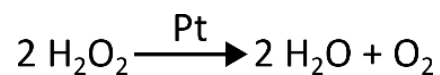


## **Zerfall von Wasserstoffperoxid durch Molybdat - Einblicke in das Wesen der homogenen Katalyse**

Der Einsatz von Katalysatoren in Chemie und Biologie ist omnipräsent. Um das Wesen der Katalyse den Schülern näher zu bringen, stehen im Schulunterricht verschiedene Versuche zur Katalyse zur Verfügung. Diese haben alle einen Haken – die Ursache der herabgesetzten Aktivierungsenergie bleibt unbekannt.

Katalysatoren spielen in unserem Alltag eine zentrale Rolle. Sie ermöglichen die Synthese zahlreicher chemieindustrieller Güter, die die Grundlage vieler Konsumwaren darstellen. Sie sind entscheidende Bestandteile von Technologien wie beispielsweise den Power-to-X-Technologien, tragen in Kraftfahrzeugen zur Emissionsreduktion von Stickoxiden bei und sind als Enzyme ein unabdingbarer Bestandteil unserer Physiologie. Die hohe Relevanz, die Katalysatoren auch in der Wissenschaft zukommt, spiegelt sich unter anderem darin wider, dass bis einschließlich 2021 insgesamt sechs Chemienobelpreise im Zusammenhang mit diesem Themenfeld vergeben worden sind. Angesichts ihrer hohen Bedeutung für Industrie, Biologie, Technik und Wissenschaft verwundert es kaum, dass die Katalyse bereits seit Langem fester Bestandteil der Bildungspläne für das Fach Chemie ist.

Zu dem üblichen Kanon der Schulversuche gehört der katalytische Zerfall von Wasserstoffperoxid. Der Versuch ist phänomenologisch sehr anschaulich, da der entstehende Sauerstoff aus der Lösung steigt und leicht per Glimmspanprobe nachgewiesen werden kann. Für den Versuch stehen mehrere Katalysatoren zur Verfügung. Beispielsweise katalysieren Braunstein, Eisensalze oder metallisches Platin die Reaktion. Diesen Katalysatoren ist gemein, dass sie das, was bei Raumtemperatur nur unmerklich abläuft – der Zerfall von Wasserstoffperoxid zu Sauerstoff und Wasser – allein durch ihre Anwesenheit ablaufen lassen.



Selbst beim Erhitzen einer Wasserstoffperoxidlösung ist die Zerfallsgeschwindigkeit so gering, dass die Glimmspanprobe negativ ausfällt. Der Grund hierfür liegt im ersten und geschwindigkeitsbestimmenden Zerfallsschritt, in dem Wasserstoffperoxid zu zwei Hydroxylradikale reagiert. Um diese Thermolyse zu bewerkstelligen sind 211 kJ/mol notwendig.<sup>1)</sup>

### **Versuch 1: Katalytische Zerfall von Wasserstoffperoxid durch Platin**

Geräte und Chemikalien: Reagenzglas, Platindraht, 10 %ige Wasserstoffperoxidlösung, Glimmspann

Herstellung der Lösung: Um 100 mL einer 10%igen Wasserstoffperoxidlösung (w/w) herzustellen, werden 33,33 g einer 30 %igen Wasserstoffperoxidlösung mit 66,67 g destilliertem Wasser vermischt.

Durchführung: Ein Reagenzglas wird 2 cm hoch mit der Wasserstoffperoxidlösung gefüllt. Der Platindraht wird hineingestellt. Mit der Glimmspanprobe wird das entstehende Gas auf Sauerstoff untersucht.

Beobachtung: Entlang des Platindrahtes kommt es zur Gasentwicklung. Das entstehende Gas kann über die Glimmspanprobe als Sauerstoff identifiziert werden.

Auf den Versuch mit Platin folgt in der unterrichtlichen Klärung meist ein Energiediagramm, bei dem die Aktivierungsenergien ( $E_A$ ) mit und ohne Katalysator abgebildet werden. Der Katalysator sei verantwortlich, dass sich die Aktivierungsenergie absenkt und die Reaktion abläuft. Gleicher Reaktionsweg, nur der Übergangszustand ist auf unerklärliche Weise energetisch herabgesenkt. Diese Beschreibung ist hinsichtlich der Definition der Katalyse ungenügend und lässt wesentliche Teile eines Katalysators aus. Ein Katalysator definiert sich wie folgt: „Ein Katalysator beschleunigt eine chemische Reaktion. Die Umwandlung von Edukten und Produkten findet mit Hilfe des Katalysators auf einem anderen Reaktionspfad statt. Dieser hat eine geringere Aktivierungsenergie als der ohne Katalysator.“<sup>2)</sup> Der Katalysator geht dabei unverbraucht aus der Reaktion hervor. Dass die Reaktion einen anderen Reaktionspfad einschlägt und dieser veränderte Reaktionsgang der Grund für die herabgesetzte Aktivierungsenergie ist, wird aus diesem Versuch nicht ersichtlich.

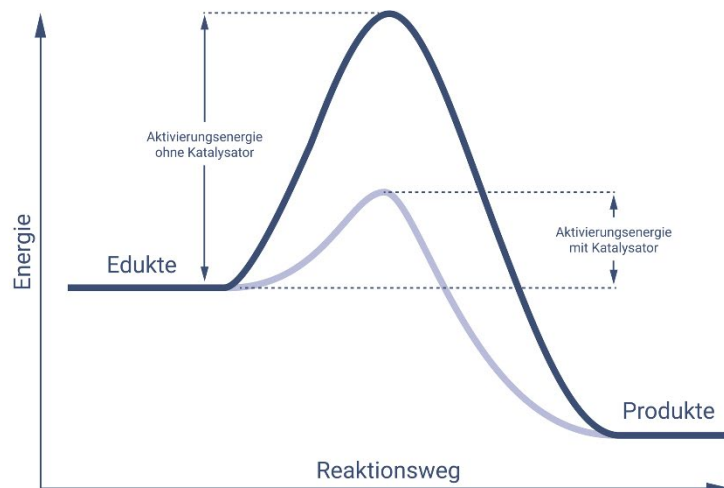


Abbildung 1 Links: Reaktion von Wasserstoffperoxid an einem Platindraht. Rechts: Reaktionsdiagramm zur Erläuterung der Vorgänge der Katalyse.

### Reaktionsweg unbekannt

Der alternative Reaktionsweg wird im Chemieunterricht bisher kaum thematisiert, weil die passenden Experimente dazu fehlen. Obwohl im Biologieunterricht gleichermaßen anschauliche Experimente fehlen, hat der alternative Reaktionspfad in der Enzymkinetik seinen festen Platz. Ein Enzym katalysiert über den Enzym-Substrat-Komplex, der Zwischenstufe einer enzymatischen Reaktion. Nicht nur scheint die Erklärung detaillierter, sondern ermöglichen diese Biokatalysatoren Reaktionen, von deren Bandbreite und Spezifität Chemiker bisher nur träumen können. Darunter die Stickstofffixierung mit molekularem Stickstoff direkt aus der Luft (Nitrogenase) oder die Verwendung von  $\text{CO}_2$  als Edukt, um es in organische Substrate einzubauen (RuBisCO).<sup>3)</sup>

Greifbare Zwischenverbindungen sind gerade bei der heterogenen Katalyse selten. Das fällt an der gängigen Erklärung auf, denn diese reicht über eine Adsorption, Bindungsbruch/ausbildung und

Diffusion an der Oberfläche nicht hinaus. Die heterogene Katalysatorforschung beruht heutzutage immer noch auf empirischer Forschung. Der Mechanismus, der der Funktion eines Katalysators zu Grunde liegt, wird dabei erst viele Jahre später oder gar nicht aufgeklärt.<sup>4)</sup> Das liegt darin begründet, dass die Erforschung der Prozesse, die sich an der Oberfläche abspielen, eine ausgesprochen schwierige Arbeit ist. Nicht umsonst sagte Wolfgang Pauli, Nobelpreisträger und einer der bedeutendsten Physiker des 20. Jahrhunderts: „Gott schuf das Volumen, der Teufel die Oberfläche“.<sup>5)</sup>

Für die Vermittlung wesentlicher Aspekte der chemischen Katalyse erscheint es zielführend, den alternativen Reaktionsweg im Unterricht thematisierbar zu machen.

