



Tagungsband

Wissenschaftsenquete des Landes Tirol
26. März 2012



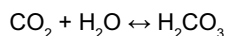
Kohlensäure - es gibt sie doch

Abstract – Vor rund 20 Jahren wurde Kohlensäure (H_2CO_3) in fester Form erstmals isoliert und spektroskopisch analysiert. Dies war ein Meilenstein in der Chemie, der die Behauptungen vieler Chemielehrbücher revidierte. Früher ging man nämlich davon aus, dass H_2CO_3 nur ein metastabiles Zwischenprodukt der Reaktion zwischen Wasser (H_2O) und Kohlendioxid (CO_2) ist, und dadurch nicht isolierbar ist. Wir zeigen nun erstmals IR spektroskopische Untersuchungen des gasförmigen Aggregatzustandes von H_2CO_3 . Auch hier war die Meinung weit verbreitet, dass H_2CO_3 in der gasförmigen Phase nicht existieren kann und sofort in H_2O und CO_2 zerfällt. Wir zeigen aber, dass man H_2CO_3 in den gasförmigen Zustand bringen, und die Moleküle dann wieder auf einer kalten Oberfläche abscheiden kann. Durch die spektroskopische Charakterisierung der einzelnen Moleküle in der Gasphase und des Festkörpers konnten wir wertvolle Labordaten erhalten, um dem letzten Geheimnis der Kohlensäure, der Kristallstruktur, ein wenig näher zu kommen.

Keywords – Kohlensäure, Spektroskopie, Matrixisolation

Einleitung

Kohlensäure (H_2CO_3) ist ein Begriff, den jeder schon einmal gehört hat, und mit dem so genannten „Sprudel“ in Mineralwasser, Säften und Bier identifiziert. In Wahrheit ist „Sprudel“ gelöstes CO_2 und nur 0,1 % des CO_2 reagiert mit H_2O zu H_2CO_3 (Gleichung 1).



Gleichung 1

H_2CO_3 ist nämlich unter normalen Bedingungen, wie sie hier auf der Erde herrschen, nicht stabil, sondern zersetzt sich schnell in H_2O und CO_2 . In den 90igern ist es unserer Arbeitsgruppe und Forschern der NASA erstmals gelungen feste H_2CO_3 herzustellen und spektroskopisch zu charakterisieren.[1-2] Unter extremen Bedingungen, bei Temperaturen zwischen 77 K und 230 K sowie im Vakuum, kurz gesagt unter Bedingungen wie sie im Weltall herrschen, lässt sich feste H_2CO_3 herstellen und auch lagern.

Warum aber interessiert dieses kleine Molekül die Wissenschaft so sehr? Obwohl H_2CO_3 unter den Bedingungen, die auf der Erde herrschen, nicht existiert; ist sie indirekt an vielen Prozessen auf dem Planeten beteiligt. In biologischen Systemen ist sie verantwortlich für den CO_2 -Austausch zwischen Blut und Gewebe, und sie regelt den Säure-Base-Haushalt des Blutes.

Aufgrund der steigenden CO_2 -Mengen in unserer Atmosphäre spielt H_2CO_3 eine wichtige Rolle in der Ozeanologie. CO_2 ist leicht löslich in H_2O und mit steigendem CO_2 -Gehalt in der Atmosphäre steigt auch die Menge an gelöstem CO_2 in den Meeren. Ein kleiner Teil des gelösten CO_2 reagiert mit H_2O und bildet H_2CO_3 . Dies führt

J. Bernard,
C. Mitterdorfer,
K. Winkel,
M. Bauer,
T. Loerting

Institut für Physikalische Chemie,
Universität Innsbruck, Österreich

thomas.loerting@uibk.ac.at

dazu, dass die Ozeane versauern, der pH-Wert der Meere sinkt. Die Versauerung der Ozeane birgt negative Folgen für Korallen. Korallenriffe bestehen aus Kalziumcarbonat, eine Verbindung die nicht wasserlöslich ist. Sinkt der pH-Wert der Meere, so wandelt sich das Kalziumcarbonat in das leichter lösliche Kalziumhydrogencarbonat um. Die Folge ist die Zerstörung des Korallenriffs, welches für viele Organismen lebenswichtig ist. Auch die Panzer von Schalen- und Krustentieren lösen sich mit sinkendem pH-Wert auf, sodass diese nicht mehr existenzfähig sind.

