

Lehrmeinung widerlegt: Kohlensäure überraschend stabil

Ralf Ludwig* und Andreas Kornath*

Jedes Chemiebuch lehrt uns, dass Kohlensäure kinetisch instabil ist. Entsprechend heißt es in der unlängst erschienenen Encyclopädie der anorganischen Chemie:^[1] „Reine Kohlensäure, H_2CO_3 , kann wegen ihrer sofortigen Dehydratation zu Kohlendioxid, CO_2 , nicht isoliert werden.“ Obwohl niemand an die Existenz reiner Kohlensäure glauben wollte, gelang es Chemikern in den vergangenen Jahren ihre Stabilität nachzuweisen. Sie synthetisierten Kohlensäure bei tiefen Temperaturen durch hochenergetische Anregung von Eismischungen aus Kohlendioxid und Wasser,^[2, 3] durch Protonenanregung in festem CO_2 ^[4] und durch Protonierung von Bicarbonaten.^[5, 6] Die erhaltene Kohlensäure konnte IR-spektroskopisch und massenspektrometrisch charakterisiert werden. Kürzlich erläuterten Liedl und Mitarbeiter^[7] in einer schönen theoretischen Arbeit, warum Kohlensäure im freien Zustand existieren kann und warum Chemiker solange geglaubt und gelehrt haben, dass diese Verbindung instabil sei.

Kohlensäure ist von besonderer Bedeutung für carbonathaltige Systeme in der Biologie und der Geochemie. Das zwischen Kohlensäure und Kohlendioxid bestehende Gleichgewicht wurde aufgrund seiner Bedeutung sorgfältig studiert. Obwohl die Carbonate wegen der Gleichgewichtsreaktion [Gl. (1)] zu den Mineralien mit den größten natürlichen Vorkommen gehören, ist es schwierig reine Kohlensäure spektroskopisch nachzuweisen.



Es ist wohl bekannt, dass Kohlensäure in wässriger Lösung von CO_2 nur zu 0.003 % vorliegt. Die Dissoziationskonstante der Kohlensäure ist groß im Vergleich zu der anderer Hydrate. Erklärt wurde dies mit der großen Stabilität der nichthydratisierten Spezies CO_2 . Eine Aktivierungsenergie von 15.5 kcal mol⁻¹^[8] für die Dissoziationsreaktion von Kohlensäure zu Wasser und Kohlendioxid legte dennoch die Möglichkeit nahe, Kohlensäure in ihrer ungebundenen Form nachweisen zu können.

Folgerichtig postulierten zwei Arbeiten die Kohlensäure als Etherkomplex, ohne dass ein spektroskopischer Nachweis geliefert werden konnte.

[*] Dr. R. Ludwig
Physikalische Chemie
Fachbereich Chemie der Universität Dortmund
Otto-Hahn-Straße 6, 44221 Dortmund (Deutschland)
Fax: (+49) 231-755-3937
E-mail: ludwig@pc2a.chemie.uni-dortmund.de

Dr. A. Kornath
Anorganische Chemie
Fachbereich Chemie der Universität Dortmund
Otto-Hahn-Straße 6, 44221 Dortmund (Deutschland)
Fax: (+49) 231-755-3797
E-mail: kornath@citrin.chemie.uni-dortmund.de

Die Isolierung eines solchen Etherkomplexes gelang durch Hinzugabe von wasserfreier, in Diethylether gelöster Salzsäure zu einer Suspension von Natriumbicarbonat in Diethylether bei 243 K.^[9] Wird die Lösung auf 195 K abgekühlt, kristallisiert ein weißes Etherat aus. In einem ähnlichen Verfahren setzten Gattow und Gerwath^[10] Dimethylether und Natriumcarbonat bei 238 K ein, um den Dimethyletherkomplex der Kohlensäure herzustellen. Sie erhielten einen Feststoff, der sich oberhalb von 278 K heftig in Wasser, Kohlendioxid und Dimethylether zersetzte. Die Autoren konnten jedoch keine NMR- und IR-Spektren vorweisen.

