

Lehrerinformation zur Katalyse

Inhalt

1	Einleitung	2
2	Katalyse	6
2.1	Versuche zum Katalysatorprinzip/-eigenschaften	6
<i>Versuch 1</i>	<i>Braunstein als Katalysator</i>	6
<i>Versuch 1.1</i>	<i>Identifizierung des Gases</i>	8
2.2	Versuche zur Hydrolyse von Stärke (Einsatz verschiedener Katalysatoren für eine Reaktion)	8
<i>Versuch 2.1</i>	<i>Nachweisreaktionen</i>	9
<i>Versuch 2.1.1</i>	<i>Nachweis von Stärke</i>	9
<i>Versuch 2.1.2</i>	<i>Nachweis von Zucker (Glucose, Maltose)</i>	9
<i>Versuch 2.2</i>	<i>Versuche zur Hydrolyse von Stärke</i>	10
<i>Versuch 2.2.1</i>	<i>Ohne Katalysator – Kochen von Stärke in Wasser</i>	10
<i>Versuch 2.2.2</i>	<i>Behandeln von Stärke mit wässriger Mineralsäure (H⁺ als Katalysator)</i>	11
<i>Versuch 2.2.3</i>	<i>Inkubation von Stärke mit Pankreatin und Speichel (enzymatische Hydrolyse, Enzym als Biokatalysator)</i>	12
2.3	Welche Rolle spielen die Reaktionsbedingungen?	12
<i>Versuch 3.1</i>	<i>Einfluss der Temperatur auf die saure Hydrolyse</i>	13
<i>Versuch 3.2</i>	<i>Enzymatische Hydrolyse</i>	13
<i>Versuch 3.2.1</i>	<i>Einfluss der Temperatur auf die Enzymaktivität</i>	13
<i>Versuch 3.2.2</i>	<i>Einfluss des pH-Wertes auf die Enzymaktivität</i>	13
3	Schlussbemerkung zum Stoffkreislauf Recycling/ Kompostierung von Kunststoffen	14
4	Quellenverzeichnis	15

1 Einleitung

Katalysatoren beschleunigen Reaktionen, die ohne sie langsam oder gar nicht ablaufen würden. Das Phänomen nennt man Katalyse (griech. *katalyein*: auslösen). Diese Stoffe, die meist schon in geringen Mengen wirksam sind, erhöhen die Reaktionsgeschwindigkeit einer chemischen Reaktion durch Senkung der Aktivierungsenergie E_A , ohne dabei selbst verbraucht zu werden (s. Abb. 1-1). Bei Gleichgewichtsreaktionen verändert ein Katalysator Hin- und Rückreaktion auf die gleiche Weise, so dass die Lage des Gleichgewichtes nicht verändert wird, das Gleichgewicht sich aber schneller einstellen kann.

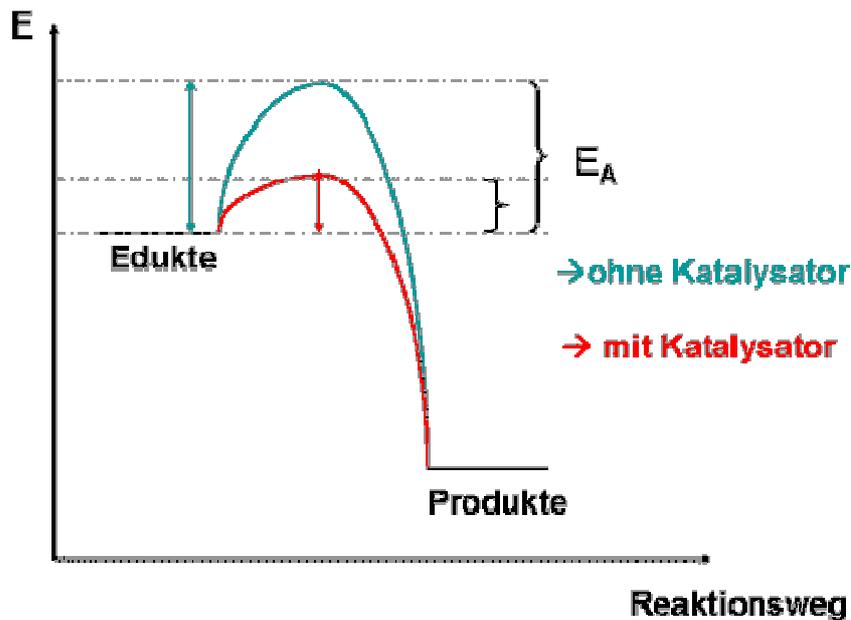


Abb. 1-1: Energiediagramm einer katalysierten (rot) und einer nicht-katalysierten Reaktion (grün) im direkten Vergleich. E_A = Aktivierungsenergie [Abb. aus 1]

Die Herabsetzung der Aktivierungsenergie kann auf unterschiedliche Weise bewirkt werden. Grundsätzlich tritt eine Wechselwirkung zwischen Katalysator (K) und Substrat (= Edukt, A) ein. Auf diese Weise werden z.B. bereits Bindungen gelockert oder günstige Konformationen (räumliche Anordnungen des Substratmoleküls) fixiert. Aus dieser energetisch bereits etwas angehobenen Situation („entatischer Zustand“) heraus reagiert der Katalysator-Substrat-Komplex dann im gewählten Beispiel mit dem zweiten Reaktionspartner (B) zum Produkt AB. Der Katalysator wird dabei wieder frei (Abb. 1-2). Die Reaktion wird so auch in mehrere Teilschritte zerlegt, deren einzelne Aktivierungsenergien geringer sind als die des unkatalysierten Ein-Schritt-Prozesses. Die höchste dieser Teil- E_A bestimmt die Geschwindigkeit der Reaktion. Ein Katalysator kann diesen sogenannten Katalysezyklus sehr viele Male durchlaufen.

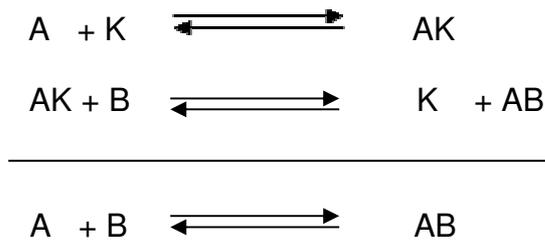


Abb. 1-2: Reaktionsschema einer katalytischen Reaktion: Teilreaktionen mit Zwischenprodukten und Gesamtreaktion

Abb. 1-3 fasst die beschriebene Wirkweise schematisch zusammen. Das erste Bild, oben links, entspricht der vereinfachten und allgemein angewandten Darstellung aus Abb. 1-1.

