

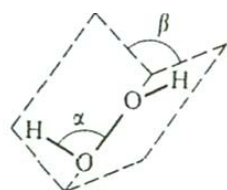
## WASSERSTOFFPEROXID UND PEROXIDE

Wasserstoffperoxid,  $H_2O_2$ , wurde 1818 von Louis Jacques Thénard (1777 – 1857) entdeckt. Unter Peroxiden, den Salzen des Wasserstoffperoxids, versteht man Verbindungen, die ein Peroxidion,  $O_2^{2-}$ , oder eine Peroxigruppe,  $-O-O-$ , enthalten. Der Sauerstoff hat in diesen Verbindungen die für dieses Atom eher unübliche Oxidationszahl  $-I$ .

### Physikalische Eigenschaften

Wasserstoffperoxid ist im reinen, wasserfreien Zustand eine farblose bis bläuliche, durch starke Wasserstoffbrückenbindungskräfte sehr viskose, Flüssigkeit. Bei  $-0,43\text{ °C}$  erstarrt die Säure zu weißen, nadelförmigen Kristallen.

Das Wasserstoffperoxidmolekül selbst ist gewinkelt aufgebaut (s. Abb. 1). [1]



$\alpha$  = Bindungswinkel  
 $\beta$  = Diederwinkel

O-O-Abstand: 1,475 Å  
 O-H-Abstand: 0,95 Å  
 OOH-Winkel  $\alpha$ : 94,8°  
 Diederwinkel  $\beta$ : 111,5°

Abb. 1: Räumlicher Bau des Wasserstoffperoxidmoleküls [1]

Allgemeine Daten (bezogen auf 30 % ige Lösung von Wasserstoffperoxid in Wasser): [2]

Molmasse	34,016 g/mol	thermische Zersetzung	> 100 °C
Schmelzpunkt	-26 °C	Dichte (20 °C)	1,111 g/ml
Siedepunkt	106 °C	Dampfdruck (30 °C)	33 hPa

### Gefahrstoffhinweise

Folgende Hinweise müssen grundsätzlich beim Umgang mit Wasserstoffperoxidlösung beachtet werden: [2]



R-Sätze:  
 Beim Erwärmen explosionsfähig (5)  
 Feuergefahr bei Berührung mit brennbaren Stoffen (8)  
 Gesundheitsschädlich beim Einatmen oder Verschlucken (20/22)  
 Verursacht schwere Verätzungen (35)

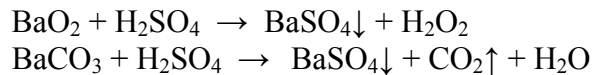
S-Sätze:  
 Von brennbaren Stoffen fernhalten (17)  
 Bei Gefahr des Hautkontaktes Schutzhandschuhe benutzen (37).  
 Bei Unfall oder Unwohlsein sofort Arzt hinzuziehen und diese Betriebsanweisung vorzeigen (45).  
 Vorsicht im Kontakt mit Stoffen, die gefährliche Reaktionen verursachen.  
 Kühl aufbewahren. Gebinde nicht druckdicht verschließen.



## Herstellung von Wasserstoffperoxid

### Im Labor

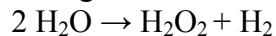
Wasserstoffperoxid lässt sich aus Peroxidsalzen freisetzen. Zu 20 % iger, kalter Schwefelsäure wird in kleinen Portionen Bariumperoxid gegeben. Bariumsulfat fällt als schwerlöslicher Niederschlag aus. Der Überschuss an Schwefelsäure wird durch Zusatz von Bariumcarbonat entfernt. Nach Abfiltrieren des gebildeten Bodensatzes erhält man dann (niederschlagsfreie) verdünnte Wasserstoffperoxidlösung. [3]



### Technische Verfahren

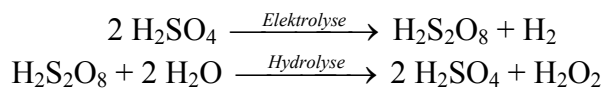
#### Schwefelsäure-Verfahren [1]

Prinzip: Dehydrierung von Wasser



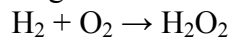
Technische Umsetzung:

Statt Wasser wird dessen „Monosulfonsäurederivat“ (= Schwefelsäure) verwendet. Dieses wird durch anodische Oxidation, wobei an der Kathode Wasserstoff entsteht, in die Peroxodischwefelsäure umgesetzt und in Wasser hydrolysiert. Dabei wird über das Zwischenprodukt Peroxomonoschwefelsäure ( $\text{HO}_3\text{S-O-O-H}$ ) Wasserstoffperoxid gewonnen und Schwefelsäure zurück erhalten:



#### Antrachinon-Verfahren (BASF) [1]

Prinzip: Hydrierung von Sauerstoff



Technische Umsetzung:

Die direkte Umsetzung ergibt nur geringe Ausbeuten. In der Technik wird deshalb Luftsauerstoff bei 30 °C - 80 °C und unter Drücken bis zu 5 bar mit Anthrahydrochinon in der organischen Phase umgesetzt. Anthrachinon wird katalytisch (Palladium Pd) bei erhöhter Temperatur und Druck mit Wasserstoff wieder zu Anthrahydrochinon hydriert.