Sehr lange Zeit konnte die Kohlensäure spektroskopisch nicht nachgewiesen werden. Man schloss ihre Bildung nur aus kinetischen Daten. Zum ersten Mal wiesen Schwarz et al.^[11] die Existenz der Kohlensäure als stabile Spezies nach. Die thermische Zersetzung von NH_4HCO_3 lieferte Kohlensäure in der Gasphase, die mit Hilfe der Neutralisations-Reionisations-Massenspektroskopie (NR-MS) dedektiert wurde. Olah et al.^[12] fanden Hinweise auf Kohlensäure durch den Vergleich von berechneten ¹³C-NMR-Verschiebungen und mit denen aus experimentellen NMR-Spektren in supersaurer Umgebung. Darin liegen Kohlensäure und ihre protonierte Spezies im Gleichgewicht [Gl. (2)] vor.



Erst kürzlich wurde die protonierte Kohlensäure in Anwesenheit von Supersäuren (HF/AsF_6 , HF/SbF_6) aus Kohlensäurebis(trimethylsilyl)ester hergestellt.^[13] Die Salze konnten mit Hilfe der Schwingungsspektroskopie und Röntgenstrukturanalyse charakterisiert werden. Offensichtlich entsteht die protonierte Kohlensäure unter diesen Bedingungen sofort nach Abspaltung des Silyesters.

Die IR-spektroskopische und massenspektrometrische Untersuchungen durch Moore und Khanna^[2] nach der Anregung von Wasser/Kohlendioxid Eismischungen bei 20 K ließen eindeutig auf die Bildung von Kohlensäure schließen. Erwärmen der Probe auf 210 K lieferte einen im Wesentlichen aus wasserstoffbrückengebundener Kohlensäure bestehenden Film. Hage et al.^[6] synthetisierten Kohlensäure nach einer anderen Methode. Sie erhielten Kohlensäure durch Protonierung von Bicarbonaten und charakterisierten sie in glasartigen Methanolfilmen bei tiefen Temperaturen (150 K) durch IR-Spektroskopie. Die Autoren konnten zeigen, dass ihr Polymorph der Kohlensäure dem von Moore und Khanna^[2] durch Protonierung erhaltenen entsprach. Zu guter Letzt sublimierten Hage et al.^[6] feste Kohlensäure und kondensieren sie wieder, ohne dass die Kohlensäure in Kohlendioxid und Wasser zerfiel. Diese Untersuchung erbrachte den Nachweis von stabiler Kohlensäure in der Gasphase. Die abgeschätzten Dampfdrücke ließen sich mit einer Gleichgewichtsmischung aus Monomeren und Dimeren in Einklang bringen, ähnlich der von Ameisensäure (Abbildung 1).

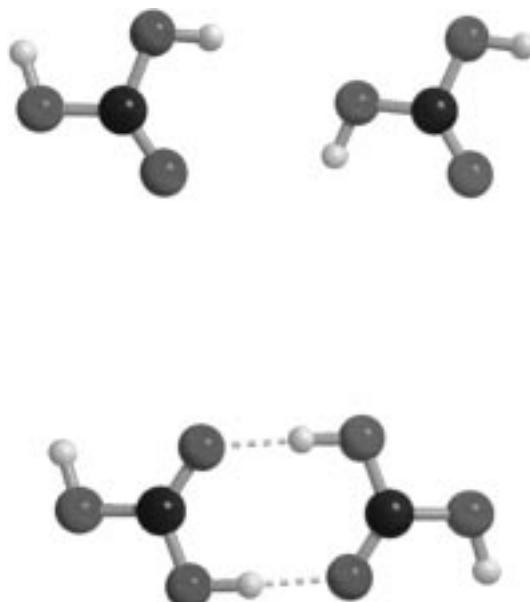


Abbildung 1. Monomere und Dimer der Kohlensäure aus quantenmechanischen Rechnungen. Experimentelle Untersuchungen^[5] legen für die Gasphase eine Mischung aus Monomeren und Dimeren nahe, wie sie auch für die Ameisensäure gefunden wird.

Bis hierher konnte gezeigt werden, dass die Synthese von Kohlensäure gelingt und die Verbindung im Festkörper und in der Gasphase stabil ist. Dennoch bleiben Fragen: Warum ist die Kohlensäure überraschenderweise stabil? Und warum zerfällt sie so schnell bei Zugabe von Wasser?