In astrophysikalischer Umgebung hingegen geht man davon aus, dass sich H_2CO_3 durch hochenergetische Bestrahlung von CO_2 und H_2O -Eis bildet, z.B. auf den Polkappen vom Mars oder im Schweif von Kometen, wie Hale-Bopp. Je nach Temperatur kann die H_2CO_3 im Vakuum entweder als feste oder als gasförmige H_2CO_3 im extraterrestrischen Raum existieren.

Methoden

Mit Hilfe von kryotechnischen Verfahren lässt sich H_2CO_3 im Labor als Festkörper herstellen. Abbildung 1 zeigt die unterschiedlichen Methoden feste H_2CO_3 zu synthetisieren. Feste H_2CO_3 erhält man durch (2) Säure-Base Reaktion zwischen Hydrogencarbonat (HCO_3^-) oder Carbonat (CO_3^{2-}) mit Halogenwasserstoffsäuren (HX, X=Cl, Br) bei tiefen Temperaturen[1], (1) Protonenbestrahlung oder UV-Photolyse einer 1:1 Mischung aus $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ -Eis,[2-4] (3) Protonenbestrahlung von festem CO_2 ,[3, 5] sowie durch (4) Reaktion von Hydroxid Radikalen ($\text{OH}\cdot$) mit Kohlenmonoxid (CO).[6]

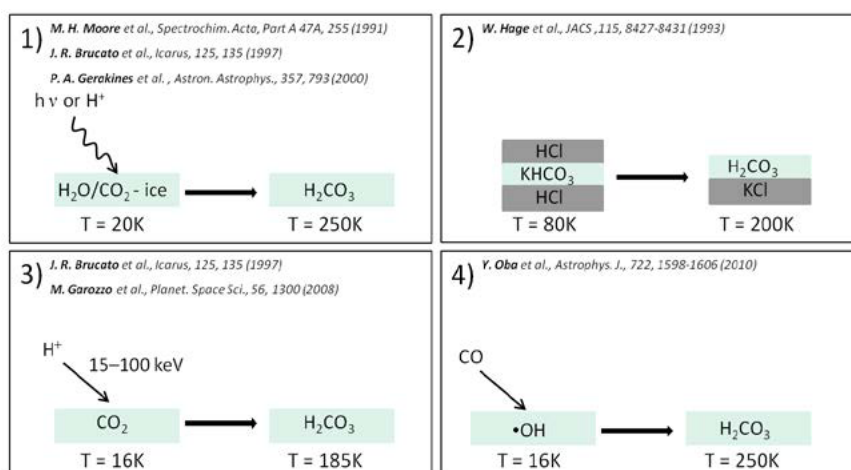


Abb. 1: Schematische Darstellung der verschiedenen Herstellungsmethoden von festem H_2CO_3 . Methode 2) wird in unserer Arbeitsgruppe verwendet.

Zur spektroskopischen Untersuchung der einzelnen Kohlensäuremoleküle aus der Gasphase wurde die Technik der Matrixisolation eingesetzt. Die Matrixisolation ist eine Methode, die es erlaubt spektroskopische Untersuchungen von metastabilen Verbindungen durchzuführen. Das Prinzip der Matrixisolation ist sehr einfach: die zu

charakterisierenden Moleküle werden mit Hilfe eines inerten Gases (Matrix) aus der Gasphase auf einer kalten Oberfläche abgeschieden.[7] Je nach dem Mengenverhältnis zwischen inertem Gas und der einzufangenden Verbindung, bekommt man eine unterschiedliche Verteilung der Moleküle in der Matrix. Bei hoher Verdünnung liegen die einzelnen Moleküle räumlich getrennt voneinander vor. Das Ganze kann man sich wie einen Rosinenkuchen vorstellen, wobei die Rosinen die Kohlensäuremoleküle und der Teig das inerte Gas (die Matrix) darstellen. Durch die räumliche Trennung kann man spektroskopische Untersuchungen der einzelnen Moleküle durchführen und sie exakt charakterisieren.