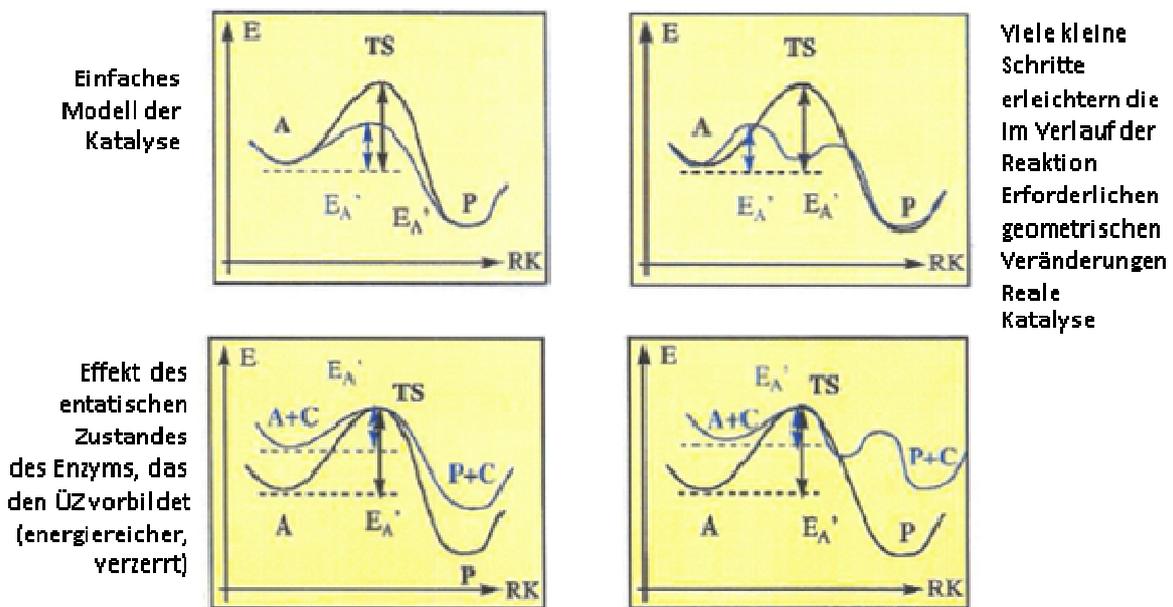


Abb. 1-3: Modellvorstellungen zur Wirkweise von Katalysatoren/Enzymen. A = Substrat, P = Produkt, E = Energie, E_A = Aktivierungsenergie, C = aktiviertes Substrat, TS = Übergangszustand (transition state), RK = Reaktionskoordinate. (Quelle: <http://hofmann.un-hd.de>)

Alltagsbeispiele die eine gewisse Analogie aufweisen können das leichtere Zerschneiden eines Fadens („einer Bindung“) sein, wenn man diesen vorher spannt, das Zersägen eines Holzes, das im Schraubstock steckt, das Leimen (Bindung herstellen) eines Werkstücks unter Verwendung von Schraubzwingen. Für die SchülerInnen wird ein anthropomorpher Erklärungsansatz aus der Erfahrungswelt des Sportunterrichts gewählt: Die Hilfestellung beim Sprung über ein Pferd (s.u.).

Je nachdem, in welcher Phase Katalysator und Edukt vorliegen, unterscheidet man *homogene* (Katalysator und Substrat liegen in der gleichen Phase, meist in Lösung vor) und *heterogene* Katalyse (Katalysator und Edukt liegen in verschiedenen Phasen vor,

meist fester Katalysator und Substrat in Lösung). Unter den hier vorgestellten Versuchen ist die Hydrolyse von Stärke mit Säure als Katalysator ein Beispiel für die *homogene Katalyse*, der Zerfall (hier eine *Disproportionierung*) von Wasserstoffperoxid in Wasser und Sauerstoff mit Hilfe des Braunstein-Katalysators (MnO_2) ein Beispiel für eine *heterogene Katalyse*.

Je nach Art des verwendeten Katalysators gibt es weitere Einteilungskriterien wie Übergangsmetallkatalyse, Säure-Base-Katalyse oder Biokatalyse. Die in biologischen Prozessen wirksamen Biokatalysatoren nennt man *Enzyme* (griech. *en zyme*: in Hefe, im Sauerteig, früher als Ferment – lateinisch *fermentum* = Gärungsmittel oder Sauerteig – bezeichnet). Sie steuern vor allem die Stoffwechselfvorgänge in Lebewesen, wie z.B. Glykolyse und Citrat-Zyklus, Atmungskette und Fotosynthese Transkription und Translation sowie die DNA-Replikation. Enzymatische Reaktionen zeichnen sich durch hohe Effizienz und Selektivität aus und laufen meist bei milden Temperaturen und in wässrigem Milieu ab. Stofflich betrachtet sind sie im Wesentlichen Proteine, die jedoch auch Zucker- und Phosphatreste und fast immer Metallionen und Vitamine als Coenzyme oder prosthetische Gruppen enthalten. Zu einem wesentlichen Teil sind Mineralstoffe und Vitamine wegen ihrer Beteiligung an der Biokatalyse essentielle, lebensnotwendige Mikronährstoffe.

Enzyme werde nach ihrer Funktion in sechs Klassen eingeteilt:

- Oxidoreduktasen
- Transferasen
- Hydrolasen
- Lyasen
- Isomerasen
- Ligasen

Die Anwendung von Enzymen zur Veredelung von Lebensmitteln gehört zu den ältesten Prozessen der Menschheit, wie z.B. das Bierbrauen oder die Weinbereitung (alkoholische Gärung), die Herstellung von Brot, Käse oder schwarzem Tee. Auch in der chemischen und pharmazeutischen Industrie werden verstärkt biokatalytische Prozesse eingesetzt. Wirtschaftlich bedeutend sind die Herstellung von Vitamin C (Ascorbinsäure), von Aspartam, einem als Süßstoff eingesetzten Dipeptid, die Verzuckerung von Stärke zu Glucose-Sirup und die Antibiotika-Herstellung durch enzymatische Spaltung von Penicillin G.