### Chemische Eigenschaften

Wasserstoffperoxid steht hinsichtlich seines chemischen Verhaltens zwischen Wasser und Sauerstoff, was z. B. an den Oxidationszahlen in den Stoffen erkennbar ist. [3]

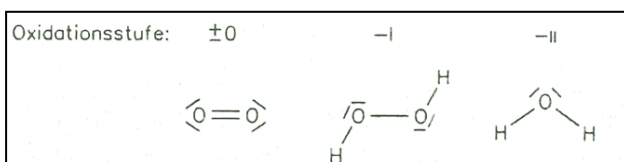
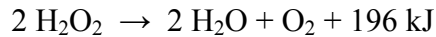


Abb. 2: Oxidationszahlen verschiedener Sauerstoff enthaltender Stoffe [3]

Wasserstoffperoxid zeigt großes Bestreben, unter Wärmeentwicklung in Wasser und Sauerstoff zu zerfallen, wobei bei Raumtemperatur die Zerfallsgeschwindigkeit unmessbar klein und somit diese metastabile Verbindung lagerbar ist. Erst bei Erwärmung zersetzt sich Wasserstoffperoxid mitunter explosionsartig. Dieser Zerfall kann jedoch auch durch verschiedenste Katalysatoren (diverse Metallionen, wie  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ , oder Nichtmetallionen wie  $\text{I}^-$ ) bereits bei Raumtemperatur induziert werden. [1] Auch lebende Organismen verfügen über spezielle Enzyme - sogenannte Katalasen -, die Wasserstoffperoxid, das als Nebenprodukt bei Zellreaktionen anfällt, wirkungsvoll spalten.



### Redox-Verhalten [1]

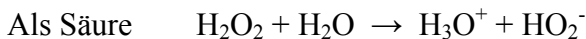
Die charakteristischste Eigenschaft des Wasserstoffperoxids besteht in seiner oxidierenden Wirkung [1]:



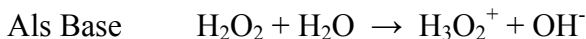
Weniger ausgeprägt ist seine reduzierende Wirkung. Sie tritt nur gegenüber stärkeren Oxidationsmitteln auf.



### Säure-Base-Eigenschaften [1]



ist Wasserstoffperoxid etwas stärker als Wasser. Mit einer Dissoziationskonstante von  $2,4 \times 10^{-12}$  (bei 20 °C) ist es als sehr schwache Säure einzuordnen, deren Salze („Peroxide“) in Wasser dementsprechend stark hydrolysiert sind.



ist Wasserstoffperoxid wesentlich schwächer als Wasser.

### Verwendung [1]

Wasserstoffperoxid wird v. a. als Bleichmittel für Haare („Blondfärben“), Leder, Stoffe und verschiedene Naturstoffe verwendet. Gebunden als Perborat oder Percarbonat kommt es in Waschmitteln und anderen Reinigern als Sauerstoffquelle und Bleiche zur Anwendung. Als 3 % ige Lösung wird  $\text{H}_2\text{O}_2$  auch zum Desinfizieren verwendet. [1] In der Kunststoffindustrie wird es als Radikalarstarter in Form des Benzoylperoxids für Polymerisationen z. B. für die Herstellung von Polystyrol aus Styrol eingesetzt.

## Experimente

### 1. „Elefantenzahnpasta“ [1, 3, 4]

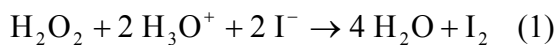
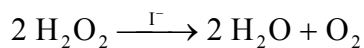
#### Geräte und Chemikalien

- Hohes Becherglas (0,5 l bis 2 l)
- große Glaswanne als Auffanggefäß
- Messzylinder (10 ml, 50 ml)
- Glasstab
  
- Wasserstoffperoxidlösung (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) (w = 30 %)
- Kaliumiodid (KI)
- Geschirrspülmittel

#### Durchführung und Beobachtung

- das Becherglas in die Glaswanne stellen, damit beim Versuch der Tisch nicht beschmutzt wird
- 5 ml Geschirrspülmittel in das Becherglas geben
- 50 ml Wasserstoffperoxidlösung und 10 ml einer KI-Lösung, die aus 10 g KI in 10 ml destilliertem Wasser hergestellt wurde, zugeben und umrühren
- Es bildet sich sehr viel Schaum von gelblicher Farbe, der das Becherglas und die Glaswanne befüllt.

