



Koolzuur molecule in water gedetecteerd

Koolzuur vormt zich wanneer kooldioxide in contact komt met water. Wetenschappers van het Max Born Instituut voor Nietlineaire Optica en Korte Pulsspectroscopie (Berlijn, Duitsland) hebben deze elementaire chemische verbinding voor het eerst in water gedetecteerd. In een samenwerking met een onderzoeksgroep van de Ben Gurion University of the Negev (Beersheva, Israel), waren zij succesvol in een protoneringsreactie van bicarbonaationen, waarbij het gegenereerde koolzuur gemeten werd met een ultrasnelle spectroscopische methode. In tegenstelling tot wat vaak gesuggereerd wordt in scheikunde leerboeken, blijkt koolzuur stabiel genoeg te zijn om gedetecteerd te worden op langere tijdschalen. Uit deze studie hebben zij ook de zuurconstante van koolzuur met een hogere nauwkeurigheid gemeten dan wat voorheen beschikbaar was. Deze resultaten, gepubliceerd in *Science Express*, zullen van belang zijn in chemische processen die plaatsvinden in het bloed van levende dieren, het zuurder worden van de oceanen, de verwerking van steenformaties, en bij het opslaan van kooldioxide in ondergrondse lagen.

Kooldioxide (CO_2) kan gehydrateerd worden waarbij koolzuur (H_2CO_3) gevormd wordt. Koolzuur is allereerst niet een stabiel molecule, omdat het weer uiteenvallen kan in kooldioxide en water. Koolzuur kan ook een proton afgeven aan water, waarbij een bicarbonaation gevormd wordt. „Voordat ultrasnelle spectroscopie ontwikkeld werd, was het onmogelijk de protoneringsreactie van bicarbonaat, resulterend in koolzuur, in de tijd te volgen wegens het beperkte tijdsoplossend vermogen van voorheen beschikbare technieken,“ zegt Dr. Erik T.J. Nibbering. Het gevolg was dat, alhoewel de formatie van koolzuur al meer dan een eeuw door wetenschappers gepostuleerd werd, er nog geen publicaties verschenen zijn die de detectie van koolzuur in water gerapporteerd hebben. Sterker nog, zelfs als geïsoleerd molecule in de gasfase (bijv. in interstellaire wolken) of ingevroren in ijsmatrices (bijv. aan de poolgebieden van de planeet Mars of op oppervlakken van asteroiden), werd koolzuur pas zo'n twintig jaar geleden onderzocht.

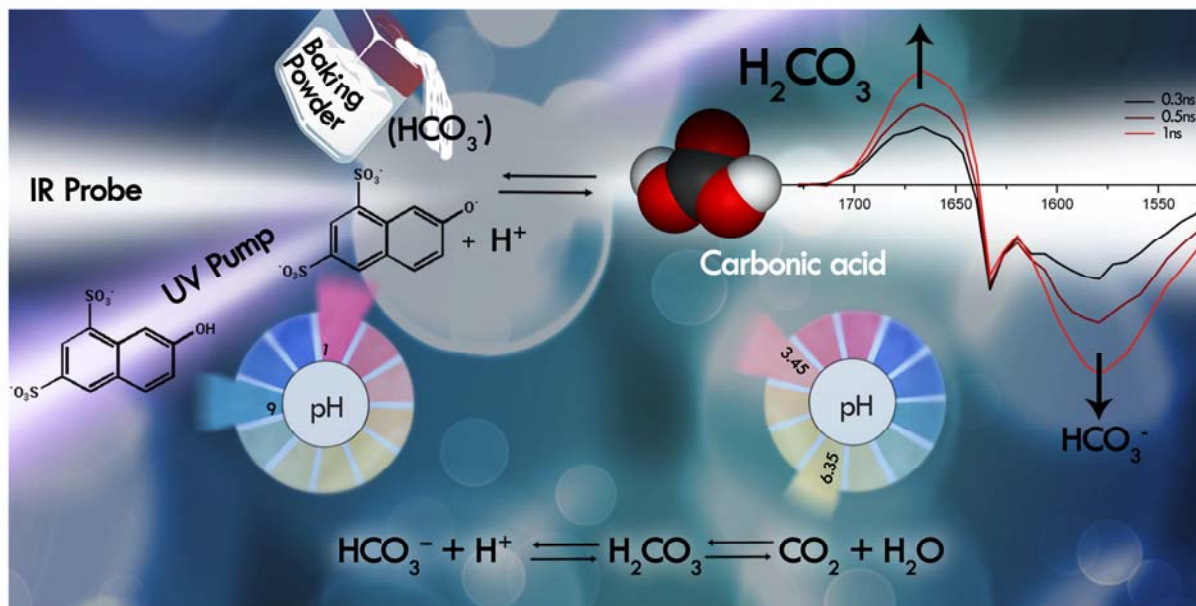
Met behulp van femtoseconde laserpulsen, hebben nu de wetenschappers de formatiedynamica van koolzuur onderzocht door protonering van het bicarbonaation. Hierbij gebruikten ze een fotozuur om protonen te produceren, omdat fotozuren chemische verbindingen zijn die door een lichtpuls van een zwak zuur in een sterk zuur getransformeerd kunnen worden. „Deze fotozuren zijn ideaal voor onderzoek naar dynamische processen, omdat het tijdpunt wanneer een proton vrijkomt precies bepaald kan worden: nl. wanneer de lichtpuls de fotozuren bereikt“, volgens Katrin Adamczyk, een van de promovendi die werkzaam zijn in het project.

