

Von Interesse war nun, bis zu welchen Verdünnungen Blut im Handwaschwasser mittels der Benzidinprobe nachweisbar ist.

Es wurden Blutverdünnungen in Schmutzwasser hergestellt, und zwar wurde Blut in verschiedenen Mengen auf die Haut der Hände gebracht und eintrocknen gelassen.

Die Hände wurden sodann in 1 l Wasser mit Schichtseife gewaschen.

Untersucht wurden Verdünnungen von $1 \cdot 10^{-4}$ bis $1 \cdot 10^{-6}$. Den einzelnen Proben wurden je 30 ccm entnommen, mit je 2 ccm n CaCl_2 -Lösung versetzt und 15 Min. zentrifugiert. Der Niederschlag wurde, wie oben angegeben, in Eisessig gelöst und mit Äther ausgeschüttelt.

Obwohl nur ein Teil der Gesamtprobe entnommen und untersucht wurde, war Blut noch in einer Verdünnung von $1 \cdot 10^{-6}$ nachweisbar. Die Benzidinprobe zeigte hier zwar nicht mehr eine dunkelgrünblaue Verfärbung, es trat aber sofort nach Zusatz der Benzidinlösung eine deutliche Grünfärbung auf, die nach Durchschütteln mit Wasser die Farbe der wäßrigen Phase intensivierte. Eine große Anzahl von Leerversuchen zeigte stets ein negatives Ergebnis.

Zusammenfassend kann also gesagt werden:

1. Die im Handwaschwasser gebildeten Erdalkaliseifen (Kalkseifen) sowie auch die kolloidale Seifenlösung adsorbieren den Blutfarbstoff.

2. Zum Nachweis mittels der Benzidinprobe empfiehlt es sich auf alle Fälle, dem Seifenwasser CaCl_2 (Calciumchlorid) zuzusetzen, um sicher zu sein, daß der gesamte Blutfarbstoff an die Kalkseifen adsorbiert wird.

3. Die Benzidinreaktion wird im Äther-Eisessig-Extrakt angestellt.

4. Blut kann im Washwasser der Hände mittels der Benzidinprobe bis zu einer Verdünnung von $1 \cdot 10^{-6}$ nachgewiesen werden.

5. Selbstverständlich ist die Benzidinprobe nur eine orientierende Vorprobe, der gegebenenfalls weitere Untersuchungen (spektroskopische und mikrochemische) folgen müßten.

Notiz über die Rolle des Radikals HO_2 im System Wasserstoffsuperoxyd, Ferroion, Ferriion.

(Kurze Mitteilung.)

Von

E. Abel, London*.

(Eingelangt am 12. Dez. 1952. Vorgelegt in der Sitzung am 15. Jan. 1953.)

Wenn ich zu dem vielbearbeiteten und vieldiskutierten System H_2O_2 , Fe^{2+} , Fe^{3+} im folgenden erneut einem Hinweis Raum gebe, so geschieht dies, um die Aufmerksamkeit auf einen Punkt zu lenken, der bisher kaum Beachtung gefunden zu haben scheint.

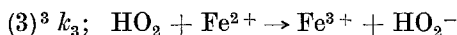
Die außerordentliche Verschiedenheit, die das Reaktionsbild aufweist,

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

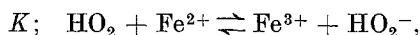
je nachdem der Chemismus von der Ferro- oder von der Ferri-Seite in Gang gesetzt wird — Ferribildung einerseits, H₂O₂-Katalyse¹ anderseits —, ist gewiß zunächst auf die große Verschiedenheit in der Größenordnung der maßgeblichen Geschwindigkeitskoeffizienten zurückzuführen, die bewirkt, daß, etwa bei einmolarer Anfangskonzentration aller beteiligten Bruttopartner, hälftiger Umsatz bei 25° C einerseits in kaum 0,02 Sek., anderseits erst in .58 Min. getätigt wird.

Es liegt indessen noch ein weiterer Sachverhalt vor, der dem Chemismus in dem in Rede stehenden System im Sinne des nunmehr publizierten Mechanismus² sein Gepräge verleiht, das energetische Verhalten des Radikals HO₂, über das dieser Reaktionsmechanismus läuft, in Partnerschaft mit den Bruttokomponenten des Systems.