Analog zur beschriebenen Wirkweise wird das Edukt einer Enzymreaktion im aktiven Zentrum des Enzyms gebunden. Es bildet sich ein Enzym-Substrat-Komplex. Das Enzym ermöglicht nun die Umwandlung des Substrats in das Reaktionsprodukt, das anschließend aus dem Komplex freigesetzt wird. Wie alle Katalysatoren liegt das Enzym nach der Reaktion wieder in der Ausgangsform vor (Abb. 1-4). Enzyme zeichnen sich durch hohe Substrat- und Reaktionsspezifität aus, d.h. unter zahlreichen Stoffen wählen sie nur die passenden Substrate aus und katalysieren genau eine von vielen denkbaren Reaktionen. Dies liegt an der Raumstruktur des aktiven Zentrums, die bewirkt, dass nur ein strukturell passendes Substrat gebunden werden kann. Vereinfacht ausgedrückt passt ein bestimmtes Substrat zum entsprechenden Enzym wie ein Schlüssel in das passende Schloss (Schlüssel-Schloss-Prinzip). Die Absenkung der Aktivierungsenergie folgt denselben Prinzipien wie in Abb. 1-3 illustriert. Die

„Hilfestellung“ erfolgt hier durch die räumliche Struktur mit mehreren ideal positionierten Wechselwirkungspunkten besonders effizient.

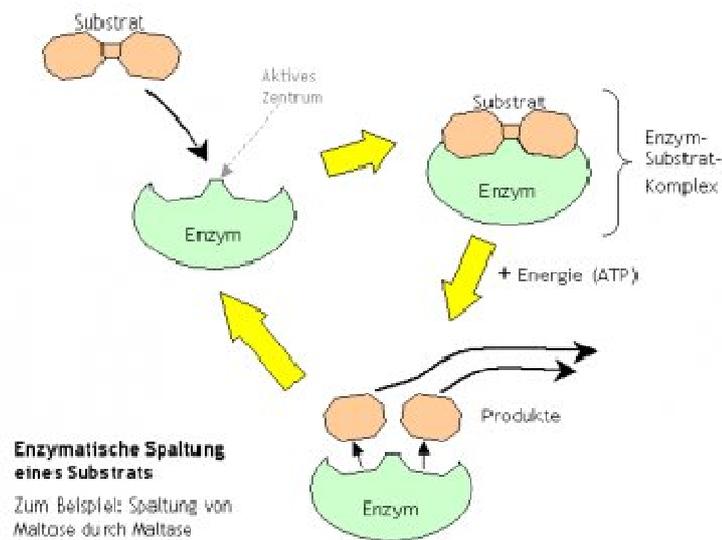


Abb. 1-4: Enzymatische Spaltung eines Substrates unter Bildung des Enzym-Substrat-Komplexes (Schlüssel-Schloss-Prinzip) [aus 2]

Die „Erkennung“ und Bindung des Substrats erfolgt durch nicht-kovalente Wechselwirkungen (Wasserstoffbrücken, elektrostatische Wechselwirkungen, π - π -Wechselwirkungen oder hydrophobe Effekte) zwischen Teilen des Enzyms und des Substrats. Durch das Zusammenspiel dieser räumlich fixierten, nicht kovalenten, also schwachen Wechselwirkungen werden Reaktionspartner durch das Enzym eine günstige Position gebracht.

Die Reaktionsbedingungen wie z.B. Temperatur, Salzkonzentration und pH-Wert der Lösung üben einen Einfluss auf die Geschwindigkeit einer Reaktion aus. Die für Enzympräparate angegebene *Enzymaktivität* ist ein Maß für den mit einer bestimmten Menge der Präparation unter bestimmten Bedingungen erzielbaren Umsatz pro Zeit. Auch enzymatische Reaktionen können in einem begrenzten Fenster durch Temperaturerhöhung (Energiezufuhr) beschleunigt werden. Bei Überschreiten einer optimalen Temperatur kommt es jedoch zu einem steilen Abfallen der Reaktionsgeschwindigkeit infolge der Denaturierung der Enzyme, die mit dem Verlust ihrer Struktur auch ihre Aktivität verlieren. Änderung des pH-Werts der Lösung haben oft dramatische Effekte auf die Enzymaktivität, da die Ladung der Aminosäuren im Enzym und somit die dreidimensionale Struktur beeinflusst wird. Daher gibt es für jedes Enzym ein pH-Optimum. Ähnliches gilt für die Salzkonzentration bzw. die Ionenstärke in der Umgebung.

Eingesetzt werden Enzyme für zahlreiche technische Prozesse:

- Stärkeverarbeitung (Verzuckerung)
- Waschmittel (Flecklösung, besonders für „Kaltwaschmittel“)
- Käseproduktion (Labfällung, Reife)
- Brennerei-Produkte (alkoholische Gärung)

- Brauereiindustrie (alkoholische Gärung)
- Fruchtsaftverarbeitung
(Pektinabbau zur Verbesserung der Filtrierbarkeit)
- Backwarenherstellung
- Lederverarbeitung
- Textilindustrie

2 Katalyse

Die Katalyse ist für den Bereich der Lebensprozesse essentiell, da sie im Stoffwechsel aller Organismen von der Transkription und Replikation der Erbinformation bis zur Verdauung die biochemischen Prozesse steuern und kontrollieren.

Aber auch in der Synthese und Veredelungsindustrie ist sie von großer Bedeutung und ein hochaktuelles Forschungsgebiet. Derzeit wird geschätzt, dass etwa 80 % aller chemischen Erzeugnisse eine katalytische Stufe in ihrer Wertschöpfungskette durchlaufen. Durch selektive und aktive Katalysatoren wird in der Regel der Energiebedarf gesenkt und der Anfall von Nebenprodukten reduziert. Im Falle der abgaskatalytischen Verfahren (z. B. beim PKW) werden toxische Substanzen in weniger gefährliche bzw. unbedenkliche umgesetzt (z.B. Stickoxide in Stickstoff und Sauerstoff).

Die Versuche zur Katalyse sind aus drei Teilen konzipiert. Im ersten Teil werden Wirkprinzip bzw. Eigenschaften eines Katalysators behandelt. Der Vergleich von Biokatalyse und chemischer Katalyse wird am Beispiel der hydrolytischen Stärkespaltung im zweiten Abschnitt thematisiert. Im letzten Teil wird der Einfluss von Temperatur und pH auf die Aktivität dieser beiden Katalysatoren verglichen.

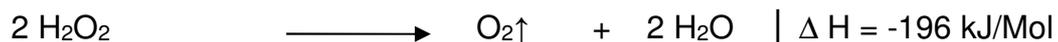
2.1 Versuche zum Katalysatorprinzip/-eigenschaften

Die SchülerInnen sollen in diesem Versuchsteil erkennen,

- dass ein Katalysator die Aktivierungsenergie senkt,
- dass ein Katalysator auf das Reaktionsgeschehen einwirkt, aber unverändert aus ihm hervorgeht.

