



Bildung von Kohlensäure in Echtzeit verfolgt

Eine der wichtigsten chemischen Reaktionen in wässrigen Systemen – die Bildung von Kohlensäure durch Protonierung von Bicarbonat-Ionen – konnten Wissenschaftler des Max-Born-Instituts für Nichtlineare Optik und Kurzzeitspektroskopie jetzt zeitaufgelöst verfolgen. Es gelang ihnen erstmals, die gebildete molekulare Kohlensäure mittels Ultrakurzzeitspektroskopie im Wasser nachzuweisen. Dabei stellten sie fest, dass Kohlensäure im Wasser länger stabil ist, als bisher angenommen, nämlich mehrere Nanosekunden. Außerdem konnten sie die Säurekonstante der Kohlensäure genau bestimmen. Die Forscher berichten über ihre Ergebnisse in der aktuellen Ausgabe von *Science Express*. Sie könnten von Bedeutung für Umweltprozesse sein, bei denen Kohlendioxid und Wasser eine Rolle spielen, etwa bei der Übersäuerung der Ozeane, bei der Verwitterung von Gesteinen oder bei der Lagerung von Kohlendioxid in Sedimentschichten.

Was im Volksmund Kohlensäure genannt wird, ist eigentlich das Gas Kohlendioxid. Dieses verbindet sich in wässrigen Lösungen mit einem Molekül Wasser und wird zur Kohlensäure (H_2CO_3). Die Kohlensäure ist aber nicht stabil, sondern zerfällt sehr schnell in Kohlendioxid (CO_2) und Wasser (H_2O). In der extrem kurzen Zeit ihrer Existenz reagiert die Kohlensäure jedoch auch wie eine Säure, nämlich indem sie ein Proton abgibt. Es bleibt dann ein Bicarbonat-Ion zurück. „Diese Reaktion war wegen der schnellen Zerfallszeit der Kohlensäure bisher kaum mit Messungen zugänglich“, sagt Dr. Erik Nibbering. Bislang konnte auch niemand Kohlensäure im Wasser als intaktes Molekül detektieren, obwohl Wissenschaftler ihre Bildungsreaktion seit einem Jahrhundert postuliert haben. Vor zwanzig Jahren hat man Kohlensäure als isoliertes Molekül in der Gasphase oder eingefroren in Eis nachgewiesen. Die MBI-Wissenschaftler haben nun erstmals Kohlensäure auch im Wasser detektiert.

Die Forscher untersuchten mit Femtosekundenlaserpulsen, wie schnell sich die Kohlensäure aus einem Bicarbonat-Ion und einem Proton bildet und wie lange sie stabil bleibt. Aus der Bildungsreaktion der Kohlensäure – der Protonierung – konnten sie Rückschlüsse auf ihre Reaktion als Säure ziehen. Als Protonenspender verwendeten sie sogenannte Photosäuren. Das sind chemische Verbindungen, die sich durch Anregung mit Licht von einer schwachen Säure in eine starke Säure verwandeln. „Diese Photosäuren sind für unsere Experimente ideal, weil wir so den Zeitpunkt der Protonenabgabe genau bestimmen können“, so Nibbering.

Die Forscher beschossen eine Lösung aus Bicarbonat und Photosäure und mit ultrakurzen Lichtblitzen. Dadurch wird die Photosäure „sauer“, sie gibt ihr Proton ab, welches vom Bicarbonat aufgenommen wird, was dadurch zur Kohlensäure wird. Mit einem zweiten, kurz darauf folgenden Lichtblitz konnten die Forscher typische Molekülschwingungen messen und dadurch sehen, wie viel Kohlensäure sich gebildet hatte. Dieses Experiment wiederholten sie immer wieder, nur dass sie den zweiten Blitz minimal zeitversetzt aussendeten. All das spielte sich in unvorstellbar kurzer Zeit, in Femtosekunden ab. Eine Femtosekunde ist der millionste Teil einer milliardstel Sekunde. Für die Protonierungszeit von Bicarbonat konnten sie auf diese Weise 6 Pikosekunden ermitteln, das sind 6000 Femtosekunden. Da dies eine relativ

langsame Protonierungszeit ist, zogen die MBI-Forscher den Schluss, dass Wassermoleküle eine aktive Rolle in der Übergabe des Protons von der Photosäure zum Bicarbonat spielen müssten.

