2^- + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{AsO}_3^-$ -Reaktion.

<sup>8</sup> Die Pfeile bedeuten Reaktionsrichtung ohne Rücksicht auf Gegenreaktion.

<sup>9</sup> Primärschritt der Autoxydation in alkalischem System;  $\text{OH}^-$ -Ion-Katalyse.

<sup>10</sup> In bruttogemäßer Anschreibung.

<sup>11</sup> 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].