Versuch 1: Braunstein als Katalysator

Die Zersetzung* von Wasserstoffperoxid in Sauerstoff und Wasser ist eine exotherme Reaktion, d.h. die Energie der Produkte liegt deutlich niedriger als die des Edukts (vergl. Abb. 1-1) und die Differenz wird während der Reaktion als Wärmeenergie frei



*(Disproportionierung, O wechselt von der Oxidationsstufe -1 in 0 und -2)

Das negative Vorzeichen für die Wärmetönung (ΔH , die Enthalpie) der Reaktion sagt, dass Wärme frei wird. Umgekehrt bedeutet ein positives Vorzeichen, dass man die Energie zuführen muss.

Bei Zimmertemperatur ist die Zerfallsgeschwindigkeit von H_2O_2 allerdings ausgesprochen klein, so dass es sowohl in rein als auch in Lösung praktisch stabil ist und

sich erst beim Erwärmen auf höhere Temperaturen – unter Umständen explosionsartig – zersetzt. - Die Reaktion ist gehemmt. Vor ihr liegt ein hoher Berg. Diese große Zerfallshemmung von H_2O_2 beruht hierbei darauf, dass der erste Schritt der H_2O_2 -Disproportionierung in einer energieaufwendigen Molekülspaltung in zwei HO-Radikale besteht.



Letztere setzen sich dann unter Auslösen einer Radikalkettenreaktion [3] weiter mit H_2O_2 um, so dass O_2 und H_2O gebildet werden.



Durch Katalysatoren (z.B. Braunstein, = Mangandioxid) lässt sich die Zersetzungsgeschwindigkeit des Wasserstoffperoxids stark erhöhen, so dass ggf. bei Raumtemperatur stürmische Sauerstoffentwicklung und bei hochkonzentrierten Lösungen wegen der starken – durch die H_2O_2 -Thermolyse bedingten – Temperatursteigerung sogar explosionsartiger Zerfall eintritt. Man nutzt diesen katalytischen Zerfall von H_2O_2 zur Darstellung von Sauerstoff im Labor.



Der als Feststoff vorliegende Katalysator Mangandioxid (Braunstein) wird bei der Reaktion nicht verbraucht (die SchülerInnen können diesen Aspekt anhand der unveränderten Braunsteintablette gut erkennen). Da hier der Katalysator fest ist und das Substrat in Lösung vorliegt, also in verschiedenen Phasen, spricht man von einer heterogenen Katalyse. Der Abgaskatalysator im Auto ist ein weiteres Beispiel für eine heterogene Katalyse (fest/gasförmig).

Damit den SchülerInnen das Prinzip des Katalysators verständlicher wird, soll ein Vergleich aus dem Sportbereich, die Hilfestellung beim Sprung über das Pferd, als grafische Darstellung eingesetzt werden. Hierbei erleichtert die Lehrerin durch Hilfestellung den Pferdsprung und lässt somit die "Reaktion" (= den Sprung) leichter ablaufen. Der Katalysator nimmt wie der Lehrer im Bild nicht an der Reaktion teil (springt selbst nicht) und kann anschließend dem nächsten Molekül – in unserem Bild dem Schüler – über das Hindernis helfen. In der Chemie entspricht dem Pferd die „Aktivierungsenergie“ (s. Abb. 1-5 und die vergleichende Abb. 1-1 in der Einleitung).

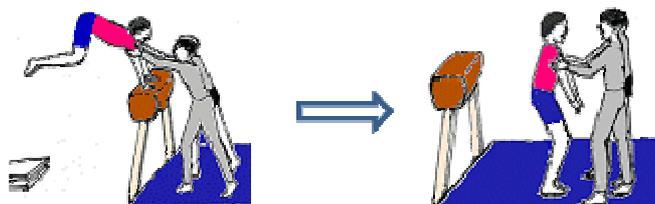


Abb. 1-5: Katalysatorprinzip: Wie die Hilfestellung beim Sprung über das Pferd [Abb. aus 4]

Versuch 1.1 Identifizierung des Gases

Aus dem Aufschäumen beim Zerfall von Wasserstoffperoxid können die SchülerInnen schließen, dass sich ein Gas gebildet haben muss. In diesem Versuch sollen sie das Gas identifizieren und dabei das Prinzip einer Nachweisreaktion kennenlernen.

Sauerstoff unterhält die Verbrennung. Dies ist allgemein bekannt. Mittels der Glimmspanprobe kann der freiwerdende molekulare Sauerstoff anhand dieser Wirkung nachgewiesen werden. Reiner Sauerstoff kann den glimmenden Holzspan wieder entzünden. Er führt zu einer weiß leuchtenden Flamme. In der Luft befindet sich zu wenig Sauerstoff (ca. 21 Vol%), um den glimmenden Holzspan wieder zu entzünden. Auch, wenn der Sauerstoff nicht rein, sondern in Mischung mit Luft vorliegt, kann er anhand seiner im Vergleich zu Atemluft höheren Konzentration erkannt werden. Die Flamme ist dann nicht weiß, sondern nur schwach leuchtend.

2.2: Versuche zur Hydrolyse von Stärke (Einsatz verschiedener Katalysatoren für eine Reaktion)

Am Beispiel der Hydrolyse von Stärke soll demonstriert werden, dass für eine Reaktion verschiedene Katalysatoren eingesetzt werden können. Hier werden der Biokatalysator, das Enzym α -Amylase, und der chemische Katalysator, die Säure, miteinander verglichen.

Stärke ist ein Polysaccharid, das aus Glucose-Bausteinen aufgebaut ist (s. Abb 1-6).