### **Farbenfroh und genotoxisch: Chromat**

Die katalytische Zersetzung von Wasserstoffperoxid durch Chromationen ist ein Versuch, der dies möglich macht. Gibt man zu einer gelben Chromatlösung eine farblose Wasserstoffperoxidlösung, so färbt sich die erhaltene Lösung dunkelbraun. Nach kurzer Zeit steigen Gasbläschen aus der Lösung auf und die Lösung verfärbt sich zunehmend zurück zum ursprünglichen gelb der Chromatlösung. Beim braunen Komplex muss es sich um eine Zwischenverbindungen handeln, die dafür verantwortlich ist, dass Wasserstoffperoxid schon bei Raumtemperatur zerfällt. Die Reaktion schlägt nicht den üblichen Weg über die farblosen Hydroxylradikale ein, sondern geht über eine farbige Zwischenstufe einen alternativen Reaktionsweg mit geringerer Aktivierungsenergie ein. In Lösung reagieren Chromationen zuerst zu einem Peroxokomplex, welcher unter Sauerstofffreisetzung zerfällt. Die Peroxokomplexe färben die zu Beginn gelbe Lösung tiefbraun. Eine zunehmende Rückfärbung lässt auf einen unveränderten Katalysator schließen.<sup>6)</sup>



### **Versuch 2: Katalytische Zerfall von Wasserstoffperoxid durch Kaliumchromat**

Geräte und Chemikalien: Reagenzglas, 10 %ige Kaliumchromatlösung, 10 %ige Wasserstoffperoxidlösung, Glimmspann

Herstellung der Lösung: Zur Herstellung einer 10%igen Kaliumchromatlösung (w/w) werden 10 g Natriummolybdat in 90 mL destilliertem Wasser gelöst.

Durchführung: Zu 10 mL Wasserstoffperoxidlösung werden 5 mL Kaliumchromatlösung gegeben. Das entstehende Gas wird mit der Glimmspannprobe auf Sauerstoff untersucht.

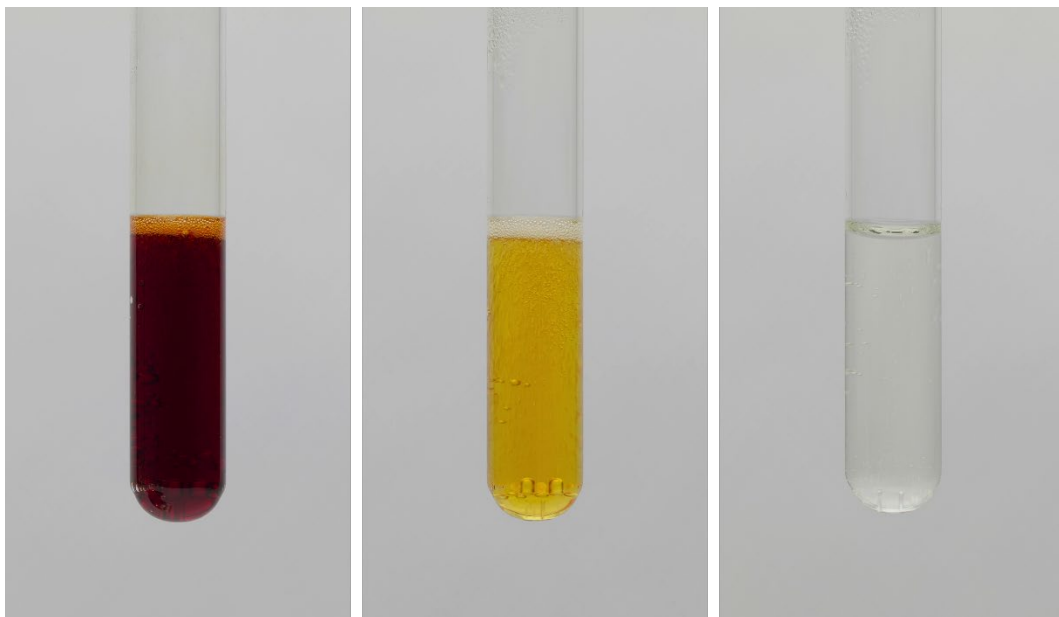
Beobachtung: Die Lösungen reagieren unter Rotfärbung. Nach kurzer Zeit kommt es zur Gasentwicklung. Die Lösung erhitzt sich. Im Laufe der Reaktion entfärbt sich die Lösung zunehmend zu einem Gelbton, der ursprünglichen Farbe der Kaliumchromatlösung. Durch die Glimmspanprobe kann das Gas als Sauerstoff identifiziert werden.

Die Verwendung von Chromat wurde im Zuge der höheren Sicherheitsstandards aus den Schulen verbannt. Chromationen können zu genetischen Defekten führen und sind damit potentiell krebserregend.<sup>7)</sup> Die Deutsche Gesetzliche Unfallversicherung spricht (DGUV) spricht daher ein Tätigkeitsverbot mit Chromat für Lehrer und Schüler aus. Eine besondere Ersatzstoffprüfung ist von Nöten.<sup>8)</sup> So beginnt die Ersatzstoffprüfung mit dem schlichten Fakt, dass Elemente, die im Periodensystem in derselben Gruppe stehen, ähnliche Eigenschaften besitzen. Im Zuge der Substitutionsprüfung wurde folglich das schwerere Homologon des Chroms studiert. Molybdän kommt völlig analog zum Chrom in der Oxidationsstufe +VI in Form von Molybdat vor. In dieser Form wird Molybdän als essenzielles Spurenelement im Körper benötigt. Die Aufnahme und Abgabe von

Molybdän ist durch den Körper reguliert. Im Zytosol wird Molybdat in den biologisch aktiven Molybdän-Cofaktor umgesetzt, welches in den aktiven Zentren einiger Enzyme vorkommt. Darunter fallen zum Beispiel die Sulfit-, Aldehydoxidase oder Xanthindehydrogenase.<sup>9)</sup> Der orale LD<sub>50</sub>-Wert von Natriummolybdat liegt bei 4 g pro kg bei Ratten.<sup>10)</sup> Er befindet sich damit in der Größenordnung von Kochsalz, was einen oralen LD<sub>50</sub> 3 g pro kg bei Ratten hat.<sup>11)</sup> Die Gefahrenlage von Molybdat ist also deutlich entschärft. Die Substitutionsprüfung ist im toxikologischen Sinne erfolgreich abgeschlossen. Es drängt sich die Frage auf, ob sich Molybdat als Katalysator gewinnbringend im Unterricht einsetzen lässt.

### **Molybdat als anschaulicher Katalysator?**

Gibt man eine farblose Molybdatlösung zu einer farblosen Wasserstoffperoxidlösung, färbt sich die Lösung augenblicklich dunkelrot. Wie auf der Abbildung 2 zu sehen, steigen nach kurzer Zeit Gasblasen auf und die Lösung färbt sich von dunkelrot über gelb hin zu farblos zurück. Analog zum Chromat bildet Molybdat farbige Zwischenstufen. Diese zerfallen und der Ursprungszustand wird wieder erreicht – der Katalysator geht unverändert aus der Reaktion hervor. Die Reaktion schlägt ebenfalls einen alternativen Reaktionsweg über zwei farbige Zwischenstufen ein. Wir können unser Reaktionsdiagramm entlang der Reaktionskoordinate um die Beobachtungen aus dem Versuch erweitern, ohne dabei auf Reaktionsmechanismen eingehen zu müssen.