Da auf der Ferro-Seite gemäß dem genannten Mechanismus das Radikal HO₂ in der Reaktionslinie

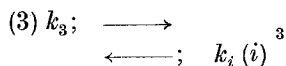


verbraucht, auf der Ferri-Seite aber in der Gegenrichtung geschaffen wird, so kann das Gleichgewicht



$$K = \frac{[\text{Fe}^{3+}][\text{HO}_2^-]}{[\text{Fe}^{2+}][\text{HO}_2]}$$

kein allzuweit rechtsseitig gelegenes sein — die Bezeichnung „mittelständig“ hinwiederum wäre anderseits wohl auch kaum gerechtfertigt. Der genannte Umstand bedingt, daß die Gegenreaktion, etwa in der Fassung



¹ Eine kürzlich erschienene Übersicht über „Anorganische freie Radikale in Lösung“ von N. Uri [Chem. Rev. 50, 375 (1952)] könnte zu der Schlussfolgerung verleiten, daß mein seinerzeitiger Hinweis [Mh. Chem. 79, 457 (1948)] nicht zutreffend wäre, wonach diese Katalyse nicht nach dem Haber-Weißschen Mechanismus, sondern durch Kompensation zweier Effekte zustande kommt, der Schaffung und des Verbrauches jeder der beiden Oxydationsstufen des Eisens. Eine solche Schlussfolgerung aus dem genannten Artikel zu ziehen, wäre unzutreffend; der von mir behandelte Fall der automatischen Einstellung exakter Katalyse bei lediglichem Zusatz von Ferriion zu Wasserstoffsuperoxyd ist unter Voraussetzung möglichst plausibler Annahmen nur erreichbar im Wege der geschilderten Kompensation von Ferroxydation und Ferrireduktion bei Ausschluß jeglicher Nebenreaktionen; im Sinne des seither (siehe Anm. 2) entwickelten Mechanismus stellt dieser Weg einen der in seinen Rahmen fallenden Grenzfälle vor.

² W. G. Barb, J. H. Baxendale, Ph. George und K. R. Hargrave, Trans. Faraday Soc. 47, 462, 591 (1951).

³ Die Bezifferung ist die gleiche wie in den Publikationen von Barb und Mitarbeitern; siehe Anm. 2.

auch in den *Mechanismus für die Ferro-Seite*⁴ einzubeziehen ist⁵, da sie daselbst zur Geltung kommen kann, zumal bei Ablauf der Ferroreaktion unter Zusatz ihres Reaktionsproduktes, von Ferriion.

Detaillierte Diskussion des Reaktionsverlaufes im Sinne des aufgestellten Mechanismus führt weiterhin zu der Schlußfolgerung, daß unter geeigneten Versuchsbedingungen obiges Gleichgewicht im Zuge des $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ -Umsatzes, in Verfolg der sich automatisch vollziehenden Konzentrationsänderungen, (in endlicher Zeit) *durchschritten* wird⁶, eine für eine Radikalreaktion gewiß auffällige Erscheinung⁷, die ja möglich, aber sicherlich nicht häufig ist. Solche Gleichgewichtspassierung erfolgt in Richtung zur Ferri-Seite vor, in Richtung zur Ferro-Seite nach „Reaktionsumkehr“, sofern diese Bezeichnung für den Umschlag von (zu) bruttogemäßer Eisensalzoxydation zu (von) bruttogemäßer Eisensalzreduktion (unter begleitender Sauerstoffentwicklung) statthaft ist, und zwar um so näher diesem Richtungswechsel im electron transfer, je angenäherter die Versuchsbedingungen⁸ zu praktisch reiner Katalyse zu führen vermögen; in dem einen der Grenzfälle⁹ verläuft letztere unter Konzentrationsbedingungen, unter denen der zugrunde gelegte Mechanismus erfordert, daß das Radikal HO_2 mit seinen Reaktionspartnern dauernd im Gleichgewicht steht.

⁴ Im Mechanismus für die Ferro-Seite, wie dieser zur Zeit vorliegt, ist die Gegenreaktion (i) zu (3) nicht enthalten. — Es liegt von der Ferro-Seite bis zur Ferri-Seite ein einheitliches System vor, das demgemäß auch nur durch einen *einheitlichen* Mechanismus beschreibbar ist.

⁵ Dieser Sachverhalt war mir schon gelegentlich meiner Publikation Mh. Chem. 82, 1104 (1951) aufgefallen (siehe daselbst Anm. 12), doch glaubte ich, dieser Schlußfolgerung entgegen zu können, indem ich den vielfach auf der Ferro-Seite beobachteten Mehrverbrauch an H_2O_2 gegenüber dem Verbrauch an Ferrosalz auf Inhomogenitäten bei Ansatz der entsprechenden Lösungen zurückführte, die mir bei der Schnelligkeit des Reaktionsablaufes unvermeidlich schienen; der in Rede stehende Mechanismus deutet indessen diesen Mehrverbrauch im Sinne einer über das Radikal HO_2 verlaufenden H_2O_2 -Katalyse.

⁶ Siehe auch F. Haber und J. Weiss, Proc. Roy. Soc. London, Ser. A 147, 332 (1934).

⁷ Ich möchte bei dieser Gelegenheit darauf hinweisen, daß die Reduktion von Ferriion zu Ferroion durch H_2O_2 bei Standardwerten ihrer Partner mit einer Abnahme an freier Energie von nur 2990 cal (25° C) verbunden ist.

⁸ Diese Bedingungen sind unter anderem um so näher erfüllt, je höher die Wasserstoffsperoxydkonzentration ist.

⁹ Über den anderen Grenzfall siehe den Schlußsatz in Anm. 1.