Für die Charakterisierung der einzelnen H_2CO_3 Moleküle, haben wir Kohlensäuredampf oberhalb von 210 K erzeugt und die einzelnen Moleküle in einer Matrix bei 6 K gefangen. Mit Hilfe dieser Methode ist es uns gelungen, die H_2CO_3 Moleküle in der Gasphase spektroskopisch exakt zu charakterisieren. Die Analyse ergab, dass Kohlensäuredampf aus mindestens drei Spezies besteht: Zwei monomere Konformere und ein zyklisches Dimer, wobei CO_2 und H_2O in geringen Mengen ebenfalls präsent sind (Abbildung 2).[8] Überraschenderweise zersetzt sich H_2CO_3 beim Übergang in die Gasphase also nur zu einem sehr kleinen Teil.

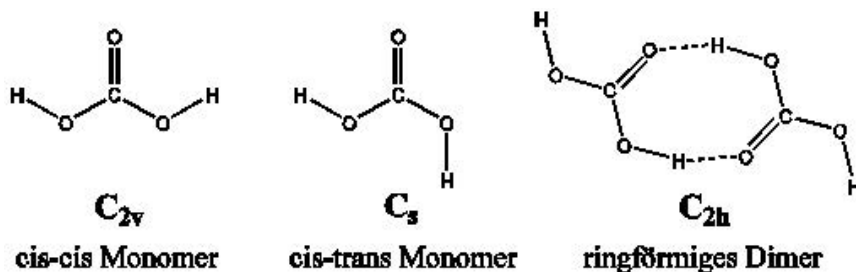


Abb. 2: Die unterschiedlichen Konformere von H_2CO_3 , welche in der Matrix isoliert wurden.

Ergebnisse

Mit Hilfe der Säure-Base Reaktion erhält man, je nach Lösungsmittel eine andere polymorphe Form von H_2CO_3 . Führt man die Reaktion in methanolischer Lösung durch, entsteht $\alpha\text{-H}_2\text{CO}_3$. Die Reaktion in wässriger Lösung führt zu $\beta\text{-H}_2\text{CO}_3$.^[9] $\beta\text{-H}_2\text{CO}_3$ entsteht auch durch hochenergetische Bestrahlung von $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ -Eis. Beide polymorphe Formen unterscheiden sich in der räumlichen Anordnung der H_2CO_3 Moleküle im Kristall. Abbildung 3 zeigt die zwei verschiedenen Wege um α - und $\beta\text{-H}_2\text{CO}_3$ herzustellen. Die zwei polymorphen Typen unterscheiden sich weiters in der Position der Banden im IR Spektrum,^[9] sowie in Bezug auf thermische Stabilität. $\alpha\text{-H}_2\text{CO}_3$ ist bis 200 K stabil und beginnt darüber zu sublimieren. $\beta\text{-H}_2\text{CO}_3$ hingegen ist bis 230 K stabil und sublimiert erst oberhalb von 230 K. Wie man in den Fotos der Abbildung 3 erkennen kann, bildet $\alpha\text{-H}_2\text{CO}_3$ eine nadelartige Struktur (oberes Foto), $\beta\text{-H}_2\text{CO}_3$ stellt die schwarzen Bereiche im Bild dar (unteres Foto).^[10]