Eine befriedigende Antwort geben uns nun Liedl und Mitarbeiter,^[7] die den Einfluss von Wasser auf die Zerfalls geschwindigkeiten der Kohlensäure untersuchten. Im Rahmen der Theorie des Übergangszustandes berechneten sie akkurate Zerfallsgeschwindigkeiten. Diese Methode erlaubt die Berechnung von Energiedifferenzen zwischen Reaktanten, Übergangszuständen und Produkten, eine mehrdimensionale Beschreibung der Reaktionswege und die Berücksichtigung von Quanteneffekten wie den Tunnelprozess oder die Nullpunktsschwingung. Dass diese Methode chemisch vernünftige Ergebnisse liefert wurde durch Benchmarkrechnungen zur zweifachen Protonenaustauschreaktion im Dimer der Carbonsäure gezeigt. Bereits die berechneten Reaktionsbarrieren für den Zerfall isolierter Kohlensäure weist auf deren Stabilität hin. Werden nun sukzessive ein und zwei Wassermoleküle hinzugefügt, dann fallen die Reaktionsbarrieren von 44 kcal mol^{-1} für reine Kohlensäure auf 27 bzw. 24 kcal mol^{-1} . Die berechneten Halbwertszeiten sind noch überzeugender.

Eine Halbwertszeit von 65.7 Millionen Tagen zeigt, dass Kohlensäure bei Raumtemperatur (300 K) stabil ist. Selbst bei 400 K beträgt die Halbwertszeit noch acht Tage. Dieses Verhalten ändert sich schlagartig in wässriger Lösung. Durch Addition von Wasser zerfällt die Kohlensäure sehr schnell. Die Halbwertszeit der Reinkomponente von 65.7 Millionen Tagen fällt, katalysiert durch ein oder zwei Wassermoleküle, auf zehn Stunden bzw. auf zwei Minuten (Abbildung 2). Zwei Wassermoleküle verkürzen also die Halbwertszeit der Kohlensäure um den Faktor 50 Milliarden.

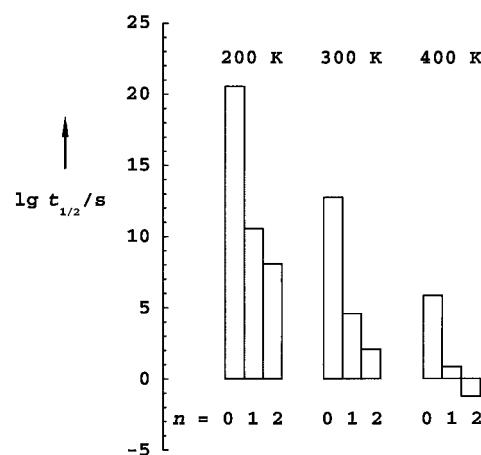


Abbildung 2. Halbwertszeiten der Kohlensäure im Bild der Theorie des Übergangszustandes ohne Wasser ($n=0$) und in Gegenwart eines ($n=1$) und zweier ($n=2$) Wassermoleküle für drei Temperaturen (die Daten wurden aus Lit. [7] entnommen). Beträgt bei 300 K die Halbwertszeit der reinen Kohlensäure noch 65.7 Millionen Tage, so sinkt sie in Gegenwart von ein oder zwei Wassermolekülen auf 10 h bzw. 2 min.

Dies ist nach Meinung der Autoren der Grund dafür, dass die meisten Chemiker bisher an die geringe Stabilität der Kohlensäure geglaubt haben. Wenn Chemiker über Kohlensäure sprachen, meinten sie nie H_2CO_3 , sondern immer in Wasser gelöstes Kohlendioxid. Unter Standardbedingungen können etwa 1.6 g Kohlendioxid in einem Liter Wasser gelöst werden. Dabei sind 99.8 % des Kohlendioxids schwach hydratisiert und nur 0.2 % bilden Kohlensäure. Wegen des Gleichgewichts $\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-$ zeigt diese Lösung saures Verhalten.