*Abbildung 2 Farbverlauf der Lösung beim katalytischen Zerfall von Wasserstoffperoxid durch Molybdat.*

### **Versuch 3: Katalytische Zerfall von Wasserstoffperoxid durch Natriummolybdat**

Geräte und Chemikalien: Großes Reagenzglas, Reagenzglashalter, Messzylinder, 10%ige Natriummolybdatlösung, 10%ige Wasserstoffperoxidlösung, Holzspan, Feuerzeug, Gasbrenner

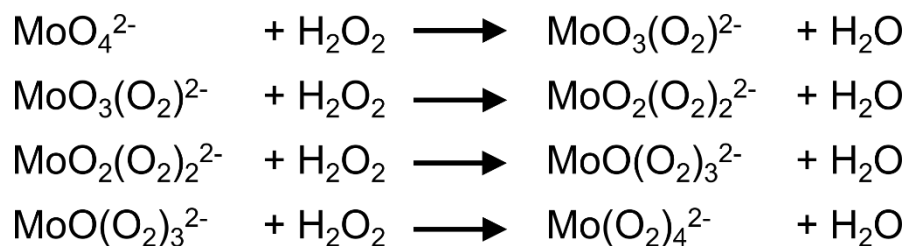
Herstellung der Lösungen: Zur Herstellung einer 10%igen Natriummolybdatlösung (w/w) werden 10 g Natriummolybdat in 90 mL destilliertem Wasser gelöst.

Durchführung: Zu 10 mL Wasserstoffperoxidlösung werden 5 mL Natriummolybdatlösung gegeben. Die Reaktion startet kurz nach Zugabe. Durch kurzes Erhitzen kann der Start beschleunigt werden. Mit der Glimmspanprobe wird das entstehende Gas auf Sauerstoff untersucht

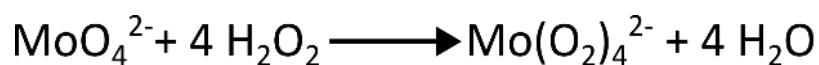
Beobachtung: Aus den beiden farblosen Ausgangslösungen bildet sich eine dunkelrote Lösung. Nach kurzer Zeit steigen Blasen aus der Lösung auf. Das entstandene Gas zeigt eine positive Glimmspanprobe. Im Verlauf der Reaktion entfärbt sich die Lösung zunehmend und geht von dunkelrot zu orange, gelb und schlussendlich zu farblos über. Ist die Lösung vollständig entfärbt, kommt die Reaktion zum Erliegen. Eine positive Glimmspanprobe bestätigt Sauerstoff als Reaktionsprodukt.

Hinweis: Im pH Bereich von 6-12 liegt bei ausreichender Wasserstoffperoxidkonzentration hauptsächlich das Tetraperoxomolybdat vor. Wird der pH verringert dimerisiert Tetraperoxomolybdat zu einem gelben Diperoxodimolybdat-Komplex ( $[\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{O}_2)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$ ). Dieser Komplex ist durch Wasserstoffbrückenbindungen der Wasserliganden stabilisiert und zerfällt daher nicht. Bei diesem Versuch muss pH-Wert nicht verändert werden, weil Natriummolybdat in wässriger Lösung basisch reagiert. Bei der Verwendung von Ammoniummolybdat, muss der pH-Wert ggf. angepasst werden.

Doch welche Spezies genau verursacht die Farbe der Lösung? Molybdat reagiert mit Wasserstoffperoxid, indem ein Oxoligand durch einen Peroxoliganden ( $\eta^2$ -Ligand) ausgetauscht wird.<sup>12)</sup> Dabei entsteht Wasser, das erste Produkt der Reaktion. Es befinden sich weitere drei Oxoliganden am Molybdän, welche auf gleiche Art durch Peroxoliganden ausgetauscht werden können. Diese Reaktionsfolge ist im folgenden Schema verdeutlicht. Die Peroxogruppen sind dabei zur besseren Übersicht in Klammern geschrieben.



Dem Schema folgend entstehen vier Peroxomolybdatspezies. Das Mono-, Di-, Tri und Tetraperoxomolybdat.<sup>13)</sup> Bei einem großen Überschuss an Wasserstoffperoxid kann davon ausgegangen werden, dass die dominierende Molybdatspezies das Tetraperoxomolybdat ist. Die Reaktionsgleichung lässt sich dementsprechend vereinfachen.



In der Literatur wird das Tetraperoxomolybdat als rot und das Diperoxomolybdat als gelb beschrieben. Dadurch kann den Zwischenstufen eine Verbindung mit definierter Geometrie zugeordnet werden.<sup>12)</sup> Hinsichtlich der Oxo- und Peroxoliganden liegt durchgängig eine tetraedrische Koordination von Molybdän vor.

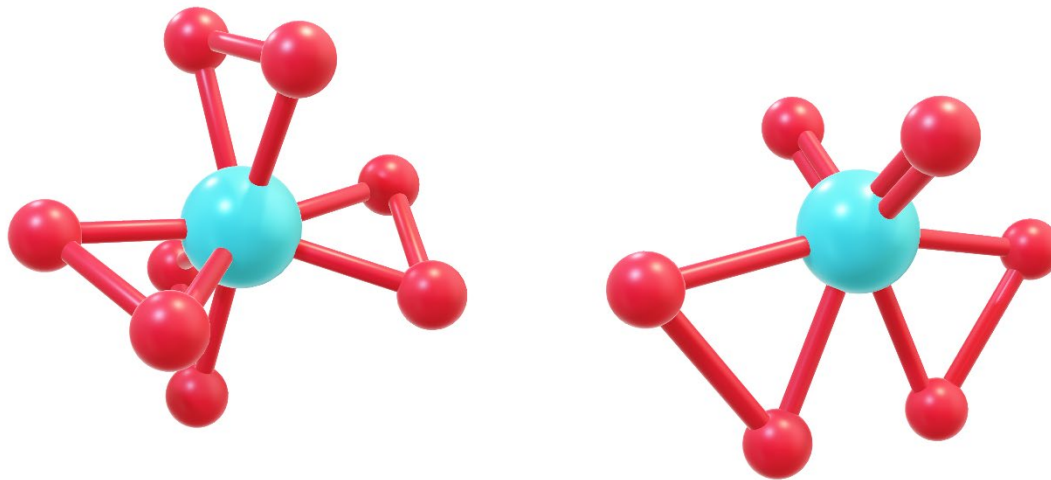


Abbildung 3 Struktur der Anionen: Tetraperoxomolybdat  $\text{Mo}(\text{O}_2)_4^{2-}$  (links) und Diperoxomolybdat  $\text{MoO}_2(\text{O}_2)_2^{2-}$  (rechts).