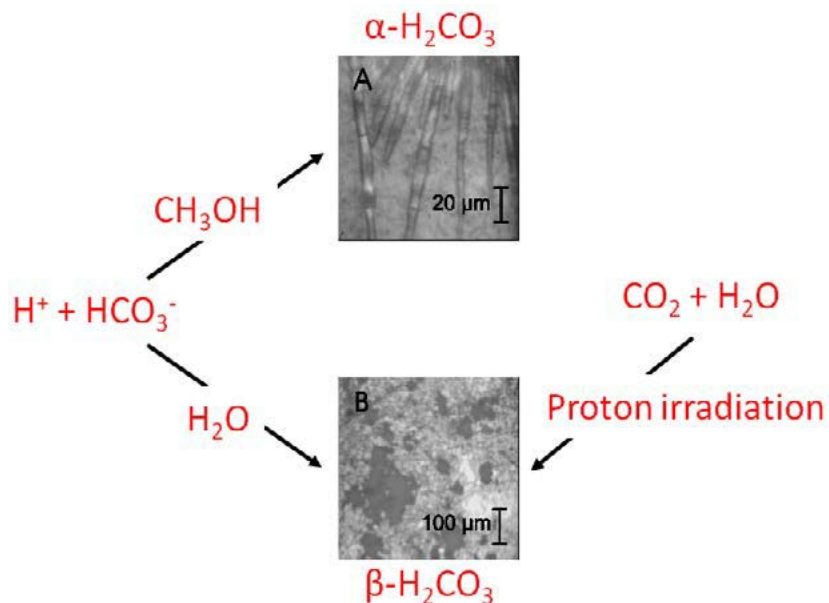


Abb. 3: Syntheseweg der zwei polymorphen (kristallinen) Formen von H_2CO_3 . Die Fotos zeigen Mikroskopie Aufnahmen von α - sowie β - H_2CO_3 . α - H_2CO_3 bildet Nadeln (oberes Foto), β - H_2CO_3 sind die schwarzen Bereiche im Bild (unteres Foto).

Um der Aufklärung der Kristallstruktur beider polymorpher Formen näher zu kommen, wurden in unserer Arbeitsgruppe neben den IR-Studien auch Raman spektroskopische Untersuchungen durchgeführt. Da IR-Spektren im Bereich unterhalb 200 cm^{-1} schwer zugänglich sind, erhält man bei der IR-Spektroskopie nur Informationen über die Nahordnung der einzelnen Moleküle im Kristall („intramolekulare Schwingungen“). Gitterschwingungen vom Kristall („intermolekulare Schwingungen“) werden bei Wellenzahlen unter 200 cm^{-1} angeregt. Dieser Bereich ist mit der Raman-Spektroskopie relativ leicht zugänglich. Mitterdorfer et al. zeigen erstmals Raman-Daten der zwei verschiedenen polymorphen (kristallinen) Formen von H_2CO_3 bei Wellenzahlen zwischen $90 - 4000\text{ cm}^{-1}$. [10] Beim Vergleich der IR-Spektren mit den Raman-Spektren erkennt man, dass bei $\alpha\text{-H}_2\text{CO}_3$ die Raman-Banden auf ähnlichen Positionen liegen wie die IR-Banden. [11] Bei $\beta\text{-H}_2\text{CO}_3$ zeigt sich das gegenseitige Ausschlussprinzip, d.h. die Raman-Banden befinden sich auf anderen Positionen als die entsprechenden IR-Banden. Dies bedeutet, dass der Grundbaustein von $\beta\text{-H}_2\text{CO}_3$ im Kristall ein Inversionszentrum aufweist, [10] und führt zur Annahme, dass der β -Kristall aus Dimeren und der α -Kristall aus in Ketten verknüpften H_2CO_3 Molekülen besteht (Abbildung 4). Die Raman-Bande bei 192 cm^{-1} im Spektrum von $\beta\text{-H}_2\text{CO}_3$, welche der internen Streckerschwingung des Dimers zugeordnet wird [10], bestärkt diesen Verdacht. Auf einer ähnlichen Position wurde auch eine Raman-Bande der gasförmigen Ameisensäure gefunden, die in der Gasphase stabile Dime-re bildet. Die Abwesenheit der Bande bei 192 cm^{-1} bei $\alpha\text{-H}_2\text{CO}_3$ legt nahe, dass in der Kristallstruktur kein Dimer vorhanden ist.

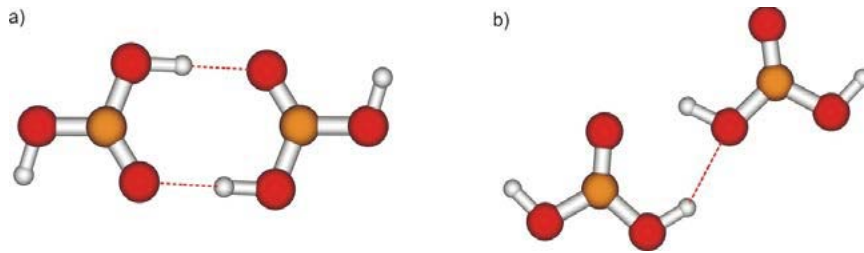


Abbildung 4: Vermutete Bausteine der Kristallstruktur der beiden Kohlensäure-Polymorphe: a) β -H₂CO₃, b) α -H₂CO₃