Die Berechnungen von Liedl und Mitarbeitern zeigen sehr schön, dass reine Kohlensäure eine überraschende kinetische Stabilität aufweist, während sie in wässriger Lösung sehr schnell zerfällt. Die berechneten Halbwertszeiten konnten frühere experimentelle Befunde stützen. Sie bestätigen nämlich die kinetische Stabilität der kristallinen und amorphen Kohlensäure in einer Eismatrix und die gemessene Zerfalls geschwindigkeit von $18 \pm 7 \text{ s}^{-1}$, die nur 3000-mal größer ist als der berechnete Wert.

Warum ist das Wissen über die Stabilität der Kohlensäure so wichtig? Kohlensäure, das kurzlebige Intermediat in der $\text{CO}_2-\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ -Protonentransferreaktion, ist eine Schlüsselverbindung in biologischen und geochemischen Carbo natsystemen.

Wir haben gesehen, dass die Hydratation von Kohlendioxid eine langsame Reaktion ist, zu langsam für physiologische Prozesse. Im Blut wird deshalb die Gleichgewichtsreaktion von CO_2 und H_2O zu H_2CO_3 durch das Enzym Carboanhydrase^[14] katalysiert. Ohne die katalysierte Reaktion würde CO_2 zwischen Blut und Gewebe oder Blut und Lungen mit physiologisch unzureichenden Geschwindigkeiten ausgetauscht. Die Aktivität der Carboanhydrase ist bemerkenswert. Ein Molekül dieses Enzyms katalysiert die Hydratation von 36 Millionen CO_2 -Molekülen pro Minute.

Die Bedeutung von fester und gasförmiger H_2CO_3 für polare stratosphärische Wolken der oberen Atmosphäre, den Planeten Mars, Kometen, interstellare Ei partikel und Körper extrasolarer Systeme liegt auf der Hand.^[5] Beispielsweise

legt ein Vergleich von im Labor aufgenommenen IR-Spektren von H_2CO_3 mit Aufnahmen vom Mars die Existenz von Kohlensäure auf der Oberfläche und/oder in der Atmosphäre des roten Planeten nahe.^[15] Erst verlässlichere astronomische Aufnahmen aus Raummissionen können den endgültigen Beweis für die Existenz von Kohlensäure auf dem Mars liefern. Für das Verständnis der Organischen und der Anorganischen Chemie auf diesem Planeten wäre diese Erkenntnisse von großer Bedeutung auf ihre bisher vielleicht unterschätzte Stabilität hin untersucht werden.

[1] R. Bruce King in *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*, Vol. 2 (Hrsg.: R. B. King), Wiley, Chichester, 1994.

[2] M. H. Moore, R. K. Khanna, *Spectrochim. Acta Part A* **1991**, 47, 255–262.

[3] N. DelloRusso, R. K. Khanna, M. H. Moore, *Geophys. Res.* **1993**, 98, 5505–5510.

- [4] J. R. Brucato, M. E. Palumo, G. Strazzulla, *Icarus* **1997**, 125, 135–144.
- [5] W. Hage, K. R. Liedl, A. Hallbrucker, E. Mayer, *Science* **1998**, 279, 1332–1335.
- [6] W. Hage, A. Hallbrucker, E. Mayer, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 8427–8431.
- [7] T. Loerting, C. Tautermann, R. T. Kroemer, I. Kohl, A. Hallbrucker, E. Mayer, K. Liedl, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 919–922; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 891–894.
- [8] M. T. Nguyen, T.-K. Ha, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 599–602.
- [9] A. G. Galinos, A. A. Carotti, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, 83, 752.
- [10] G. Gattow, U. Gerwath, *Angew. Chem.* **1965**, 77, 132–133; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1965**, 4, 149–150.
- [11] J. K. Terlouw, C. B. Lebrilla, H. Schwarz, *Angew. Chem.* **1987**, 99, 352–353; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, 26, 354–355.
- [12] G. Rasul, V. P. Reddy, L. Z. Zdunek, G. K. S. Prakash, G. J. Olah, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 2236–2238.
- [13] R. Minkwitz, S. Schneider, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 749–751; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 714–715.
- [14] D. N. Silverman, L. Lindskog, *Acc. Chem. Res.* **1988**, 21, 30–36.
- [15] G. Strazzulla, J. R. Brucato, G. Cimino, M. E. Palumbo, *Planet. Space Sci.* **1999**, 44, 1447–1450.