Weil Kohlensäure so schnell zerfällt, konnten Chemiker bislang ihre echte Azidität – also wie sauer sie ist – mit rund $3,6 \pm 0,3$ nur abschätzen. Das chemische Standardexperiment zur Untersuchung der Säurestärke – die sogenannte Titration – ergibt immer eine Säurekonstante von 6,35; hier ist aber der Zerfall der Kohlensäure mit inbegriffen. Anhand der ultraschnellen Protonierungsexperimente und nachfolgender mathematischer Modellierungen konnten die MBI-Chemiker die Säurekonstante der Kohlensäure in wässriger Lösung mit $3,45 \pm 0,15$ nun viel genauer angeben. Sie ist damit eine milde Säure, deren Azidität die zwischen der von Ameisensäure und Chloressigsäure liegt.

Die relativ lange Lebensdauer der Kohlensäure und ihre moderate Azidität sollten in Studien der Chemie des Kohlendioxids in Wasser Berücksichtigung finden, meint Nibbering. Denn Kohlensäure ist nicht nur eine kurzlebige Stufe zwischen Kohlendioxid und Bikarbonat mit Protonen als Nebenprodukt, sondern hat auch eine wichtige eigene Identität. Sie kann als intaktes Molekül reagieren, was beispielsweise bei der Reaktion von Oberflächen von Sedimentschichten von Bedeutung sein kann.

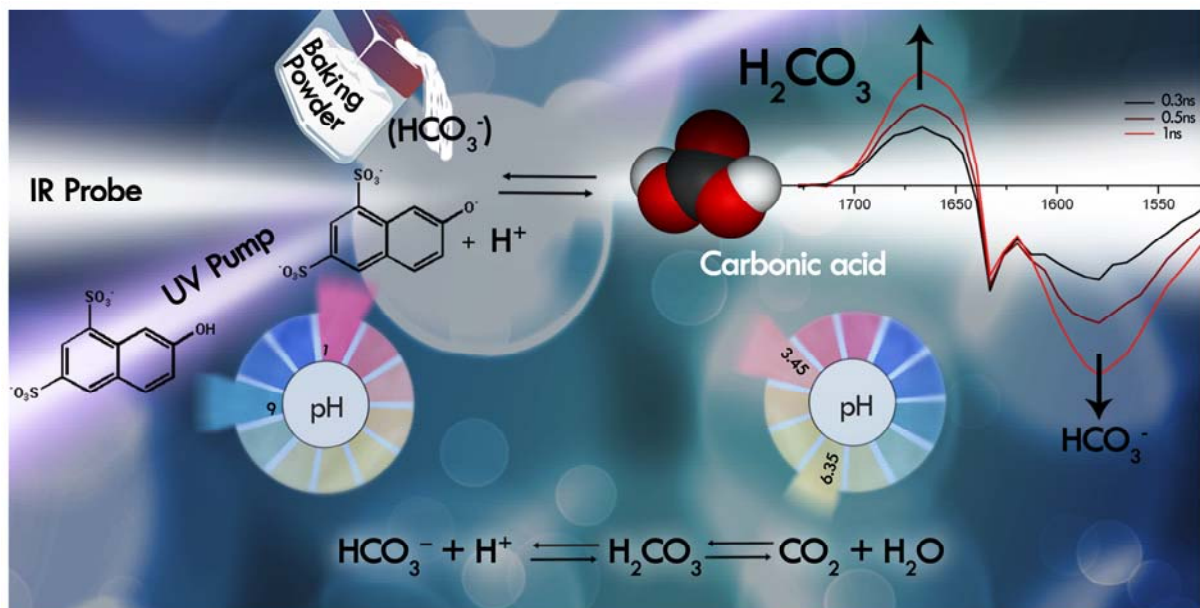


Abbildung: Ultraschnelle Protonierung von Bicarbonat mittels UV-Anregung eines Naphtholphotosäures generiert Kohlensäure, H_2CO_3 , in wässriger Lösung, gemessen mit Abtasten der infrarotaktiven Schwingungsmoden.

Kontakt: Dr. Erik T. J. Nibbering (tel.: 00-49-30-6392-1477; e-mail: nibberin@mbi-berlin.de)
 Katrin Adamczyk (tel: 00-49-30-6392-1454; e-mail: adamczyk@mbi-berlin.de)