#### Auswertung



Der Zerfall des Wasserstoffperoxids in Wasser und Sauerstoff wird durch Iodidionen katalysiert (s. auch S. 3). Die Zersetzung verläuft exotherm. Durch Wasser und Sauerstoff werden die Detergentien im Spülmittel aufgeschäumt und bilden einen zähen, feinporigen Schaum. Diese katalytische Zersetzung des Wasserstoffperoxids stellt ein Beispiel einer homogenen Katalyse in wässriger Lösung dar.

In einer weiteren Redoxreaktion (1) bildet sich Iod, der dem Schaum („Elefantenzahnpasta“) die gelbliche Farbe verleiht.

### 2. Wasserstoffperoxid als Oxidationsmittel – Chemolumineszenz mit Luminol [5, 6]

#### Geräte und Chemikalien

- Rundkolben (1 l)
- Trichter, Stativ, Muffe, Klammer
- Messkolben (100 ml)
- Messzylinder (100 ml)
- Erlenmeyerkolben (250 ml)
  
- Wasserstoffperoxid (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) (30 %ig)
- Natriumcarbonat (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)
- Luminol (C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)
- Eisenkomplex Hämin (C<sub>34</sub>H<sub>32</sub>FeN<sub>4</sub>O<sub>4</sub>Cl)



Abb. 3: Chemolumineszenz von Luminol [5]

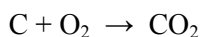


## Durchführung und Beobachtung

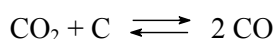
- Das Reagenzglas wird fünf bis sechs Zentimeter hoch mit Oxi-Reiniger befüllt, darüber werden 1 cm hoch Tonscherben gegeben.
- Danach füllt man ein Gemisch von Aktivkohle und Eisenoxid im Volumenverhältnis 3 : 1 bis zwei Zentimeter unterhalb des Reagenzglasrandes ein und fixiert diese Füllung oben mit einem Bausch Glaswolle.
- Mit einem Bunsenbrenner wird das Eisenoxid-Aktivkohle-Gemisch bis zur schwachen Rotglut erhitzt, danach wird der Oxi-Reiniger erhitzt (siehe Abb. 4).
- Die aus dem Reagenzglas austretenden Gase werden mit einem brennenden Holzspan entzündet.
- Nach Beendigung der Reaktion wird das Eisenoxid-Kohle-Gemisch mittels eines Magneten auf entstandenes Eisen hin untersucht.

## Auswertung

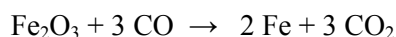
- Beim Erhitzen setzt der Oxi-Reiniger Sauerstoff frei.
- Durch den Sauerstoff wird die Verbrennungsreaktion der Aktivkohle heftiger:



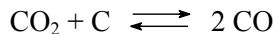
- Es kommt zu einem Temperaturanstieg. Bei hohen Temperaturen entsteht hauptsächlich Kohlenmonoxid (Boudouard-Gleichgewicht):



- Das Kohlenmonoxid reduziert das Eisenoxid zu Eisen:



- Das dabei entstehende Kohlendioxid wird bei hohen Temperaturen weitgehend zu Kohlenmonoxid umgesetzt:



- Das entstandene Eisen konnte mit einem Magneten nachgewiesen werden.
- Nichtumgesetztes Kohlenmonoxid verbrennt nach dem Entzünden am oberen Reagenzglasrand. Auf diese Weise wird eine Gefährdung durch das giftige Kohlenmonoxid verhindert.

## Literaturverzeichnis

- [1] A. F. Holleman, E. Wiberg, Lehrbuch der Anorganischen Chemie, 101. Auflage, Walter de Gruyter-Verlag, Berlin, 1995, S. 531-538.
- [2] <http://www.uni-regensburg.de/Einrichtungen/Gefahrstoffbeauftragter/e105> (Stand: 29.01.2008)
- [3] G. Jander, E. Blasius, Einführung in das anorganisch-chemische Praktikum, 14. Auflage, S. Hirzel-Verlag, Stuttgart, 1995, S. 292-295.
- [4] H. Brandl, Trickkiste Chemie, Bayerischer Schulbuch Verlag GmbH, München, 1998, S. 137-138.
- [5] <http://www.deutsches-museum.de/en/exhibitions/naturwissenschaft/chemie/experimente/> (Stand: 29.01.2008)
- [6] F. R. Kreißl, O. Krätz, Feuer und Flamme, Schall und Rauch, Schauexperimente und Chemiehistorisches, WILEY-VCH, Weinheim, 2004, S. 136-138.
- [7] M. Rossow, A. Flint, CHEMKON 13(1) (2006) 31
- [8] H. Keune, W. Filbry, Chemische Schulexperimente, Band 2, Anorganische Chemie, 1. Auflage, Verlag Harri Deutsch Thun Frankfurt/M., 1978, S. 368-369.  
H. Keune, Chemische Schulexperimente, Band 1, Anorganische Chemie, 1. Auflage, Volk und Wissen Verlag GmbH & Co, Berlin, 1998, S. 309-310.