

Zum Verlaufe der Autoxydation von Ferroion.

Von
E. Abel*.

(Eingelangt am 23. Nov. 1953. Vorgelegt in der Sitzung am 3. Dez. 1953.)

Den Geschwindigkeitsbeziehungen, die unter zeitlicher Verfolgung der Autoxydation von Ferroion erhalten worden sind, werden Reaktionsmechanismen zugeordnet: der charakteristische Aciditätseinfluß sei durch einen Primärschritt bedingt, der in electron transfer zwischen O_2 und OH^- -Ion besteht, unter gleichzeitiger Anlagerung von OH ; eine entsprechende Struktur wird auch jenem Mechanismus zuzuordnen versucht, der zu quadratischer Abhängigkeit der Autoxydationsgeschwindigkeit von der Ferroionkonzentration führt.

Weitreichende Erfahrung¹ lehrt, daß im allgemeinen mit abnehmender Acidität Autoxydation von Ferroion² begünstigt ist³. Dieser Erfahrung muß offenbar jeder Versuch gerecht werden, dem genannten Vorgang einen plausiblen Mechanismus zuzuschreiben. In diesem Sinne habe

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

¹ Diese Erfahrung überspannt Jahrzehnte; siehe etwa im Rahmen der den 20er Jahren dieses Jahrhunderts entstammenden großen Arbeitsgruppe *H. Wielands*: „Über den Mechanismus der Oxydationsvorgänge“ das Kapitel „Autoxydation gepufferter Ferrosalzlösungen“, *H. Wieland* und *W. Franke*, *Ann. Chem.* **464**, 101 (1928); und andererseits aus neuester Zeit: *D. C. Bond* und *G. G. Bernard*, *Ind. Eng. Chem.* **44**, 2435 (1952).

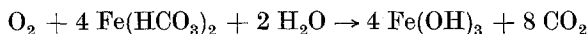
² Die Ausführungen beschränken sich auf unbelichtetes, wäßriges System.

³ Das gleiche gilt für Autoxydationen mannigfachster Art. Siehe z. B. *V. K. LaMer* und *E. K. Rideal*, *J. Amer. Chem. Soc.* **46**, 223 (1924) (Hydrochinon); *W. Reinders* und *S. L. Vles*, *Rec. trav. chim. Pays-Bas* **44**, 29, 249 (1925) (Arsenit, Sulfit); *H. v. Euler* und *E. Brunius*, *Z. physik. Chem.* **139**, 615 (1928); *V. K. LaMer* und *J. W. Temple*, *Nat. acad. sci.* **15**, 191 (1929); *R. Dubrisay* und *A. Saint-Maxon*, *C. r. acad. sci.*, Paris **189**, 694 (1929) (Hydrochinon); *Y. Kato* und *T. Murakami*, *J. Soc. Chem. Ind. Japan* **33**, 226 (1930) (Arsenit); *W. Reinders* und *P. Dingemans*, *Rec. trav. chim. Pays-Bas* **53**, 209 (1934) (Hydrochinon); dieselben, ebenda **53**, 239 (1934) (Metol). — Die Arbeiten aus der Delftschen Schule (*W. Reinders*) gehören zu den kinetisch bestuntersuchten Studien über Autoxydation. — *W. Bock-*

ich vor einiger Zeit einen Mechanismus diskutiert⁴, der für die drei die Autoxydation charakterisierenden Faktoren — Substratkonzentration, Sauerstoffdruck, Acidität — zu Formulierungen gelangt, die — in Gegensatz zu anderseitig⁵ in Betracht gezogenen Reaktionswegen — den Beobachtungen zumindest sýmbat sind. Die Frage liegt nahe: Gibt es in dem in Rede stehenden Gebiet hinreichend weit ausgreifendes Versuchsmaterial, das — für spezielle Fälle — den Einfluß der genannten Bestimmungsstücke auf den Autoxydationsverlauf zweifelsfrei feststellen läßt; mit anderen Worten, liegen zur Reaktion $\text{Fe}^{2+} + \text{O}_2$ kinetische Untersuchungen vor, die einerseits vermutete Reaktionsmechanismen abzulehnen erlauben, andererseits der Annahme eines von der experimentell ermittelten Kinetik gedeckten Mechanismus Raum und Wahrscheinlichkeit gewähren?