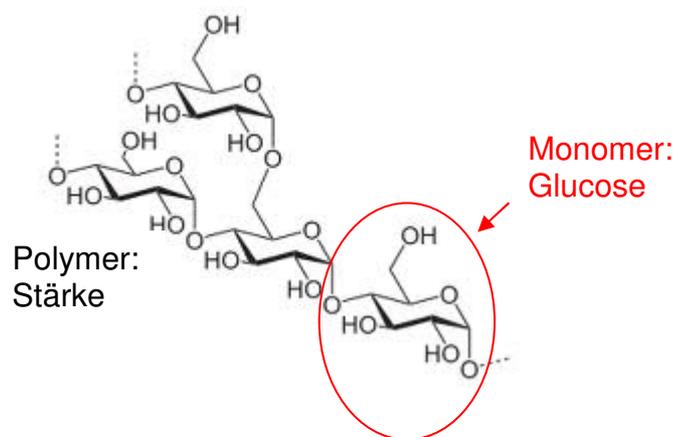


Abb. 1-6: Struktur des Polymers „Stärke“: aufgebaut aus Glucose-Monomeren [5]

Die Biosynthese von Stärke aus Glucose ist eine Kondensation. Sie erfolgt unter Wasserabspaltung und Energieaufwand. Stärke ist ein typischer Energiespeicher der Pflanzen und dient als Nahrungsgrundlage (Kartoffeln, Reis, Getreide). Deshalb sollte sie unter Freisetzung dieser Syntheseenergie und Wasseraufnahme (Hydrolyse) wieder in die Glucose-Moleküle gespalten werden. Durch die hohe Aktivierungsenergie ist diese Reaktion zunächst aber – aus gutem Grunde - gehemmt, so dass Katalysatoren notwendig sind.

Die folgenden beiden Experimente behandeln das Thema Nachweisreaktion. Zwei konkrete Nachweisreaktionen werden durchgeführt, mit deren Hilfe die SchülerInnen feststellen können, ob eine Hydrolyse erfolgreich war oder nicht.

Versuch 2.1 Nachweisreaktionen

Eine Nachweisreaktion ist eine chemische Reaktion, die das Vorhandensein einer bestimmten Substanz (eines Stoffes, einer Verbindung) anzeigt. Erkennbar ist dies beispielsweise durch Farbänderung, Niederschlagsbildung, Gasentwicklung oder Leuchten.

Versuch 2.1.1 Nachweis von Stärke

In Versuch 2.1.1 lernen die SchülerInnen die Nachweisreaktion für Stärke mit Iod-Kaliumiodid-Lösung kennen.

Bei der Iod-Stärke-Reaktion wird Iod (als Polyiod-Iodid-Komplex $n I_2 \cdot I^-$) in den Windungen des spiraligen Stärkemoleküls, genauer des helixförmigen Amylosemoleküls, eingeschlossen. In Gegenwart von Stärke entsteht eine charakteristische Blau-violett-Färbung (bei hoher Konzentration auch blau-schwarz), die den Iod-Stärke-Komplex kennzeichnet.



Versuch 2.1.2 Nachweis von Zucker (Glucose, Maltose)

Im Versuch 2.1.2 lernen die SchülerInnen die Nachweisreaktion für *reduzierende* Zucker, wie z.B. Glucose oder Maltose (, ) kennen. Bei der Fehling-Reaktion *reduzieren* diese die blauen Kupferionen (Cu^{2+} -Ionen) (daher der Name "reduzierende Zucker") zu solchen (Cu^+ -Ionen), die nicht mehr löslich sind und einen orange-roten Niederschlag bilden. D.h. in Gegenwart von Zuckern findet ein Farbumschlag von blau nach orange-rot (Kupfer(I)oxid) statt (s. Abb. 1-7).

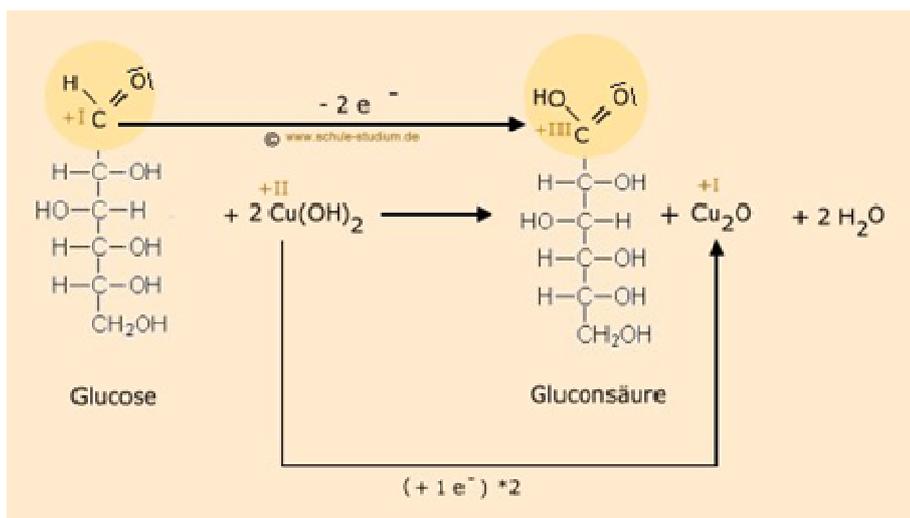
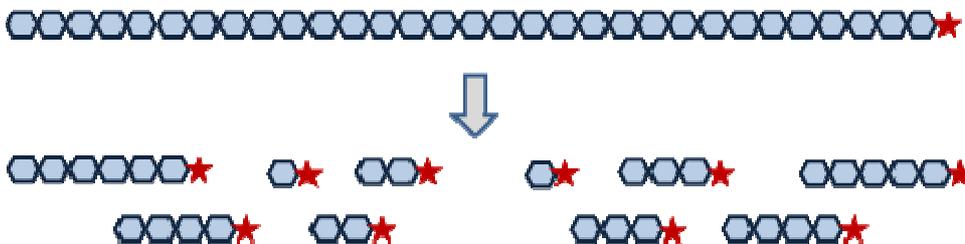


Abb. 1-7: Fehling-Nachweis am Beispiel des reduzierenden Zuckers „Glucose“ [aus 6]

Die entscheidende Gruppe des Zuckers ist dabei die Aldehydgruppe -CHO (★), das „reduzierende Kettenende“ des Zuckers. R ist der Rest des Zuckers (◻). Das Reaktionsmilieu für diese Nachweisreaktion muss schwach alkalisch sein, da nur in alkalischer Lösung die Cu^{2+} -Ionen schwach oxidierend wirken (Reduktions- bzw. Oxidationspotenziale sind pH-abhängig). Gewährleistet wird dies durch die Komponente Fehling B des Nachweisreagenzes, welches 10 g NaOH auf 100 mL dest. Wasser enthält. Damit im alkalischen Milieu nicht $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ausfällt, enthält die Lsg. zusätzlich Na-K-Tartrat (gemischtes Salz der Weinsäure, Seignette-Salz), das Cu^{2+} komplexiert und so in Lösung hält. Die Reaktion verläuft in der Wärme deutlich schneller, weshalb das Reaktionsgemisch im Wasserbad erhitzt wird. Die Reaktion verläuft nicht, wie die obige Gleichung nahe legen könnte, streng stöchiometrisch. Im Alkalischen kommt es daneben zur Tautomerisierung der Glucose (ausgehend von der offenkettigen, freien Aldehydform zu formulieren) zum 1,2-Endiol, das einer oxidativen C-C-Spaltung unterliegt. Dies ist jedoch nur für eine Nutzung der Reaktion zur quantitativen Bestimmung von Zuckern relevant. Den qualitativen Nachweis beeinträchtigt dies nicht.