Die ersten Belege über gasförmige H₂CO₃ lieferte Terlouw et al. 1987 mittels Massenspektrometrie von Ammoniumhydrogencarbonat (NH₄HCO₃). Dabei detektierten sie nicht das gewünschte Signal bei einem Masse zu Ladungsverhältnis $m/z = 79$ für NH₄HCO₃^{•+}, sondern Fragmente bei $m/z = 62$ (H₂CO₃^{•+}), sowie bei $m/z = 17$ (NH₃^{•+}), 18 (H₂O^{•+}, NH₄⁺) und 44 (CO₂^{•+}). Das Signal bei $m/z = 62$ (H₂CO₃^{•+}) betrug aber nur 1% an Intensität im Vergleich zum Signal bei $m/z = 44$ (CO₂^{•+}). [12] Mori et al. nahmen Mikrowellenspektren von den beiden monomeren Formen von H₂CO₃ auf. [13-14] 1998 gelang es Hage et al. erstmals H₂CO₃ zu sublimieren und auf einer kalten Oberfläche wieder zu rekondensieren. [15] Sie errechneten dabei eine sehr niedrige Sublimationsgeschwindigkeit bei 200 K. Eine Sublimationsgeschwindigkeit von 10⁻⁸ g cm⁻² s⁻¹ bei 200 K, [15] sowie der sehr geringe Dampfdruck von 10⁻⁷ – 10⁻⁸ mbar bei 250 K [16-17] minderten die Möglichkeiten IR Spektren von gasförmigen H₂CO₃ zu erhalten.

Um die Moleküle des Kohlensäuredampfes trotzdem IR spektroskopisch zu erfassen, bedienten wir uns der Matrixisolation und der Erkenntnis, dass sich H₂CO₃ sublimieren und wieder rekondensieren lässt. Matrixisolutions-Untersuchungen an α -H₂CO₃ bestätigen die Ergebnisse theoretischer Berechnungen von Mori et al. [13] und Wight et al. [18]. Aus den Berechnungen geht hervor, dass das cis-cis Monomer (C_{2v}-Symmetrie) das stabilste Konformer in der Gasphase ist. Bei einer Drehung um den OCO—H Diederwinkel gelangt man zum cis-trans Konformer (C_s-Symmetrie), welches 4 – 8 kJ/mol weniger stabil ist als das C_{2v} Monomer. [13, 18] Aus dem Dampf von α -H₂CO₃ konnten wir drei verschiedene Konformere von H₂CO₃ isolieren, zwei Monomere und ein Dimer. Die Zuordnung der Banden zu den verschiedenen Konformationen wurde durch theoretische Berechnungen, sowie durch Änderung der experimentellen Parameter durchgeführt. [8] Die intensivste Bande im Matrixspektrum ordneten wir dem Monomer mit der Symmetrie C_{2v} zu (siehe Abbildung 2). [8] Eine zweite Bande mit einem Zehntel der Intensität der intensivsten Bande (cis-cis Monomer) ordneten wir dem cis-trans Monomer mit der Symmetrie C_s zu (siehe Abbildung 2). [8] Die Berechnung der Gibbs-Energie ΔG aus dem Experiment ergab, dass im thermodynamischen Gleichgewicht das cis-cis Monomer um 4 kJ/mol stabiler ist als das cis-trans Monomer. [8] Auch das Dimer ist im Verhältnis 1:10 vorhanden.