So seltsam es ist, trotz des außerordentlich umfangreichen, Autoxydation von Eisensalz betreffenden Versuchsmaterials sind, soweit mir die Literatur bekannt ist, kaum zwei oder drei Arbeiten zu nennen, die im Sinne der aufgeworfenen Frage in Betracht kommen: die ausgezeichnete, dem seinerzeitigen *Haberschen* Institute in Karlsruhe entstammende Arbeit von *G. Just*⁶, weiterhin — wenn auch in einigem Abstände — die Untersuchung von *A. B. Lamb* und *L. W. Elder jr.*⁷, und die einer sehr frühen Zeitepoche entstammende Studie von *J. W. McBain*^{8, 9}.

G. Just untersuchte in weitem Bereiche die Kinetik der Autoxydation von „in Wasser gelöstem Ferrobikarbonat“:



und gelangte in vorzüglicher Übereinstimmung mit den experimentellen

müller und *Th. Götz*, *Ann. Chem.* **508**, 263 (1934) (phosphorige Säure; in Gegensatz zu Hypophosphit); *D. Stepanov* und *F. Marshak*, *J. Gen. Chem. USSR* **5**, 289 (1935); *Chem. Abstr.* **29**, 6370 (1935) (Zinnsulfat); *A. O. Decker* und *R. G. Dickinson*, *J. Amer. Chem. Soc.* **62**, 2165 (1940) (Ascorbinsäure); *R. W. Peterson* und *J. H. Walton*, *J. Physic. Chem.* **45**, 794 (1941) (Natriumstannat); *I. W. Feitknecht*, *Helv. Chim. Acta* **24**, 670 (1941); *J. R. Green* und *G. E. K. Branch*, *J. Amer. Chem. Soc.* **63**, 3441 (1941) (Hydrochinon); *H. A. E. Mackenzie* und *F. C. Tompkins*, *Trans. Faraday Soc.* **38**, 465 (1942) (TiCl_3); *E. Abel*, *Mh. Chem.* **82**, 815 (1951) (Sulfit). — In einzelnen Fällen, wie z. B. bei Hydrochinon, wird allerdings der Aciditätseinfluß auf die obwaltenden Dissoziationsverhältnisse zurückgeführt.

⁴ *Mh. Chem.* **82**, 835 (1951).

⁵ Siehe die in der vorhin zitierten Publikation enthaltene Kritik zu kinetischen Formulierungen, die mit der Erfahrung nicht in Einklang stehen.

⁶ *Z. physik. Chem.* **63**, 385 (1908); *Ber. dtsh. chem. Ges.* **40**, 3695 (1908).

⁷ *J. Amer. Chem. Soc.* **53**, 137 (1931).

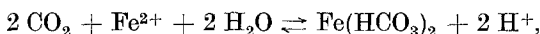
⁸ *J. Physic. Chem.* **5**, 623 (1901).

⁹ Die kinetischen Versuche von *W. Manchot* und *J. Herzog*, *Z. anorg. Chem.* **27**, 397 (1901), tragen zu der in Rede stehenden Frage nicht bei.

Ergebnissen, unter Variation der Konzentration von Ferrobikarbonat¹⁰ im Verhältnisse 1:10 und der — konstant gehaltenen — Partialdrucke (p) von Sauerstoff und Kohlensäure im Verhältnisse 1:10 bzw. 1:5, zu der Geschwindigkeitsgleichung

$$-\frac{d(\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2)}{dt} = k_{11} \frac{(\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2)}{p_{\text{CO}_2}} p_{\text{O}_2}^{12},$$

die in der Ordnung von p_{CO_2} den Aciditätseinfluß leicht hin erkennen läßt. Zu quantitativem Ausdruck für letzteren gelangt man nach *Just* durch Zusammenhalt dieser experimentell gewonnenen Beziehung mit dem — weitaus rechts gelegenen — Gleichgewicht (Konstante K):



wonach unter gleichzeitiger Identifizierung von tatsächlicher und analytischer Konzentration von (schwach dissoziiertem¹³) Bikarbonat die Autoxydationsgeschwindigkeit in der Form ausdrückbar ist:

$$\begin{aligned} -\frac{d(\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2)}{dt} &= k (\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2) p_{\text{O}_2} \cdot \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{K(\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2) [\text{H}^+]^2} = \\ &= \bar{k} \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{H}^+]^2} p_{\text{O}_2}^{14}. \end{aligned}$$

Unabhängig von jeder Theorie deckt offenbar vorstehende Geschwindigkeitsgleichung für einen weiten Bereich einen

Mechanismus der Autoxydation von Ferroion

auf, denn man wird in der Annahme kaum fehlgehen, daß die Reaktionswege, die im Falle von Bikarbonat zu der beobachteten Geschwindigkeit führen, nicht gerade nur auf dieses Eisensalz beschränkt sind. Vielmehr

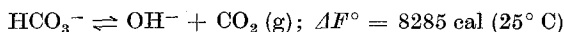
¹⁰ Unter Berücksichtigung der weithin verfolgten Reaktionsausmaße.