Versuch 2.2 Versuche zur Hydrolyse von Stärke

Es gibt verschiedene Wege Stärke hydrolytisch abzubauen, so dass kürzere Bruchstücke (Maltooligosaccharide) und schließlich Glucose-Moleküle entstehen. Diese sind in den nachfolgenden drei Versuchen beschrieben. Ob die jeweilige Hydrolyse erfolgreich war, wird mit Hilfe der oben beschriebenen Nachweisreaktionen kontrolliert. Eine erfolgreiche Hydrolyse erkennt man daran, dass der Stärkenachweis (Iod-Stärke-Reaktion, Versuch 2.1.1) schwächer und schließlich negativ und der Zuckernachweis (Fehling-Probe Versuch 2.1.2) positiv ausfällt.



In der Stärke sind Zuckerbausteine (◻ Glucose) zu langen Ketten verknüpft. Bei der Spaltung von Stärke (Hydrolyse) entstehen kürzere Bruchstücke. Die Kettenenden (★) sind mit Fehlings Reagenz nachweisbar. Die Verzweigungen des Amylopektins wurden weggelassen.

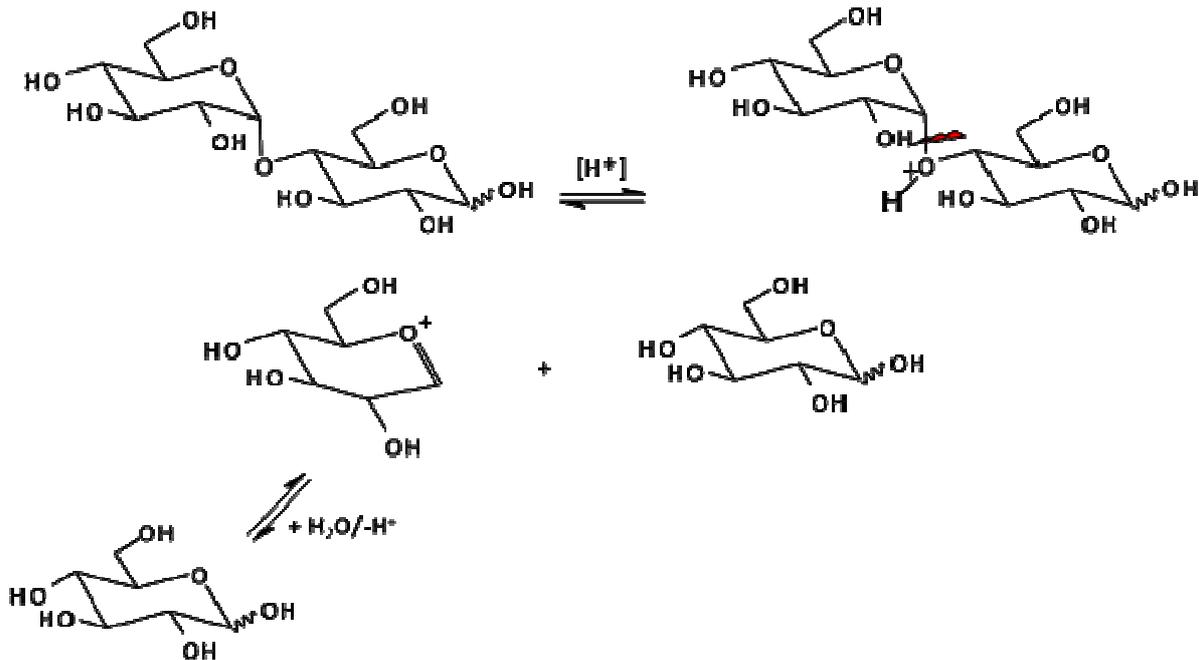
Versuch 2.2.1 Kochen von Stärke in Wasser (ohne Katalysator)

Die Reaktionsgleichung der Hydrolyse von Stärke lautet: Stärke + Wasser \rightarrow Glucose. Es liegt also nahe, zu untersuchen, ob Wasser Stärke – wenn nicht bei Raumtemperatur, dann vielleicht beim Erhitzen – in Glucose spaltet. - Obwohl die Produkte energetisch tiefer liegen als das Edukt Stärke, gelingt die Reaktion jedoch selbst durch Kochen in Wasser nicht, weil die Aktivierungsenergie zu hoch ist. Mit Hilfe des positiven Iod-Stärkenachweises und der negativen Fehling-Probe kann dieses Ergebnis gezeigt werden. Die Schlussfolgerung: wir brauchen einen Katalysator – für die Verdauung wie für die Stärkeverzuckerung im Reagenzglas.

Versuch 2.2.2 Behandeln von Stärke mit wässriger Mineralsäure (H^+ als Katalysator)

Ein chemischer Katalysator für die Hydrolyse der Glucosidbindungen ist Säure. Mit SchülerInnen, die schon etwas über kovalente C-O-Bindungen wissen, kann man dies möglicherweise anhand der Überlegung entwickeln, womit der Sauerstoff, der über freie Elektronenpaare verfügt, wohl am ehesten in Wechselwirkung treten wird: mit einem positiven Ion (H^+).

Die säurekatalysierte Stärkespaltung verläuft gemäß folgender Reaktion:



Durch die Zugabe von katalytisch wirksamer Säure zur Stärkelösung wird die Spaltung der C-O-Bindungen zwischen den Zuckerbausteinen der Stärke energetisch ermöglicht. Die Protonen der Säure lagern sich an das freie Elektronenpaar des Sauerstoffatoms der glucosidischen Bindung an. Daraufhin wird die Bindung so gespalten, dass die positive Ladung durch das Heteroatom des Glucose-Moleküls (dem Sauerstoffatom) stabilisiert wird.