Das erste Reaktionsprodukt, Wasser, wird in dem Schritt der Peroxidation freigesetzt. Bei der Disproportionierung von Wasserstoffperoxid wird auch Sauerstoff gebildet. Woher kommt dieser eigentlich? Bei dieser Frage ist eine Eigenschaft der Peroxomolybdate hilfreich. Die Zwischenstufen können aus der Lösung ausgefällt werden. Gibt man eisgekühlte Wasserstoffperoxid- und Molybdatlösung zueinander, entsteht eine rote Lösung. Es setzt jedoch keine Gasblasenbildung ein, denn bei niedrigen Temperaturen ist die Zwischenstufe stabilisiert und der Zerfall bleibt aus. Durch Zugabe von Ethanol zu der Lösung wird die Löslichkeit der Zwischenstufe verringert und daraufhin fällt Natriumtetraperoxomolybdat ( $\text{Na}_2\text{Mo}(\text{O}_2)_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ) als roter Feststoff aus.<sup>14)</sup> Da die Zwischenstufe isoliert werden kann, ist es ein Leichtes zu beweisen, dass durch den Zerfall der Peroxospezies der Sauerstoff entsteht. Dazu wird der erhaltene Feststoff vakuumfiltriert und kurze Zeit getrocknet, um ihn vom überschüssigen Ethanol zu befreien. Natriumtetraperoxomolybdat wird kurz erhitzt und zerfällt über eine gelbe hin zu einem farblosen Feststoff. Die Glimmspannprobe fällt positiv aus, der Sauerstoff stammt tatsächlich aus den isolierten Zwischenverbindungen. In Abbildung 4 sind die Beobachtungen des Versuchs gezeigt. Zusätzlich zu den farbigen Zwischenstufen erkennt man, wie austretendes Kristallwasser im Gasraum und an den Reagenzglaswänden kondensiert. Die Farben des Reaktionsverlaufs in Lösung spiegeln sich beim Zerfall der auskristallisierten Zwischenverbindung wider. Beim Anion handelt es sich um die gleichen Spezies, die in Lösung vorliegt. In der Literatur wird das Natriumsalz von Tetraperoxomolybdat als rot und das Natriumsalz von Diperoxomolybdat als gelb beschrieben.<sup>12)</sup> Beim farblosen Salz handelt es sich um Natriummolybdat. Um zu beweisen, dass sich der Ausgangszustand wieder eingestellt hat, gibt man zum farblosen Feststoff ein wenig Wasserstoffperoxidlösung. Es bildet sich gleich darauf eine rote Lösung und der Katalysezyklus beginnt von Neuem.

#### Versuch 4: Auskristallisieren der Zwischenverbindungen

Geräte und Chemikalien: Große Reagenzgläser, Reagenzglasgestell, Erlenmeyerkolben, Messzylinder, Eisbad, 10%ige Natriummolybdatlösung, 30%ige Wasserstoffperoxidlösung, Ethanol, dest. Wasser

Durchführung: Es werden 4 mL Wasserstoffperoxidlösung in ein Reagenzglas vorgelegt. In den Erlenmeyerkolben werden 70 mL Ethanol gegeben. Beide Gläser werden im Eisbad gekühlt.

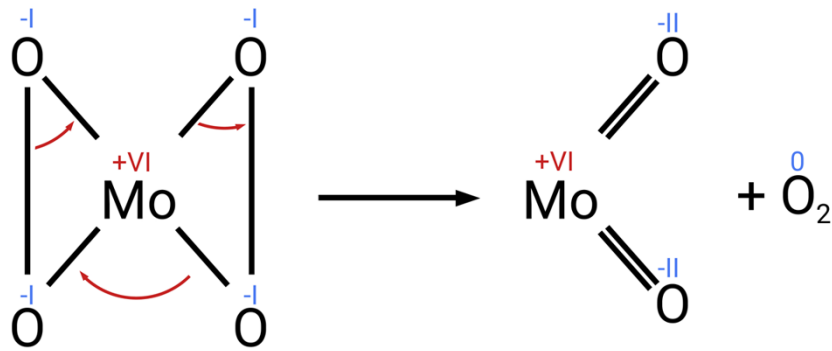
Anschließend gibt man 10 mL Natriummolybdatlösung zur Wasserstoffperoxidlösung. Gleich darauf schüttet man den Reaktionsansatz in das Reagenzglas mit dem gekühlten Ethanol. Diese Lösung wird für 10 Minuten im Eisbad gekühlt. Die erhaltene Suspension wird vakuumfiltriert. Der Rückstand wird zweimal mit eiskaltem Ethanol gewaschen. Ein kleiner Teil der erhaltenen Kristalle wird in destilliertem Wasser gelöst.

Beobachtung: Nach Zugabe der Natriummolybdatlösung wird eine dunkelrote Lösung erhalten. Es bilden sich keine Gasblasen. Nach Überführen in Ethanol klart die Lösung leicht auf und es bildet sich über die Wartezeit ein dunkelroter Niederschlag. Nach dem Filtrieren wird ein roter Feststoff erhalten. Wird der Feststoff in Wasser gelöst, färbt sich die Lösung dunkelrot, es bilden sich nach kurzer Zeit Gasblasen und die Reaktion läuft wie zuvor beschrieben ab.



*Abbildung 4 Reaktion im Feststoff, nachdem am linken Rand kurz erhitzt wurde.*

In der Literatur wird die Zerfalls Reaktion genauer beschrieben. Nardello et al. gehen von einer intramolekularen Disproportionierungsreaktion zweier Peroxoliganden aus, wobei sich die Oxidationszahl des Molybdäns nicht ändert.<sup>13)</sup> Zwei Peroxoliganden reagieren zu einem Molekül Sauerstoff und zu zwei Oxoliganden, die am Molybdän verbleiben. Im folgenden Reaktionsschema wird dies nochmals verdeutlicht. Auf der linken Seite klappen die Bindungen hin zum Molybdän und bilden die Oxoliganden mit der Oxidationsstufe -II. Gegenüberliegend klappt eine Bindung auf das Sauerstoffatom des Peroxoliganden und es entsteht molekularer Sauerstoff mit der Oxidationsstufe 0.



Diesem Zerfallsmechanismus folgend zerfällt das Tetraperoxomolybdat zu Diperoxomolybdat und das Diperoxomolybdat zurück zu Molybdat. Beide Zwischenstufen sind an ihren charakteristischen Farben zu erkennen.



Das gelbe Natriumdiperoxomolybdat ist nicht direkt durch Auskristallisieren mit Ethanol zugänglich. Dennoch kann unter schulischen Bedingungen das Diperoxomolybdat erhalten werden. Das Tetraperoxomolybdat wird im Wasserbad bei 35°C erhitzt. Die Wärmeenergie reicht aus, die rote Zwischenstufe zerfallen zu lassen und führt genug Energie ab, dass die gelbe Zwischenstufe, unser gewünschtes Natriumdiperoxomolybdat, erhalten bleibt. So wird die zweite Zwischenstufe des Reaktionspfades zugänglich gemacht. Bei Erhitzen zersetzt sich die gelbe Zwischenstufe, Sauerstoff wird freigesetzt und die Glimmspannprobe fällt positiv aus.