¹¹ $k = 2,0 \cdot 10^{-3}$ (Atm.⁺¹; Min.⁻¹; 25° C); der von *Just* versehentlich angegebene Zahlenwert $8,6 \cdot 10^{-2}$ (l. c., S. 416, Tabelle 18) ist durch 10^2 zu dividieren; Umrechnung von log auf ln verlangt weiterhin Multiplikation mit 2,3.

¹² Runde Klammerung bedeutet analytische, eckige Klammerung tatsächliche Konzentration.

¹³ Siehe Anm. 18.

¹⁴ Zur Beurteilung der Acidität des sich im vorliegenden Fall autoxydierenden Systems sei das Gleichgewicht

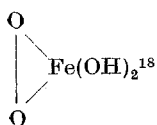


$$[\text{H}^+] = 1,2 \cdot 10^{-8} \frac{p_{\text{CO}_2}}{[\text{HCO}_3^-]}$$

herangezogen; da bei den in Rede stehenden Versuchen der analytische Ferrobikarbonatgehalt in der Größenordnung 10^{-3} (Mol/l) und p_{CO_2} durchschnittlich im Ausmaß von etwa 0,2 Atm. vorgelegen hatte, so errechnet sich in Hinblick auf die sehr schwache Dissoziation des Bikarbonats die H^+ -Ionkonzentration zu $[\text{H}^+] > 10^{-6}$.

wird man — in verallgemeinernder Formulierung — behaupten dürfen, daß innerhalb eines breiten Oxydationsgebietes Teilreaktionen vorwalten, dank deren Wirkungsweise sich Autoxydationsgeschwindigkeiten einstellen, die, *proportional der Ferroionkonzentration und dem Sauerstoffdruck*¹⁵, *der H⁺-Ion-Konzentration antibat* sind¹⁶.

Die obige Beziehung in der Gestalt $k^* p_{O_2} [Fe^{2+}] [OH^-]^2$ anschreibend, waren *Just* und *Haber* geneigt, den Mechanismus der Autoxydation von Ferrobikarbonat, soweit dieser über den Einfluß der Acidität Rechenschaft gibt¹⁷, in Zwischenbildung eines „Moloxys“ (*Engler*) bzw. „Peroxydats“ (*Bredig*) der Form

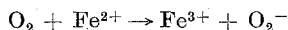
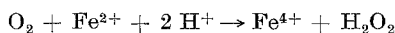


zu sehen, indem im Sinne einer damals viel erörterten und viel beachteten, insbesondere von *Engler* und *Bach*¹⁹ vertretenen Theorie „Addition des Sauerstoffmoleküls an das durch die hydrolytische Spaltung entstandene Ferrohydroxyd“ erfolge.

¹⁵ Über Oxydation von Ferrosalz unter Sauerstoff hohen Druckes siehe *G. Agde* und *F. Schimmel*, *Z. anorg. Chem.* **225**, 29 (1935). — *V. V. Ipatieff*, *V. A. Komarov* und *D. K. Kurmanaev*, *J. Physic. Chem. USSR* **6**, 1043 (1935).

¹⁶ Es sei darauf hingewiesen, daß der Mechanismus, der durch die Kinetik der Autoxydation von Ferrobikarbonat nahegelegt wird, bzw. die Gruppe von Mechanismen, die zu ähnlichen Kinetiken führt, keineswegs den Bestand andersartiger Autoxydationsmechanismen ausschließt [siehe weiter unten; sowie z. B. *E. Abel*, *Mh. Chem.* **83**, 818 (1952)]; indessen, die in Rede stehenden Mechanismen mit ihrer gemeinsamen Eigenschaft, zu Autoxydationen zu führen, die sich mit sinkender Acidität beschleunigen, umfassen meiner Ansicht nach gerade den für flotte Oxydation durch Sauerstoff maßgeblichen Bereich; siehe etwa diesbezüglich meine Ausführungen in der in Anm. 4 zitierten Arbeit zu den von *J. H. C. Smith* und *H. A. Spoehr* [*J. Amer. Chem. Soc.* **48**, 107 (1926)] und von *Lamb* und *Elder* (l. c.) erreichten schnellen Oxydationsgeschwindigkeiten.