Durch nucleophilen Angriff eines Wassermoleküls an das positiv geladene Kohlenstoffatom und „Entlassen“ des katalytisch wirkenden Protons wird schließlich ein neues reduzierendes Ende gebildet. Mit zunehmender Zahl von hydrolytischen Spaltungen entstehen immer kleinere Bruchstücke und immer mehr reduzierende Zucker (Glucose, Maltose und Maltooligosaccharide). Als Folge wird der Fehling-Nachweis positiv.

Da durch die Hydrolyse die Amylose keine Helix mehr ausbilden kann, können auch keine Iod-Iodid-Moleküle mehr eingelagert werden, wodurch eine Blaufärbung der Lösung irgendwann ausbleibt.

Dass der Katalysator nicht während der Reaktion verbraucht worden ist, kann durch Überprüfung des pH-Wertes festgestellt werden.

Allerdings ist selbst die säurekatalysierte Hydrolyse von Stärke in der Kälte noch immer sehr langsam. Zusätzlich muss die Lösung erhitzt werden.

Versuch 2.2.3 Inkubation von Stärke mit Pankreatin und Speichel (enzymatische Hydrolyse, Enzym als Biokatalysator)

Pankreatin (aus der Bauchspeicheldrüse – hier von der Fa. Merck) und Speichel enthalten Amylasen. Es werden zwei Formen unterschieden – die α -Amylase und die β -Amylase. Die α -Amylase greift das Polysaccharid Stärke innerhalb der Kette an und spaltet die α -1,4-Glucosidbindung der Amylose und des Amylopektins, den beiden Komponenten der Stärke (\rightarrow ein innen angreifendes *endo*-Enzym). Es entstehen verschiedene Maltooligosaccharide (je nach Enzym typische Produktspektren, z.B. bevorzugt aus 3-7 Glucosebausteinen). Die β -Amylase greift das Stärkemolekül hingegen von den Enden her an und spaltet schrittweise Maltosemoleküle ab (von außen angreifendes *exo*-Enzym).

Die Amylasen sind Hydrolasen (ein Enzym, das hydrolytisch spaltet) und gehören zu den wichtigsten Verdauungsenzymen. Sie sind im tierischen und pflanzlichen Organismus weit verbreitet. α -Amylasen kommen vorwiegend im Mundspeichel und im Verdauungssaft der Bauchspeicheldrüse (Pankreas) vor. β -Amylasen findet man hauptsächlich in Pflanzen wie z.B. in keimenden Samen und Kartoffeln [7].

Anstatt durch Säureprotonen wird die Glucosidbindung im aktiven Zentrum der Amylase durch Wechselwirkung mit einer Aminosäure des Enzymproteins aktiviert. Eine andere in geeigneter Position übernimmt bei Spaltung den Zuckerrest, der dann unter Ablösung vom Enzym mit einem Wassermolekül zum Maltooligosaccharid reagiert (\rightarrow viele kleine Schritte und „Hilfestellungen“ bei der Orientierung, s.o.)

Die SchülerInnen lernen anhand dieses Versuches eine andere Gruppe an Katalysatoren kennen – die Biokatalysatoren oder Enzyme –, die eine zentrale Bedeutung für Vorgänge in lebenden Systemen spielen. Mit Hilfe der verschwindenden Blaufärbung der Iod-Kaliumiodid-Lösung und der positiven Fehling-Probe kann auch hier die erfolgreiche Hydrolyse gezeigt werden. Obwohl das Produktspektrum nicht identisch mit der Säurehydrolyse ist – α -Amylasen bilden bevorzugt bestimmte Bruchstücke, während der säurekatalysierte Abbau ein statistisches Gemisch liefert – kann man diese Nachweisreaktionen hier in gleicher Weise einsetzen. (Eine dünnenschichtchromatographische Trennung der Produkte würde jedoch den Unterschied zeigen).

Im Gegensatz zur Säurekatalyse ist die enzymatische Reaktion schon bei Raumtemperatur erfolgreich. Die SchülerInnen sehen, dass der Biokatalysator in diesem Fall unter deutlich mildereren Bedingungen arbeitet als der chemische.

2.3 Welche Rolle spielen die Reaktionsbedingungen?

In diesem Versuchsabschnitt wird der Temperatur- und pH-Einfluss auf die unterschiedlichen Katalysatoren (Salzsäure, Pankreatin-Amylase, Speichel-Amylase), die bei der Stärkehydrolyse eingesetzt werden, untersucht.

Die SchülerInnen sollten nach diesen Versuchen die Parallele zu den Bedingungen, die im Körper herrschen, ziehen. Es ist natürlich sinnvoll, dass die Enzyme an diese Bedingungen angepasst sind. Die Empfindlichkeit der Enzyme gegen Temperatur und pH, die

in den Versuchen zu beobachten ist, kann in Verbindung mit dem den SchülerInnen vielleicht bekannten Verhalten von Eiweiß beim Erhitzen oder beim Zusatz von Säure (Denaturierung, Fällung) gebracht werden. Wenn der Schraubstock (das Enzym), in den das Werkstück (das Substrat) eingespannt ist, zerstört ist, dann funktioniert das Ganze nicht mehr.

Versuch 3.1 Einfluss der Temperatur auf die saure Hydrolyse

In Versuch 2.2.2 wurde die säurekatalytische Stärkehydrolyse bei 90 °C erfolgreich durchgeführt. Da die enzymatische Stärkehydrolyse in Versuch 2.2.3 allerdings schon bei Raumtemperatur abläuft, soll im vorliegenden Versuch der Temperatureinfluss auf die säurekatalysierte Reaktion betrachtet werden. Hierzu wurden Säurekatalysen bei 0 °C, 20 °C (Raumtemperatur), 40 °C und ~90 °C untersucht. Ein erfolgreicher Stärkeabbau konnte in der vorgegebenen Zeit aber nur bei 90 °C beobachtet werden.

Bei der Durchführung der Versuche lernen die SchülerInnen bei der Untersuchung eines Einflusses auf eine bestimmte Reaktion, nur einen Parameter (z. B. Temperatur) zu variieren, alle anderen Bedingungen aber konstant zu halten, damit am Ende aussagekräftige Rückschlüsse gezogen werden können. Die Versuche 3.2.1 und 3.2.2 beschreiben eine ähnliche Vorgehensweise.

Versuche 3.2 Enzymatische Hydrolyse

In den folgenden zwei Versuchen wird die enzymatische Hydrolyse näher betrachtet. Enzyme arbeiten nicht unabhängig von ihrer Umgebung. Daraus ergibt sich für jedes Enzym eine Milieu-Spezifität mit einem Optimum hinsichtlich pH-Wert und Temperatur.

