

H₂O₂-Zersetzung durch verschiedene Katalysatoren

Geräte:

3 Kelchgläser
Messzylinder
Spatel
(optional: Küchenreibe
Styroporbox
Erlenmeyerkolben (200 mL)
Tuch aus Käseleinen oder Baumwoll-Teenetzt
Becherglas)

Chemikalien:

Wasserstoffperoxid-Lösung (6 Gew.-%)
Eisen(III)-chlorid-Lösung (0,1 kmol m⁻³) (mit verdünnter Salzsäure angesäuert)
Mangandioxid (Braunstein) in Pulverform
Katalase-Lösung oder Kartoffelextrakt
(optional: geschälte rohe Kartoffel
entionisiertes Wasser
zerstoßenes Eis)

Sicherheitshinweise:

Wasserstoffperoxid-Lösung (H₂O₂):



H302, H318

P102, P280, P305 + P351 + P338, P301 + P312, P501

Mangandioxid (MnO₂):



H272, H302 + H332

Eisen(III)-chlorid (FeCl₃):



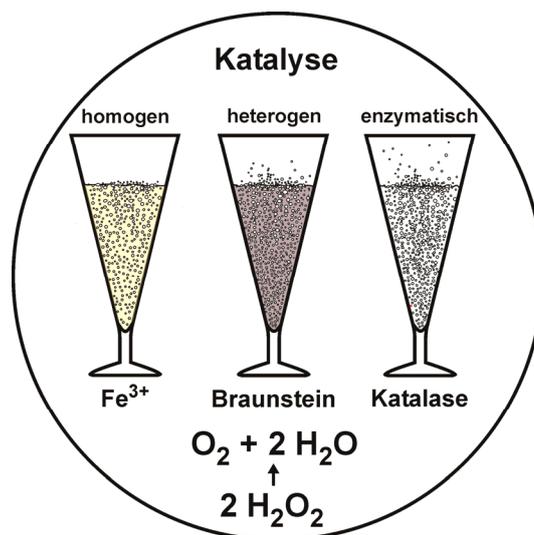
H302, H315, H318, H317

P280, P302 + P352, P305 + P351 + P338

Bei der Arbeit sind Schutzbrille und Schutzhandschuhe zu tragen, da jeder Augen- und Hautkontakt mit den Substanzen zu vermeiden ist.

Versuchsdurchführung:

Vorbereitung des Kartoffelextraktes: Ca. 20 g der geschälten rohen Kartoffel werden mit einer Küchenreibe fein zerkleinert. Der faserige Brei wird in den 200 mL-Erlenmeyerkolben geschabt und mit 25 mL eisgekühltem entionisiertem Wasser versetzt. Der Kolben wird in Intervallen 15 min lang kräftig geschwenkt. Abschließend filtriert man die Suspension durch ein Tuch aus Käseleinen oder einen Baumwoll-Teefilter ab und fängt das zellfreie Kartoffelextrakt in einem eisgekühlten Becherglas auf.



Durchführung: In jedes der drei Kelchgläser füllt man 30 mL Wasserstoffperoxid-Lösung.
Homogene Katalyse: Zu der Lösung im ersten Kelchglas gibt man 1,5 mL Eisen(III)-chlorid-Lösung hinzu.

Heterogene Katalyse: Eine Spatelspitze Mangandioxid wird in das zweite Kelchglas gegeben.

Enzymatische Katalyse: Einige Tropfen Katalase-Lösung oder alternativ 2 mL Kartoffel-extrakt werden schließlich zu der Lösung im dritten Kelchglas hinzugefügt.

Beobachtung:

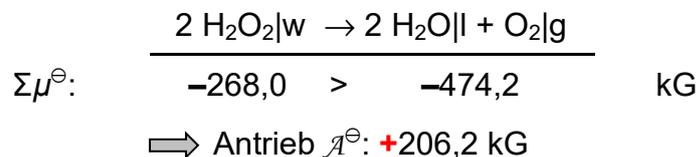
Homogene Katalyse: Es tritt eine Farbvertiefung der hellgelben Lösung in Richtung auf Braun auf. Auch setzt nach einiger Zeit eine deutliche Gasentwicklung ein. Mit dem Ende der Gasentwicklung bildet sich die hellgelbe Farbe zurück.