¹⁷ Im Sinne *Habers* werden von *Just* auch die Reaktionslinien



als geschwindigkeitbestimmend in Erwägung gezogen, gefolgt von weiteren momentan verlaufenden Umsetzungen, doch geben diese Annahmen dem H⁺-Ion-Einfluß nicht Raum. — Daß *Haber* bereits vor 1908 Radikalreaktionen, wie der zweitgenannten Umsetzung, sein Interesse zuwandte, zeigt die geniale Voraussicht dieses großen Mannes.

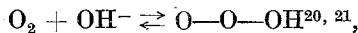
¹⁸ Man beachte, daß bei den in Rede stehenden Versuchen das Löslichkeitsprodukt von $Fe(OH)_2$ [= $8 \cdot 10^{-16}$ (25° C)]; *D. L. Leussing* und *I. M. Koltzoff*, *J. Amer. Chem. Soc.* **75**, 2476 (1953)] nicht erreicht war, da sonst, wie man leicht erkennt, unter Konstanthaltung beider Gas-Partialdrucke Unabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit vom Ferrobikarbonatgehalt eingetreten wäre.

¹⁹ Siehe etwa *C. Engler*, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **30**, 1669 (1897). — *A. Bach*, *C. r. acad. sci.*, Paris **124**, 951 (1897). — Vgl. auch *N. A. Milas*, *J. Physic. Chem.* **33**, 1201 (1929).

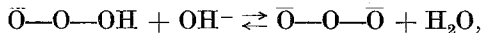
Nicht nur aus historischen Gründen sei auf diese alten Anschauungen verwiesen; im folgenden seien Mechanismen entwickelt, die diesen nicht allzu ferne stehen.

Die an Bikarbonat gewonnene Gesetzmäßigkeit legt zunächst einen Mechanismus nahe, dessen erster Schritt gewissermaßen in — der Rückbildung unterworfenen — „Addition eines Sauerstoffmoleküls an Hydroxyllion“ besteht. Es will mir scheinen, als ob durch solchen Ansatz die vor Jahrzehnten so stark in den Vordergrund gerückte „O₂-Anlagerungstheorie“ gleichsam in das Gewand unserer derzeitigen Anschauungen gekleidet wäre, wonach es electron transfers sind, die in wäßrigem System Redoxreaktionen schaffen.

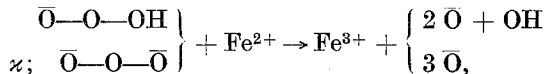
Hiernach würde sich der Mechanismus der Autoxydation, soweit sich dieser in genannter Richtung als aciditätsabhängig erweist, aus den Reaktionslinien zusammensetzen:



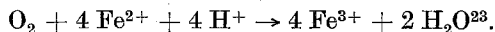
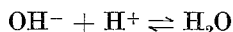
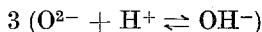
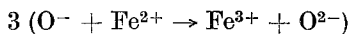
fallweise gefolgt von weiterer Einwirkung seitens des OH⁻-Ions:



unter Schaffung von „Sauerstoffionen“, mit denen Ferroion unter Oxydation zu Ferriion reagiert:



worauf sich in momentanen Umsetzungen anschließen²²:



²⁰ Eine gewisse Analogie dieser Umsetzung mit den in *Cannizzaro*-Reaktionen vorgeschalteten Gleichgewichten wird man kaum verkennen können; siehe *M. J. S. Dewar*, „The Electronic Theory of Organic Chemistry“, Oxford, The Clarendon Press, 1949, S. 130f.; ferner vgl. *E. Abel*, „Über die Rolle von Hydroxyllion bei Oxydation von Formaldehyd“, *Z. physik. Chem.*, im Erscheinen.

²¹ Rein formal könnte $\text{O}-\text{O}-\text{OH}$ aufgefaßt werden als „Anlagerung“ der beiden Radikale O_2^- und OH , die ich in meiner seinerzeitigen Publikation über einen mutmaßlichen Mechanismus der Oxydation durch Sauerstoff (siehe Anm. 4) als Primärprodukte der Einwirkung von Sauerstoff auf Alkali angenommen habe. Ähnlich wäre $\text{O}-\text{O}-\text{O}^-$ gewissermaßen gleich $\text{O}_2^- + \text{O}^-$.