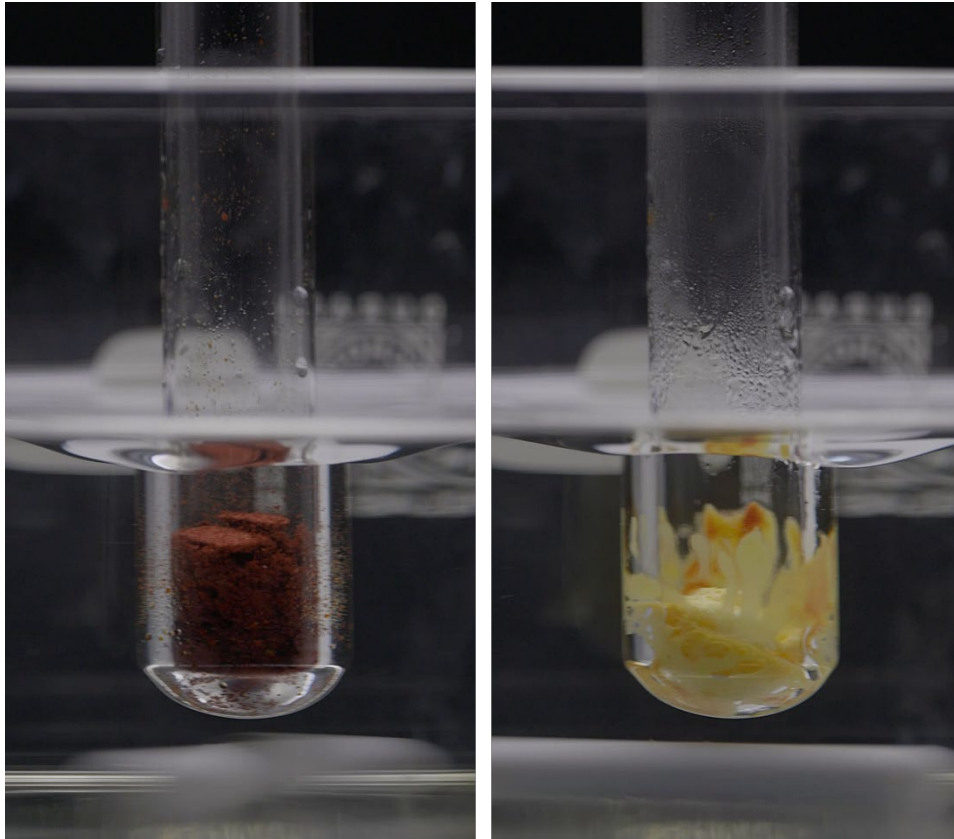
#### Versuch 5: Herstellung Natriumdiperoxomolybdat

Geräte und Chemikalien: Kristallisierschale, Stativmaterial, Reagenzgläser, Rührfisch mit Heizplatte, Thermometer, Natriumtetraperoxomolybdat

Durchführung: Das Wasserbad wird auf 30°C vorgeheizt. In ein Reagenzglas wird eine kleine Menge des Natriumtetraperoxomolybdat gegeben und für 2-4 Minuten bis zur Gelbfärbung im Wasserbad gehalten. Nachdem ein gelber Festkörper erhalten wird, wird das Reagenzglas auf Eis gelagert.

Beobachtung: Das rote Natriumtetraperoxomolybdat zerfällt zu einem gelben Feststoff. Dabei wird Wasser frei, welches das Reagenzglas beschlagen lässt. Bei dem erhaltenen gelben Feststoff handelt es sich um Natriumdiperoxomolybdat.





*Abbildung 5 Herstellung von Natriumdiperoxomolybdat im Wasserbad.*

Mit den gefundenen Erkenntnissen können wir nun das Energiediagramm überarbeiten. Entlang der Reaktionskoordinate können nun den Zwischenstufen sowohl einen phänomenologischen Farbeindruck als auch auf Teilchenebene eine Verbindung zugeordnet werden. Darüber hinaus kann zu jedem Übergang eine einfache Reaktionsgleichung formuliert werden. Als erstes reagiert Molybdat mit Wasserstoffperoxid zu Wasser und Tetraperoxomolybdat. Die Peroxospezies zerfällt in einer intramolekularen Disproportionierung unter Verlust von zwei Peroxogruppen zum Diperoxomolybdat, welches nach derselben Disproportionierungsreaktion zu Molybdat zerfällt. Bei jedem Zerfallsschritt wird molekularer Sauerstoff aus dem Komplex freigesetzt.

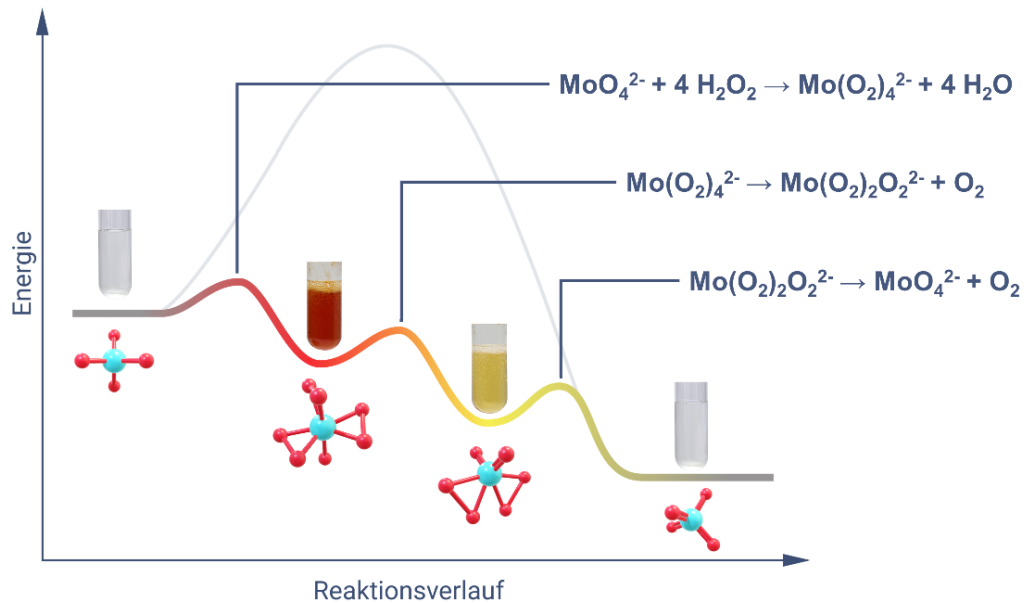


Abbildung 6 Erweitertes Reaktionsdiagramm mit phänomenologischen Eindrücken, Reaktionsgleichungen und der vorliegenden Molybdatspezies auf Teilchenebene.

### Betrachtung energetischer Aspekte

Um wesentliche Aspekte der Katalyse in der Schule adäquat experimentell aufzuzeigen, scheint dieses erweiterte Energiediagramm ausreichend. Bei genauerem Betrachten fallen noch einige weitere Eigenschaften des Molybdatsystems ins Auge. Misst man beispielsweise die Temperatur der Reaktion im Verlauf der Zeit, siehe Abbildung 7, dann fällt ein sprunghafter Anstieg der Temperatur nach der Zugabe von Wasserstoffperoxid auf. Diese Energie entspricht der freiwerdenden Peroxidationsenergie. In der Literatur wird hierfür ein Wert von  $-43 \text{ kJ/mol}$  angegeben.<sup>13)</sup> Die Gesamtreaktionsenthalpie beträgt  $-94,8 \text{ kJ/mol}$ .<sup>15)</sup> Erstaunlich ist auch, dass der erste

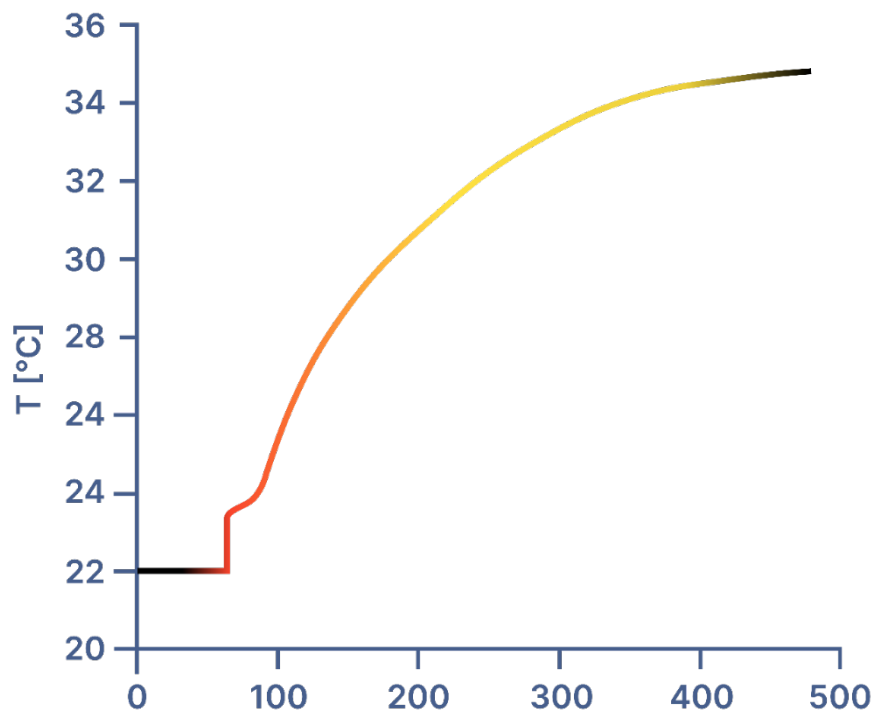


Abbildung 7 Temperaturverlauf des katalytischen Zerfalls von Wasserstoffperoxid.