Heterogene Katalyse: Die Lösung schäumt stark auf, verbunden mit einer Nebelbildung (Der Versuch ist daher auch unter dem Namen „Flaschengeist“ oder „genie in the bottle“ bekannt; siehe unten.). Das Mangandioxid verteilt sich über die gesamte Flüssigkeit und verleiht ihr eine dunkle Farbe.

Enzymatische Katalyse: Nach Zugabe der Katalase-Lösung wird eine starke Gasentwicklung beobachtet, die zunächst zu einer Schaumschicht führt und mit einer leichten Nebelbildung verbunden ist. Die durch die Katalase aus dem Kartoffel-extrakt katalysierte Reaktion verläuft merklich schwächer, und es bildet sich eine ausgeprägte Schaumschicht aus. Bei allen drei Versuchen tritt eine mehr oder weniger starke Erwärmung auf.

Erklärung:

Wasserstoffperoxid in wässriger Lösung kann in einer Disproportionierungsreaktion in Wasser und Sauerstoff zerfallen:



Benötigte chemische Potenziale ($T = 298 \text{ K}$, $p = 100 \text{ kPa}$):

Stoff	Chemisches Potenzial μ^\ominus [kG]
$\text{H}_2\text{O}_2 \text{w}$	-134,0
$\text{H}_2\text{O} \text{l}$	-237,1
$\text{O}_2 \text{g}$	0

Der Antrieb der Reaktion ist positiv, d. h., sie ist prinzipiell freiwillig möglich. Allerdings ist die Geschwindigkeit der Zersetzung bei Zimmertemperatur sehr klein. Durch geeignete Katalysatoren kann die Reaktion jedoch erheblich beschleunigt werden.

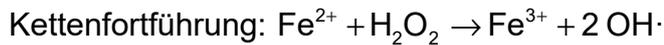
So wirken Fe^{3+} -Ionen als *homogener Katalysator*, d. h., Katalysator und umgesetzte Stoffe liegen in der gleichen Phase vor. Der Ablauf des katalytischen Zerfalls kann im Wesentlichen anhand zweier Mechanismen erklärt werden, die auf einem wechselseitigen Redox-übergang Fe(III)/Fe(V) (KREMER-STEIN-Mechanismus) bzw. Fe(III)/Fe(II) (HABER-WEISS-Mechanismus) beruhen.

Nach dem KREMER-STEIN-Mechanismus entsteht bei der Reaktion von Fe^{3+} mit H_2O_2 zunächst ein intermediärer Sauerstoffkomplex des Eisens, in dem es in der Oxidationsstufe

+V vorliegt. Dieser reagiert mit einem weiteren H₂O₂-Molekül zu Wasser und Sauerstoff, wobei Fe³⁺ zurückgebildet wird:



Nach dem HABER-WEISS-Mechanismus treten ·OH- und HOO·-Radikale auf, die die Kettenträger für eine radikalische Kettenreaktion stellen. Dieser Mechanismus bietet damit eine gute Erklärung für die hohen Reaktionsgeschwindigkeiten



Mangandioxid ist ein Beispiel für einen *heterogenen Katalysator*, d. h., Katalysator und umgesetzte Stoffe sind auf verschiedene Phasen verteilt. Die Oberfläche des festen Mangandioxids stellt offenbar eine günstige Umgebung für die Zersetzung des Wasserstoffperoxids dar, doch wird der Mechanismus noch nicht sehr gut verstanden. Da die Reaktion nur an der Oberfläche abläuft, spielt deren Größe eine entscheidende Rolle. Daher wird das Mangandioxid in Form eines feinen Pulvers eingesetzt. Der beobachtete Nebel wird durch kondensierenden Wasserdampf, vermischt mit Sauerstoffgas, verursacht.