²² Der Kürze halber angeschrieben bloß in Zugehörigkeit zu der durch \times hervorgehobenen Reaktionslinie; Ähnliches gilt für die Formulierung O^- und O^{2-} an Stelle von OH und OH^- .

Man erkennt, daß ein solcher Mechanismus die Mannigfaltigkeit der in der Literatur angeführten Beobachtungen über die H^+ -Ion-Abhängigkeit der Sauerstoffaufnahme durch Ferrosalz gewiß zu decken vermag²⁴.

Stehen die beiden erstgenannten Reaktionen im Gleichgewicht²⁵, so wird



zum *geschwindigkeitbestimmenden Schritt* (Geschwindigkeitskoeffizient κ) in Anschluß an das vorgeschaltete Gleichgewicht:



und für die *Geschwindigkeit der Autoxydation* ergibt sich:

$$\begin{aligned} -\frac{d(Fe^{2+})}{dt} &= \kappa [\bar{O}-O-\bar{O}] [Fe^{2+}] = \\ &= \kappa I p_{O_2} [OH^-]^2 [Fe^{2+}] = \bar{\kappa} \frac{[Fe^{2+}]}{[H^+]^2} p_{O_2}, \end{aligned}$$

die für *Bikarbonat* geltende Beziehung.

Um einige Zehnerpotenzen höher als in dem von *G. Just* bearbeiteten System war das Niveau der H^+ -Ion-Konzentration in jenen Untersuchungen gelegen, die die *Autoxydation von Ferrosulfat*²⁶ in *schwefelsaurer Lösung* zum Gegenstand hatten (*A. B. Lamb* und *L. W. Elder jr.*⁷, *J. W. McBain*⁸).

Wesentlich abweichend von der an Bikarbonat gewonnenen Gesetzmäßigkeit ergab sich hier, wie auch andere Forscher²⁷ in mehr qualitativer Weise gefunden haben, die Kinetik der Autoxydation *proportional dem Quadrate der Ferroion- und wenig beeinflusst von der H^+ -Ion-Konzentration*:

²³ Man erkennt, daß eine der Autoxydation etwa parallele Wasserstoffsperoxydbildung, wie solche namentlich in vergangener Zeit [vgl. z. B. *Engler* und *Wild*, Ber. dtsh. chem. Ges. **30**, 1669 (1896)] vielfach Gegenstand der Diskussion war, im Wege des Überganges $2 O^- \rightarrow O_2^{2-}$ in den Rahmen des entwickelten Mechanismus fällt [siehe *E. Abel*, Mh. Chem. **82**, 547 (1951)].

²⁴ Es scheint mir, daß in der Struktur des hier aufgezeigten Mechanismus auch manche anderweitige Autoxydationen ihre Deutung finden könnten.

²⁵ Ersatz des Pfeilzeichens \rightleftharpoons durch \rightleftharpoons .

²⁶ Die von *McBain* (l. c.) an $FeCl_3 + HCl$ gewonnenen Daten sind zu undurchsichtig, um an ihnen eine eindeutige Gesetzmäßigkeit verzeichnen zu können. Über Autoxydation von Fe^{2+} in konzentrierten HCl -Lösungen vgl. *A. M. Posner*, Trans. Faraday Soc. **49**, 382 (1953); siehe auch ebenda **49**, 389 (1953).

²⁷ *J. Boselli*, C. r. acad. sci., Paris **152**, 256, 374, 602 (1911). — *F. R. Ennos*, Proc. Cambridge Phil. Soc. **17**, 182 (1913). — *J. R. Pound*, J. Physic. Chem. **43**, 955 (1939). — *A. P. Belopol'skii* und *V. V. Uurusov*, Zhur. Priklad. Khim. **21**, 903 (1948); Chem. Abstr. **43**, 1632 (1949).

$$-\frac{d(\text{FeSO}_4)}{dt} = \lambda [\text{Fe}^{2+}]^2 p_{\text{O}_2};$$

λ erwies sich im untersuchten Bereich von 0,008 m H_2SO_4 aufwärts als leicht abhängig von der Acidität, schwach abnehmend mit zunehmendem Schwefelsäuregehalt²⁸ bis etwa 0,25 m H_2SO_4 , von da an praktisch H^+ -Ion unabhängig²⁹.