Diskussion

Die Bestimmung der Kristallstruktur von H_2CO_3 bleibt weiterhin eine Aufgabe für die Zukunft. Um die Kristallstruktur zu ermitteln, bräuchte es einen Einkristall von H_2CO_3 . Dieser ist aber sehr schwer zu züchten bzw. zu handhaben, somit hatte noch keine Gruppe Erfolg damit. Die besten Anhaltspunkte, um Vorschläge für den molekularen Aufbau des Kristalls zu geben, liefern unsere spektroskopischen Untersuchungen von fester und gasförmiger H_2CO_3 . Aus den IR und Raman-Daten von fester reiner H_2CO_3 kamen wir zum Ergebnis, dass der α -Polymorph als Grundbaustein kettenverknüpfte H_2CO_3 Monomere aufweist. Die spektroskopischen Untersuchungen der abgetrennten Moleküle in der Gasphase von $\alpha\text{-H}_2\text{CO}_3$ zeigen Monomere und Dimere. Die Dimere können durch Zusammenstoßen zweier Monomere in der Gasphase gebildet werden. Geht man davon aus, dass der kleinste Baustein des Kristalls, im Falle von $\alpha\text{-H}_2\text{CO}_3$ das Monomer bei der Sublimation in den Gaszustand übergeht, würde es die Ergebnisse der spektroskopischen Untersuchung des α -Polymorphs von H_2CO_3 bestätigen. Durch Entfernen der Matrix konnten wir beobachten, dass sich die gefangenen Moleküle wieder zu einem Festkörper zusammenschließen. Das Unglaubliche daran ist, dass sich wieder jener Polymorph der H_2CO_3 gebildet hat, den wir vor der Sublimation in die Gasphase und vor der Matrixisolation als Startmaterial verwendet hatten.[8] Dieses Ergebnis legt nahe, dass im Falle von $\alpha\text{-H}_2\text{CO}_3$ das Monomer für die Entstehung des Kristalls verantwortlich ist.

Matrixisolutions-Untersuchung an $\beta\text{-H}_2\text{CO}_3$ stehen noch aus. Aus den IR und Raman-Daten des β -Polymorphs gehen wir vom Dimer als kleinsten Grundbaustein aus. Das Dimer ist aufgrund der internen Wasserstoffbindung ein sehr stabiles Molekül, welches auch in der Gasphase bestehen bleibt. Zeigen unsere Untersuchungen der Moleküle aus der Gasphase von $\beta\text{-H}_2\text{CO}_3$ Dimere, dann sind wir der Lösung dieses großen Geheimnisses, der Kristallstruktur von Kohlensäure, wieder ein Stück näher.

Unsere Messungen an den Molekülen der Gasphase sind im Vergleich zu den oben erwähnten Untersuchungen der gasförmigen H_2CO_3 deshalb so wertvoll, da wir die Moleküle direkt aus dem Kristall der H_2CO_3 erhalten und somit keine Reaktion in der Gasphase durchführen müssen. Schließlich sind diese Untersuchungen einzigartig, weil sie es erlauben nach Kohlensäure sowohl als Festkörper als auch als Dampfspezies im Weltall zu suchen. Dies kann sowohl aus der Ferne mithilfe von Satelliten, die mit Spektrometern ausgestattet sind (z.B. ISO oder Herschel-Weltraumteleskope), oder aus der Nähe mithilfe von Landegeräten geschehen, wie es mit dem „Mars-Microbeam Raman Spectrometer“ bei einer Mars-Mission geplant ist. So sind NASA und ESA bei ihren Anstrengungen in diese Richtung auf unsere spektroskopischen Daten angewiesen.

Danksagung

Diese Arbeit entstammt aus der Plattform für Material- und Nanowissenschaft der Leopold-Franzens Universität Innsbruck.

Unser Dank gilt H. Grothe für die Bereitstellung der Matrixisoliationsanlage und Diskussionen über die Zuordnung der Spektren. Weiterst danken wir K. Liedl für die theoretischen Berechnungen, die er für uns durchgeführt hat und dem Österreichischen Fonds zur Förderung der Wissenschaftlichen Forschung FWF (P18187, T463N19), dem European Research Council (SULIWA), der Österreichischen Akademie der Wissenschaften (DOC-Stipendium für M.S.), dem Forschungsschwerpunkt für Materialwissenschaften der TU Wien und dem Österreichischen Austauschdienst für finanzielle Unterstützung.