Versuch 3.2.1 Einfluss der Temperatur auf die Enzymaktivität

Aufgrund der Tatsache, dass die säurekatalytische Stärkehydrolyse erst bei einer Temperatur von 90 °C, soll nun auch im vorliegenden Versuch der Temperatureinfluss bei der enzymatischen Hydrolyse näher untersucht werden. Es wurden enzymatische Hydrolysen bei 0 °C, 20 °C (Raumtemperatur), 40 °C und ~90 °C durchgeführt. Das Temperaturoptimum der Speichel- bzw. Pankreatin-Amylase ist erwartungsgemäß die Körpertemperatur. Bei ~90 °C hingegen denaturiert die Proteinstruktur der Amylase und wird so irreversibel geschädigt. Deshalb fällt die Fehling-Probe nach Behandlung bei 90 °C negativ aus. Bei allen anderen Temperaturen ist eine Stärkespaltung durch die Enzyme möglich, wobei allerdings die Umsetzung bei 0 °C und 20 °C langsamer erfolgt als bei 40 °C.

Versuch 3.2.2 Einfluss des pH-Wertes auf die Enzymaktivität

Amylasen arbeiten wie alle Enzyme nur in einem bestimmten pH-Bereich. Amylasen des Pankreatins bzw. des Speichels weisen die höchste Aktivität eher im neutralen bis schwach alkalischen Bereich auf. Im stark sauren Milieu denaturieren sie.

Die SchülerInnen behandeln die Stärke bei den pH-Werten 1-2, 5, 9 und 11-12 mit den Amylasen. Ein Stärkeabbau (positive Fehling-Probe) ist nur bei einem pH-Wert von 5 zu beobachten. Alle anderen pH-Werte liegen außerhalb des Wirkungsbereiches der Amylase.

3 Schlussbemerkung zu den Versuchen der Katalyse

Die SchülerInnen sollen auf Grundlage der vorgestellten Versuche zum Thema Katalyse zu der Erkenntnis gelangen können, dass Katalysatoren Stoffe sind, die Reaktionen beschleunigen, die ohne sie nur sehr langsam oder gar nicht ablaufen würden. Des Weiteren liegen diese Stoffe nach Beendigung einer Reaktion wieder in ihrer ursprünglichen Form vor, d. h. sie werden während einer Reaktion nicht verbraucht. Wie bei Werkzeugen gibt es allerdings auch bei Enzymen „Verschleißerscheinungen“ oder „Gebrauchsspuren“, so dass ihre Aktivität insbesondere außerhalb ihrer natürlichen Umgebung nachlässt.

Im Rahmen dieser Themenreihe wäre zusätzlich eine Enzymimmobilisierung, z. B. durch Verkapselung mit Alginat denkbar (s. Versuche zur Wärmedämmung), um die Amylasen in heterogener Reaktion einzusetzen und so von der Reaktionslösung abtrennbar zu machen. So könnte gezeigt werden, dass der Katalysator nicht verbraucht worden ist, sondern erneut eingesetzt werden kann. Im Laufe der Versuche lernen die SchülerInnen am Beispiel der Hydrolyse von Stärke einen chemischen und einen Biokatalysator kennen, die dieselbe Reaktion beschleunigen. Ein Vergleich der Reaktionsbedingungen beider Gruppen legt die Besonderheiten der Enzymwirkung (Enzyme = Biokatalysatoren) dar. Sie unterscheiden sich im Wesentlichen von anderen Katalysatoren durch ihre Substratspezifität. D. h. Enzyme sind in der Regel so spezialisiert, dass sie nur auf ein bestimmtes Substrat wirken (Schlüssel-Schloss-Prinzip), während ein ähnliches Molekül, z. B. ein Stereoisomer, keine Wirkung erfährt. Dies wäre durch ein Vergleichsexperiment mit einem anderen Polysaccharid, z. B. Cellulose (im Gegensatz zur Stärke β -1,4-verknüpfte Glucose) oder Dextran (α -1,6-Glucan) zu zeigen. Zudem sind Enzyme besonders sensibel gegen Temperatur- und pH-Änderungen, was in der Struktur der Stoffe begründet ist. Da Enzyme Proteine sind, benötigen sie für ihre Wirkungsweisen spezielle pH-Optima und werden bei höheren Temperaturen ($> 40 - 45 \text{ }^\circ\text{C}$) denaturiert. Sie sind an ihren natürlichen Wirkort angepasst.

Es sollte auch deutlich gemacht werden, dass diese (Energie)-Barrieren keine eigentlich überflüssigen „Schikanen“ der Natur sind, sondern dass nur so Stoffe vor dem spontanen „Hinunterrollen“ in den energetisch tiefer liegenden Zustand bewahrt werden können, wie ein Fahrzeug, das am Hang steht, durch eine Bremsklotz. Ohne solche Barrieren wäre Energiespeicherung in Stoffen, wäre Leben nicht möglich. Aktivierungsbarrieren sind also ein sehr „schlaues“ Konzept – und die Katalyse ist es auch.

Zum Schluss sollen die SchülerInnen aufgrund der neuen Erkenntnisse über Katalysatoren, die sie in dieser Versuchsreihe gewonnen haben, die große Bedeutung von Katalysatoren für die Umwelt erkennen. Da in katalytischen Prozessen Synthesen gezielt gelenkt werden können, lässt sich somit die Menge an Abfällen reduzieren. Die Senkung des Energiebedarfs entlastet Ressourcen und Umwelt. Nachteil ist die in den Versuchen demonstrierte Empfindlichkeit von Enzymen, die eingeschränkte Lösungsmittelverträglichkeit und häufig auch der Bedarf an aktivierten Substratvorstufen oder aber Cofaktoren, was nicht immer leicht realisierbar ist.

4 Quellenverzeichnis

- [1] <http://daten.didaktikchemie.uni-bayreuth.de/umat/ostwald/ostwald.htm>
- [2] <http://www.schulstoff.net/enzyme~funktionen~eigenschaften~katalyse-56.htm>
- [3] http://www.chids.de/dachs/expvortrag/566Katalyse_Berns_Scan.pdf
- [4] <http://www.sportunterricht.de/turnen/bjspiele/sprunggraetsche1.html>
- [5] <http://de.wikipedia.org/wiki/Kohlenhydrate>
- [6] <http://www.schule-studium.de/Chemie/Chemieunterricht/Aldehydnachweis-Redoxreaktion.html?frameset>
- [7] <http://www.mallig.eduvinet.de/bio/enzym/Vtembab1.htm>