Reaktionsschritt selbst in eisgekühlten Lösungen augenblicklich abläuft. Zusammengefasst: fast die Hälfte der Reaktionsenthalpie wird bereits im ersten Reaktionsschritt frei und die Aktivierungsenergie der Peroxidation muss sehr gering sein. Beide Aspekte können wir in das Energiediagramm aufnehmen, indem wir die Aktivierungsenergie ( $E_A1$ ), der ersten Reaktion heruntersetzen und das Energieniveau der ersten Zwischenstufe auf die Hälfte der Gesamtenthalpie absenken.

Die Aktivierungsenergie der Zwischenstufen unterscheidet sich erheblich voneinander. Erhitzt man die gelbe und rote Zwischenstufe gleichermaßen, reagiert der rote Feststoff rasch zu Molybdat zurück, während die gelbe Zwischenstufe erst allmählich und weniger heftig zum Ausgangskatalysator zurück reagiert. Genau dieser Aspekt wird bei der Herstellung der gelben Zwischenverbindungen ausgenutzt. Folglich kann eine qualitative Aussage über das Verhältnis der Aktivierungsenergien der ersten Zerfallsreaktion ( $E_A2$ ) zur zweiten Zerfallsreaktion ( $E_A3$ ) gemacht werden. Die Aktivierungsenergie des ersten Zerfallschritts muss geringer sein als die des zweiten. Auch diesen Aspekt kann in das Energiediagramm aufgenommen werden.

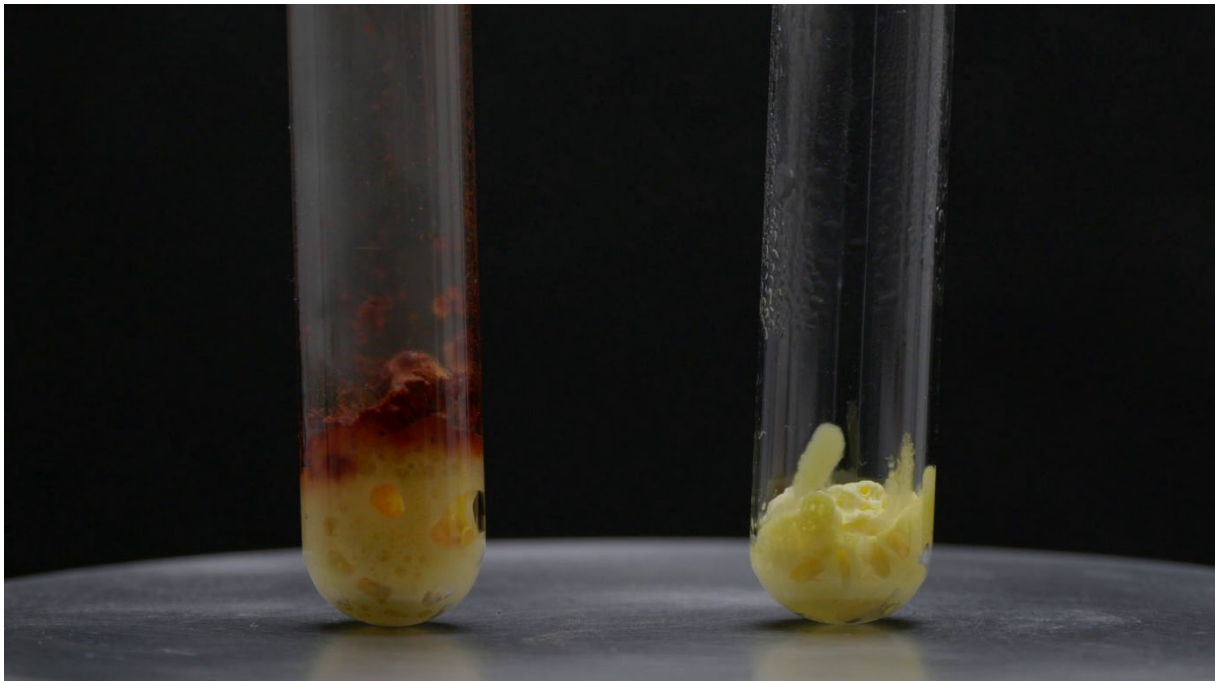


Abbildung 8 Qualitativer Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeiten beim Zerfall von Natriumtetra- und Natriumdiperoxomolybdat.

### Versuch 6: Vergleich Aktivierungsenergien

Geräte und Chemikalien: Heizplatte, Reagenzgläser, Natriumtetraperoxomolybdat, Natriumdiperoxomolybdat, Stativmaterial

Durchführung: Eine Heizplatte wird auf 200°C vorgeheizt. In zwei Reagenzgläser werden jeweils dieselbe Menge an Natriumtetraperoxomolybdat und Natriumdiperoxomolybdat gegeben und gleichzeitig auf die Heizplatte gestellt (mithilfe des Stativmaterials fixieren).

Beobachtung: Nach kurzer Zeit zersetzt sich das Natriumtetraperoxomolybdat über eine gelbe Zwischenstufe hin zum farblosen Feststoff. Das Reagenzglas beschlägt am oberen Rand. Erst nach geraumer Zeit reagiert auch das Natriumdiperoxomolybdat weniger heftig zu einem farblosen Feststoff.

Schlussendlich erhalten wir mit Abbildung 9 ein Energiediagramm, das sowohl entlang der Reaktionskoordinate als auch entlang der Energieniveaus differenziert wurde.