Die *enzymatische Katalyse* nimmt eine Zwischenstellung ein, da es sich bei Enzymen um Proteine, d. h. Makromoleküle mit Durchmessern zwischen 10 und 100 nm, handelt, die in Lösung kolloidal vorliegen und meist weitaus größer als die Substratmoleküle sind. Das Zellgift Wasserstoffperoxid wird im lebenden Organismus durch eine Reihe von Prozessen erzeugt. Entsprechend findet man das auf seine Zerstörung spezialisierte Enzym Katalase an vielen Stellen im menschlichen und tierischen Körper, insbesondere aber in der Leber und in den roten Blutkörperchen (siehe Versuch „Fruchteisbecher“ unten). Da Wasserstoffperoxid jedoch alle aeroben Organismen bedroht, kommt Katalase auch in pflanzlichen Geweben vor, insbesondere in Speicherorganen wie z. B. Kartoffelknollen oder den fleischigen Bestandteilen von Früchten.

Die detaillierte Struktur der Katalase differiert zwar von Organismus zu Organismus, doch ähnelt ihre allgemeine quaternäre Struktur der des Hämoglobins. So handelt es sich bei der Katalase um ein tetrameres Hämin-Enzym, das aus vier tetraedrisch angeordneten Untereinheiten mit jeweils mehr als 500 Aminosäuren besteht. Jede Untereinheit enthält eine Hämgruppe, wobei sich im Zentrum des Porphyrinkomplexes Eisen in der Oxidationsstufe +III befindet (im Gegensatz zu +II im Hämoglobin). Das Eisen kann in einem Oxidation und Reduktion umfassenden Zyklus formal zu +V oxidiert werden, aber die Vorgänge am aktiven Zentrum des Enzyms sind noch nicht sehr gut verstanden. Doch fördert offenbar der Einbau der Eisen-Ionen in den Porphyrinring und in das Enzymprotein ihre katalytische Fähigkeit, denn die Wirkung von Katalase ist weitaus stärker als die der Eisen-Ionen in Lösung.

Der besondere Effekt:

Katalyseexperimente eignen sich auch sehr gut als spektakuläre Schauversuche in Weihnachtsvorlesungen etc.

Heterogene Katalyse: „Flaschengeist“

Man verwendet einen Stehkolben oder einen Erlenmeyerkolben, der blickdicht mit Aluminiumfolie umhüllt wurde. In den Kolben werden 30 mL 30%-ige Wasserstoffperoxid-Lösung gefüllt. Ca. 0,5 g des Mangandioxid-Pulvers werden auf ein Papiertaschentuch



oder ein Stück Toilettenpapier geschüttet und dieses dann zu einem kleinen Sack gefaltet, der anschließend mit einem Bindfaden verschnürt wird. Das überstehende Papier wird abgeschnitten. Alternativ kann das Mangandioxid-Pulver auch in einen vorher entleerten Teebeutel gefüllt werden. Mit Hilfe eines durchbohrten Stopfens wird nun der Bindfaden so festgeklemmt, dass sich das Säckchen bzw. der Teebeutel im Hals des Kolbens befindet (Der Stopfen muss eine Bohrung aufweisen, damit eventuell vor Versuchsbeginn gebildetes Gas entweichen kann.). Entfernt man nun den Stopfen, so fällt das Säckchen mit Mangandioxid in die Wasserstoffperoxid-Lösung. Nach kurzer Zeit steigt eine Säule aus weißem Nebel, der „Geist“, aus der Flasche auf.

Enzymatische Katalyse: „Fruchteisbecher“

10 mL Blut (Rinder- oder Schweineblut vom Schlachthof) werden in ein Kelchglas gefüllt und 2 mL 30%-ige Wasserstoffperoxid-Lösung hinzugefügt. Es setzt sofort eine heftige Reaktion ein, bei der das Gemisch stark aufschäumt. Der als Gas anfallende Sauerstoff treibt das proteinreiche Blutplasma schaumartig auf, da die Gasblasen durch die Proteine stabilisiert werden (vergleichbar dem „Schlagen“ von Eischnee). Nach Ende der Reaktion erweckt das Gemisch den Eindruck eines leckeren Vanilleeis-Bechers mit einer Sauce aus roten Früchten.

Entsorgung:

Die Wasserstoffperoxid-Lösungen können in verdünnter Form über das Abwasser entsorgt werden. Mangandioxid kann nach dem Trocknen wieder verwendet werden; alternativ kann es dem Restmüll zugeführt werden.