De onderzoekers stuurden ultrakorte lichtpulsen (“pomp pulsen”) door een oplossing met bicarbonaat en het fotozuur. Na excitatie laten de fotozuurmoleculen een proton vrij, dat dan opgenomen wordt door bicarbonaat, dat dan in koolzuur verandert. Met een tweede lichtpuls (“aftastpuls”) hebben de onderzoekers moleculaire vibraties gemeten die karakteristiek zijn voor alle typen moleculen die aan de reactie deelnemen. Hierdoor konden zij bepalen hoeveel koolzuur op een bepaald tijdstip gevormd werd. De reactietijd is dan afgeleid van de afhankelijkheid van de gemeten signalen van het tijdsverschil tussen pomp en aftastpuls. De

transiente spectra gemeten als functie van tijdsvertraging bieden als het ware een momentopname van de reactie. De vertragingstijden tussen de lichtpulsen zijn in de orde van femtoseconden. Een femtoseconde is een miljoenste van een miljardste van een seconde (10^{-15} seconde). De protonering van bicarbonaat (leidend tot koolzuur) blijkt met een tijdsconstante van 6 picoseconde (6000 femtoseconden) plaats te vinden. Daarbij hebben de wetenschappers gezien dat koolzuur duidelijk langer dan een nanoseconde intact blijft, zonder uiteenvallen in kooldioxide en water.

Koolzuur leeft dus duidelijk langer dan een nanoseconde, maar vervalt in ieder geval sneller dan een milliseconde. De evenwichtsconcentratie is daarmee zo klein dat chemici tot nu toe alleen een afschatting van de zuurconstante (gerepresenteerd door de pK_a -waarde) konden maken: $pK_a \sim 3.6 \pm 0.3$. „Het standaardexperiment om de zuurgraad van moleculen te bepalen – middels een titratie – leidt echter tot een veel hogere waarde: 6.35; de reden daarvoor is dat de dissociatie van koolzuur in kooldioxide en water het titratieexperiment beïnvloedt,“ argumenteert promovenda Mirabelle Prémont-Schwarz, die ook aan dit werk bijgedragen heeft. In een ultrasnel protoneringsexperiment (waarbij mathematische modellen voor de bimoleculaire reactie tussen fotozuur en bicarbonaat toegepast worden) speelt de veel langzamere dissociatie van koolzuur geen rol. Hierdoor kan de echte zuurconstante van koolzuur bepaald worden: $pK_a = 3.45 \pm 0.15$. Dit betekent dat koolzuur een zuursterkte heeft die tussen die van mierzuur en die van chloorazijnzuur ligt.

„De relatieve lange levensduur van koolzuur en de niet al te sterke zuurgraad moeten in beschouwing genomen worden in die gevallen waar de chemie van kooldioxide met water kan plaatsvinden,“ denkt Nibbering. De reden is dat koolzuur niet slechts een kortlevende intermediair is in het traject van kooldioxide naar bicarbonaat en een proton. Koolzuur heeft een duidelijke eigen identiteit, met eigenschappen die een rol kunnen spelen in de reactie van koolzuur tussen water en sedimentlagen, bijv. op de bodem van de oceanen of in de ondergrondse injectiereservoirs die gebruikt gaan worden in de opslag van kooldioxide.



Afbeelding: Ultrasnelle protonering van bicarbonaat met behulp van een naftolfotozuur (aangeslagen met een UV-lichtpuls), waarbij koolzuur, H_2CO_3 , gevormd wordt in een oplossing in water, gevolg aan de hand van infrarood-actieve vibraties.