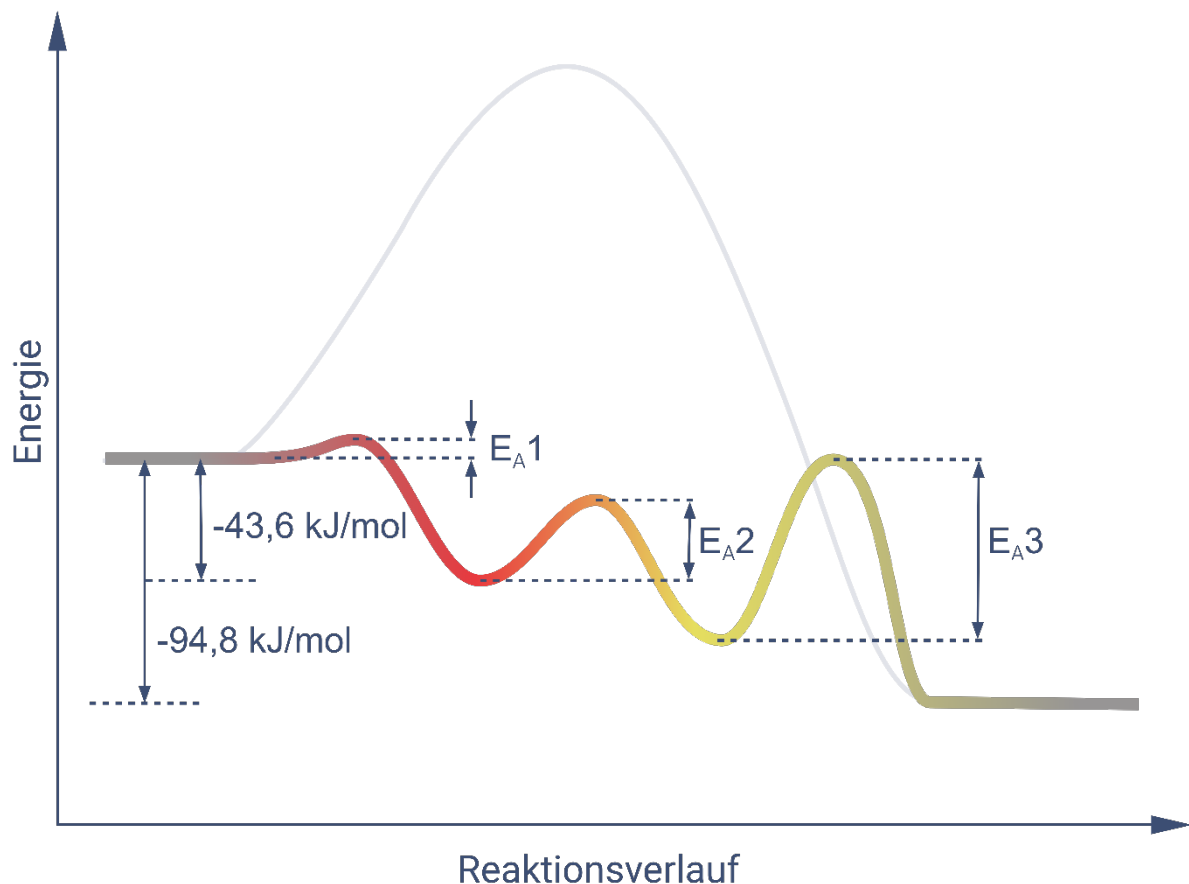


Abbildung 9 Nochmals erweitertes Reaktionsdiagramm, welches die Beobachtungen aus den Versuchen berücksichtigt.

### Gleichbleibend trotz Umweg: Produktmenge und Reaktionsenthalpie

Ein weiterer interessanter Aspekt der Katalyse kann herausgearbeitet werden, indem die eingesetzten Lösungsmengen variiert werden und die Abhängigkeit der Produktmenge beobachtet wird. Das Molybdatsystem besticht hier durch seine Einfachheit, denn es werden nur zwei Reagenzien benutzt. Um die Abhängigkeit der Produktmenge zu bestimmen, fängt man den entstehenden Sauerstoff in einem Kolbenprober auf. Bei gleichbleibender Wasserstoffperoxidmenge und unterschiedlicher Katalysatormenge bleibt das gebildete Sauerstoffvolumen gleich. Wird die eingesetzte Wasserstoffperoxidmenge bei gleichbleibender Katalysatormenge variiert, erkennt man einen linearen Zusammenhang der Wasserstoffperoxidmenge mit dem gebildeten Sauerstoffvolumen. Der Katalysator beschleunigt die Disproportionierung, hat jedoch keinen Einfluss auf die Produktmenge, ein weiteres Indiz für das unveränderte Hervorgehen des Katalysators aus der Reaktion.

### Versuch 7: Bestimmung des Sauerstoffvolumens

Geräte und Chemikalien: Reagenzglas mit seitlichem Ansatz, Stopfen, Kolbenprober, Verbindungsschlauch, Messzylinder, Stativmaterial, Wasserbad, Heizplatte, 10%ige Natriummolybdatlösung, 10%ige Wasserstoffperoxidlösung

Durchführung: Das Reagenzglas wird über den seitlichen Ansatz mit dem Kolbenprober verbunden. Das Wasserbad wird auf ca. 40°C erhitzt. Das Reagenzglas wird im Wasserbad platziert. Es wird zunächst die Natriummolybdatlösung im Reagenzglas vorgelegt (um quantitativ das Volumen des

Sauerstoffs zu bestimmen, muss die Lösung mit einer geringen Menge Wasserstoffperoxid versetzt werden, damit die Lösung mit Sauerstoff gesättigt ist). Anschließend wird Wasserstoffperoxid in das Reagenzglas gegeben und dieses luftdicht mit einem Stopfen verschlossen. Nach Abschluss der Reaktion wird das Reagenzglas kurz geschüttelt. Die Mengen können wie in Tabelle 1 variiert werden.

Beobachtung: Der Reaktionsablauf entspricht dem oben beschriebenen. Der Kolbenprober fängt hierbei den entstandenen Sauerstoff auf und das Volumen kann abgelesen werden. In einem Probelauf ergaben sich folgende Werte. Die berechneten Werte werden mit der idealen Gasgleichung berechnet, mit  $p = 101:325 \text{ Pa}$  und  $T = 294:15 \text{ K}$ .

Volumen Natriummolybdatlösung / mL	Volumen Wasserstoffperoxidlösung / mL	Sauerstoff / mL gemessen	Sauerstoff / mL berechnet
2	1	32	35
2	2	69	70
2	4	136	140
1	4	132	140
0,5	4	130	140

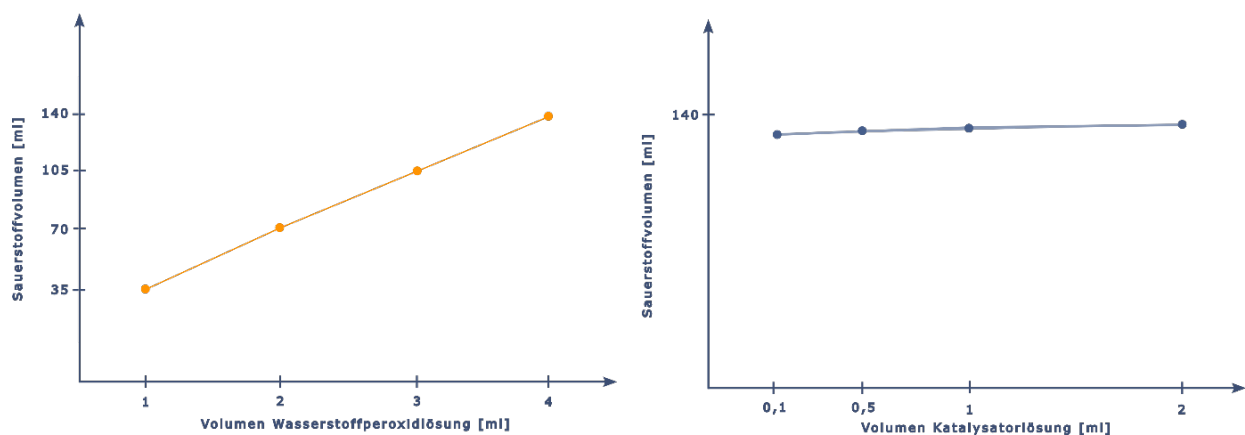


Abbildung 10 Sauerstoffvolumen aufgetragen gegen die variierte Lösungsmenge.