Diesem Doppel der Kinetik ist natürlich auch ein Doppel des Mechanismus³⁰ zuzuordnen; es erscheint naheliegend zu versuchen, ob nicht beiden Reaktionswegen, so verschieden auch ihre Auswirkung ist, die gleiche Struktur zu eigen sein könnte.

Diese Struktur läßt sich dahin kennzeichnen, daß das oxydierende O_2 -Molekül zum Elektron-Empfänger wird unter gleichzeitiger Anlagerung an den Elektron-Sender. Nimmt man an, daß bei sehr geringer OH^- -Ion-Konzentration — in erheblich saurer Lösung — und bei reichlichem Gehalt an Ferroion dieses letztere es ist, das als Sender funktioniert, so ist dies gleichbedeutend mit der Annahme des Bestandes vierwertigen Eisens im zwischengebildeten O_2 -Fe-Komplex; diese Hypothese nähert sich jener, die als Zwischenstoff das oben erwähnte „Moloxyd“ voraussetzt, insofern dieses gleichfalls ein Derivat des vierwertigen Eisens wäre, wie auch *Just* betont.

Im Rahmen solcher Hypothese läge der Kinetik der Autoxydation schwefelsaurer Ferrosulfatlösungen im Bereiche der Gültigkeit obiger Geschwindigkeitsbeziehung folgender Mechanismus zugrunde:

²⁸ Siehe auch *E. M. Mikhelson*, J. Gen. Chem. USSR **1**, 1905 (1931); Chem. Abstr. **26**, 3984 (1932).

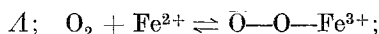
²⁹ Über den Zahlenwert von λ orientiert nachstehende Tabelle (30° C),

| (FeSO ₄) | (H ₂ SO ₄) | $\lambda \cdot 10^4$ | Autor |
|----------------------|-----------------------------------|----------------------|-----------|
| Mol/l | | | |
| 1,36 | 0,18 | 1,44 | L. und E. |
| 1,24 | 2,0 | 1,55 | |
| 0,17 | 2,0 | 1,76 | |
| 0,17 | 0,23 | 2,17 | |
| 0,15 | 0,5 | 2,18 | |
| 0,23 | 0,5 | 11,1 | |

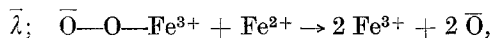
aus der allerdings der Aciditätseinfluß kaum ersichtlich ist; dieser bedingt unter sonstiger Konstanz der Versuchsbedingungen $[(\text{FeSO}_4)_{\text{Mittel}} = 0,16 \text{ (Mol/l)}]$ im Bereiche von 0,23 bis 0,012 m H_2SO_4 einen Anstieg von λ im Ausmaß von etwa 1 : 2; siehe nachfolgende Anmerkung.

³⁰ Die den verschiedenen Kinetiken entsprechenden Reaktionslinien laufen natürlich einander parallel, so daß die tatsächliche Kinetik sich aus

Vorgeschaltetes Gleichgewicht:



geschwindigkeitbestimmend:



gefolgt von den oben für Bikarbonat angeschriebenen Momentanumsetzungen;

$$\begin{aligned} -\frac{d(\text{Fe}^{2+})}{dt} &= \bar{\lambda} [\bar{\text{O}}-\text{O}-\text{Fe}^{3+}] [\text{Fe}^{2+}] \\ &= \lambda [\text{Fe}^{2+}]^2 p_{\text{O}_2}; \\ \lambda &= \bar{\lambda} A. \end{aligned}$$

der Summe der „Einzelkinetiken“ zusammensetzt, doch überlegt man leicht, daß in Hinblick auf das H^+ -Ion-Intervall von 5 bis 6 Zehnerpotenzen zwischen etwa molarsaurem FeSO_4 - und dem Bikarbonat-System das jeweils additive Glied praktisch völlig verschwindet. Ob in einem *Zwischengebiet* die beiden hier diskutierten Kinetiken auch experimentell in Erscheinung treten, läßt sich zur Zeit nicht entscheiden; diesfalls könnte der Anstieg von λ mit sinkendem $[\text{H}^+]$ dahin gedeutet werden, daß sich die $[\text{H}^+]^{-2}$ -Kinetik bereits bemerkbar macht, so daß λ unter Konstanthaltung von $[\text{Fe}^{2+}]$ die Form hätte:

$$\lambda = \frac{p + q [\text{H}^+]^2}{[\text{H}^+]^2};$$

die vorliegenden Daten sind zur Prüfung nicht hinreichend.