Literatur

- [1] Hage, W., et al., Carbonic-acid – synthesis by protonation of bicarbonate and FTIR spectroscopic characterization via a new cryogenic technique. *Journal of the American Chemical Society*, 1993. 115(18): p. 8427-8431.
- [2] Moore, M.H. and R.K. Khanna, Infrared and mass-spectral studies of proton irradiated $\text{H}_2\text{O}+\text{CO}_2$ – evidence for carbonic acid. *Spectrochimica Acta Part a-Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 1991. 47(2): p. 255-262.
- [3] Brucato, J.R., et al., Carbonic acid by ion implantation in water/carbon dioxide ice mixtures. *Icarus*, 1997. 125(1): p. 135-144.
- [4] Gerakines, P.A., et al., Carbonic acid production in $\text{H}_2\text{O} : \text{CO}_2$ ices – UV photolysis vs. proton bombardment. *Astronomy & Astrophysics*, 2000. 357(2): p. 793-800.
- [5] Garozzo, M., et al., H-implantation in SO_2 and CO_2 ices. *Planetary and Space Science*, 2008. 56(9): p. 1300-1308.
- [6] Oba, Y., et al., Formation of carbonic acid (H_2CO_3) by surface reactions of non-energetic OH radicals with CO molecules at low temperatures. *Astrophysical Journal*, 2010. 722(2): p. 1598-1606.
- [7] H. E. Hallam (Hrsg.), *Vibrational spectroscopy of trapped species*, John Wiley & Sons, 1973
- [8] Bernard, J., et al., Spectroscopic Observation of Matrix-Isolated Carbonic Acid Trapped from the Gas Phase. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2011. 50(8): p. 1939-1943.
- [9] Winkel, K., et al., Carbonic acid: From polyamorphism to polymorphism. *Journal of the American Chemical Society*, 2007. 129(45): p. 13863-13871.
- [10] Mitterdorfer, C., et al., Local structural order in carbonic acid polymorphs: Raman and FT-IR spectroscopy. *Journal of Raman Spectroscopy*, 2012. 43(1): p. 108-115.
- [11] Kohl, I., et al., Raman Spectroscopic Study of the Phase Transition of Amorphous to Crystalline beta-Carbonic Acid. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2009. 48(15): p. 2690-2694.
- [12] Terlouw, J.K., et al., Thermolysis of NH_4HCO_3 – A simple route to the formation of free carbonic acid (H_2CO_3) in the gas-phase. *Angewandte Chemie-Internatio-*

nal Edition in English, 1987. 26(4): p. 354-555.

[13] Mori, T., et al., Spectroscopic detection of isolated carbonic acid. *Journal of Chemical Physics*, 2009. 130(20).

[14] Mori, T., et al., Spectroscopic detection of the most stable carbonic acid, cis-cis H₂CO₃. *Journal of Chemical Physics*, 2011. 134(4).

[15] Hage, W., et al., Carbonic acid in the gas phase and its astrophysical relevance. *Science*, 1998. 279(5355): p. 1332-1335.

[16] Moore, M.H., et al., Mid- and far-infrared spectroscopic studies of the influence of temperature, ultraviolet photolysis and ion irradiation on cosmic-type ices. *Spectrochimica Acta Part a-Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2001. 57(4): p. 843-858.

[17] Peeters, Z., et al., The formation and stability of carbonic acid on outer Solar System bodies. *Icarus*, 2010. 210(1): p. 480-487.

[18] Wight, C.A. and A.I. Boldyrev, Potential-energy surface and vibrational frequencies of carbonic-acid. *Journal of Physical Chemistry*, 1995. 99(32): p. 12125-12130.

Impressum

Standortagentur Tirol. 2014. Alle Rechte vorbehalten. Alle Informationen wurden mit größtmöglicher Sorgfalt zusammengetragen, jedoch kann für den Inhalt und die Richtigkeit keinerlei Gewähr übernommen werden.

Hinweis

Sämtliche Formulierungen sind geschlechtsneutral zu verstehen und richten sich gleichermaßen an Damen und Herren. Der Verzicht auf beide Geschlechtsbezeichnungen dient ausschließlich der leichteren Lesbarkeit.



Amt der Tiroler Landesregierung
Büro LR Bernhard Tilg
Eduard-Wallnöfer-Platz 3
6020 Innsbruck
Tel +43 (0)512.508.2083
buero.lr.tilg@tirol.gv.at
www.tirol.gv.at



Standortagentur Tirol
Ing.-Etzel-Straße 17
6020 Innsbruck
Tel +43 (0)512.576262
Fax +43 (0)512.576262-10
office@standort-tirol.at
www.standort-tirol.at