Katalysiert oder nicht, die Reaktionsenthalpie bleibt im unkatalysierten und katalysierten Fall dieselbe. Wie in Abbildung 9 zu erkennen, bleiben die relativen Energieniveaus der Edukte und Produkte auf der gleichen Höhe unabhängig vom eingeschlagenen Weg. Angelehnt an einen Artikel von Fleischer et al. wird die freiwerdende Wärmeenergie bestimmt.<sup>15)</sup> Dabei wird die gebildete Wärme der Gesamtreaktionsenthalpie gleichgesetzt und durch die Stoffmenge von Sauerstoff geteilt, um die molare Reaktionsenthalpie von Wasserstoffperoxid zu berechnen. Abbildung 11 zeigt, wie der einfache Aufbau um eine Isolation und einen Temperaturfühler ergänzt wurde.

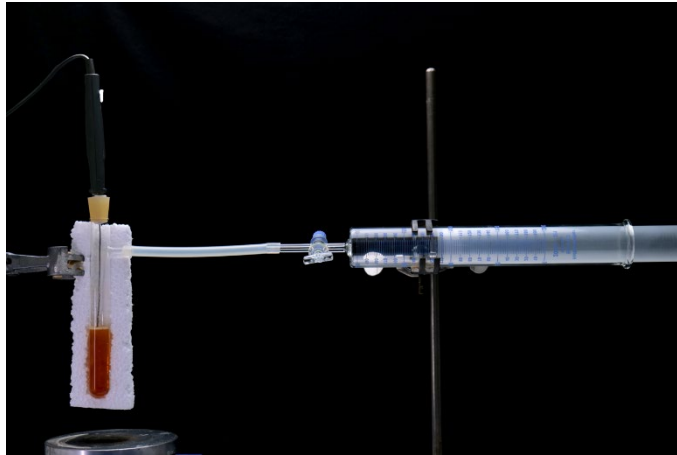


Abbildung 11 Versuchsaufbau zur Bestimmung der Reaktionsenthalpie. Die Isolation wurde zur Anschauungszwecke an der Vorderseite entfernt.

### Versuch 8: Bestimmung der Reaktionsenthalpie

Geräte und Materialien: Styroporblock, Reagenzglas mit seitlichem Ansatz, Stopfen, Stativmaterial, Magnetrührer, Thermometer, Kolbenprober, 30%ige Wasserstoffperoxidlösung, 10%ige Natriumolybdatlösung

Durchführung: Zu Beginn wird das Reagenzglas gewogen. Anschließend wird das Reagenzglas mit Styropor isoliert, durch einen Stopfen mit einem Thermometer versehen und über den seitlichen Ansatz mit dem Kolbenprober verbunden. 5 mL Natriumolybdatlösung werden vorgelegt und mit einer kleinen Menge Wasserstoffperoxid versetzt, um die Lösung mit Sauerstoff zu sättigen. Nach Abschluss der Reaktion wird die Starttemperatur gemessen, 2 mL Wasserstoffperoxidlösung dazu gegeben und mit einem Stopfen luftdicht verschlossen. Der Temperaturverlauf der Reaktion wird beobachtet. Die höchste Temperatur der Reaktion wird als Endwert notiert. Das entstandene Volumen wird gemessen und das Reagenzglas mit Lösung nochmals gewogen. Dieser Vorgang wird viermal wiederholt. Anschließend wird die Reaktionsenthalpie mit Hilfe der erhobenen Daten berechnet.

$$\Delta H_r = -Q = -(C_{RG} + c_W \cdot m_W) \cdot \Delta T$$

$$\Delta H_m = \frac{\Delta H_r}{n(H_2O_2)} = \frac{\Delta H_r}{2 \cdot n(O_2)}$$

Hierbei steht  $\Delta H_r$  für die Gesamtreaktionsenthalpie,  $Q$  für die Wärme,  $C_{RG} = 13 \frac{J}{K}$  für die Wärmekapazität des Reagenzglases, welches sich erwärmt,  $c_w = 4,18 \frac{J}{g \cdot K}$  der Wärmekapazität des Wassers,  $m_w$  der Masse der Lösung und  $\Delta T$  der Temperaturdifferenz der Reaktion. In der zweiten Gleichung steht  $\Delta H_m$  für die molare Reaktionsenthalpie von Wasserstoffperoxid. Die Stoffmenge von Sauerstoff kann über die ideale Gasgleichung oder über die bekannte Faustregel zum Molaren Volumen näherungsweise berechnet werden.

Nach mehreren Versuchsdurchläufen werden exemplarisch folgende Werte, in Tabelle 1 gelistet, erhalten. Der berechnete Durchschnittswert befindet sich in guter Übereinstimmung mit dem angegebenen Literaturwert von  $-94,6 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ .<sup>1)</sup>

Nr.	V(O <sub>2</sub> ) [mL]	m [g]	ΔT [K]	ΔH <sub>m</sub> [kJ/mol]
1	118	9,99	15,5	-95,1
2	105	6,39	17,7	-91,6
3	123	7,14	20,2	-95,4
4	108	7,94	18,4	-95,3
			∅	-94,4

Wie oben gezeigt, ist die Verwendung von Molybdat als Modellkatalysator im Schulunterricht mehr als ein einfacher Ersatzstoff für Chromat. Molybdat bietet dort einen erheblichen Mehrwert, durch zwei farbige Zwischenstufen, die auf phänomenologischen Ebenen den alternativen Reaktionsweg aufzeigen, durch die unkomplizierte Auskristallisation der Zwischenstufen, die es dem Experimentator gewissermaßen möglich macht bei der Reaktion auf Pause zu drücken. Weiter besticht das System durch einfache Reaktionsgleichungen, die so durch die Literatur belegt sind. Das Modellsystem Molybdat und Wasserstoffperoxid erlaubt somit einen detaillierten Einblick in das mechanistische Geschehen einer katalysierten Reaktion.

## Literaturverzeichnis

- 1) *A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg*, Lehrbuch der anorganischen Chemie, W. De Gruyter, Berlin, 2007
- 2) *K. P. C. Vollhardt, N. E. Schore*, Organische Chemie, Wiley-VCH, Weinheim, 2009
- 3) *B. Alberts*, Lehrbuch der Molekularen Zellbiologie 5e, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, Germany, 2021
- 4) *G. Rothenberg*, Catalysis, Wiley-VCH, Weinheim, Chichester, 2008
- 5) *B. Jamtveit, P. Meakin*, Growth, Dissolution and Pattern Formation in Geosystems, Springer Netherlands, Dordrecht, 1999
- 6) *W. Jansen, B. Ralle, R. Peper*, Reaktionskinetik und chemisches Gleichgewicht. Reaktionsgeschwindigkeit, Aulis Verlag in Friedrich Verlag, Seelze, Germany, 1984
- 7) *T. J. O'Brien, S. Ceryak, S. R. Patierno*, Mutat Res, 2003, 533, 3–36
- 8) Deutsche Gesetzliche Unfallversicherung, <https://degintu.dguv.de/>, 14.12.22
- 9) *R. R. Mendel, T. Kruse*, Biochim Biophys Acta, 2012, 1823, 1568–1579
- 10) Deutsche Gesetzliche Unfallversicherung, <https://gestis.dguv.de/data?name=122441>, 15.12.22
- 11) Deutsche Gesetzliche Unfallversicherung, <https://gestis.dguv.de/data?name=001330>, 15.12.22
- 12) *M. H. Dickman, M. T. Pope*, Chem Rev, 1994, 94, 569–584
- 13) *V. Nardello, J. Marko, G. Vermeersch et al.*, Inorg Chem, 1995, 34, 4950–4957
- 14) *M. Grzywa, W. Łasocha, D. Rutkowska-Żbik*, Journal of Solid State Chemistry, 2009, 182, 973–982
- 15) *H. Fleischer, G. Greiner, B. Horlacher et al.*, Chemkon, 2022, 29, 157–163