

»So schließen wir uns denn gleich«, sagte der Hauptmann,
»an dasjenige wieder an, was wir oben schon benannt
und besprochen haben. Zum Beispiel was wir Kalkstein
nennen, ist eine mehr oder weniger reine Kalkerde, innig
mit einer zarten Säure verbunden, die uns in Luftform
bekannt geworden ist. Bringt man ein Stück solchen Steines
in verdünnte Schwefelsäure, so ergreift diese den Kalk
und erscheint mit ihm als Gips; jene zarte, luftige Säure
hingegen entflieht ...“ »Verzeihen Sie mir,« sagte Charlotte,
»wie ich dem Naturforscher verzeihe... In dem gegenwärtigen
Falle dauert mich nur die arme Luftsäure, die sich wieder
im Unendlichen heruntreiben muß.«

J. W. v. Goethe, Die Wahlverwandtschaften, IV. Kapitel

Zum Verständnis der besonderen Eigenschaften von Kohlen(stoff)dioxid

R. W. Soukup 13. 7. 2023

Gasförmiges Kohlenstoffdioxid - oder kurz Kohlendioxidgas - hat einen Anteil von 95,9 % an der Lufthülle des Planeten Mars. So gesehen ist die Atmosphäre des Mars ein gutes Laboratorium, um die Effekte eines extrem hohen Kohlendioxidgehalts in der Gashülle eines Planeten studieren zu können. Superfluides Kohlendioxid ist ein gutes Lösungsmittel für Koffein. Und festes CO₂, sogenanntes Trockeneis, hält COVID-Impfstoffe kalt, kann allerdings in geschlossenen Räumen zu sehr gefährlichen Situationen führen.

Kohlendioxid – eine Verbindung mit erstaunlichen Eigenschaften, die sich von allen anderen entsprechenden isoelektronischen Spezies (wie dem Nitronium-Ion NO₂⁺, dem Distickstoffmonoxid N₂O oder gar dem Azid-Ion N₃⁻) deutlich unterscheidet. Wir Menschen atmen mehr von ihm aus als ein. Es ermöglicht unser Leben. In diesem Aufsatz sollen die Eigenschaften dieses Moleküls aus unterschiedlichen Blickwinkeln in Augenschein genommen werden.

Historisches: Vom *spiritus letalis* zur Darstellung des Josef Loschmidt 1861

Bereits *Plinius d. Ä.* beschrieb Höhlen, die einen *spiritus letalis* aushauchen.¹ *Paracelsus* sprach von einer besonderen Luftart, die bei der Gärung und beim Kalkbrennen entsteht. *Johann Baptist van Helmont* unterschied als Erster das *Gaz sylvestre* von der gewöhnlichen Luft. Dieser *spiritus sylvester* taucht bei *Helmont* in seiner Schrift „Ortus Medicinae“ (1652) auf. *Helmont* berichtet unter der Überschrift „Von den Complexionen und Mischungen“, dass dieses „gas“ beim Verbrennen von Kohle entsteht und dass es auch aus dem Kalk beim

¹ Plinius secundus, Naturalis historiae, lib. II, cap. 93, p. 95.

Versetzen mit Säure sowie bei der Gärung freigesetzt wird.² *Johann Joachim Becher* beschrieb um 1669, dass das Wasser bestimmter Quellen Ausdünstungen aufweist und eine saure Reaktion zeigt.³ *William Brownrigg*, der sich auf diese Beobachtungen stützte, erkannte 1741 als Erster die Natur der „Kohlensäure“ als der einer Lösung des genannten Gases in Wasser.⁴

Joseph Black zeigte 1754, dass „fixed air“ von den Alkalien gebunden, also fixiert wird.⁵ *Blacks* Versuche wurden von *Nicolaus Jacquin* 1764 wiederholt - *Jacquin* war damals Professor an der oberungarischen Bergakademie in Schemnitz (Banská Štiavnica). *Joseph Priestley* befasste sich 1772 mit der wässrigen Lösung.⁶ *Tobern Olof Bergman* erkannte um 1774 die „fixe Luft“ als Bestandteil der Atmosphäre und (wie auch *William Bewl(e)y*) den sauren Charakter beim Lösen in Wasser, weshalb *Bergman* um 1777 von der „Luftsäure“ sprach.⁷ *Nicolaus Jacquins* Schwager, *Jan Ingenhousz*, der mit *Priestley* gut bekannt war, veröffentlichte 1779 seine Entdeckung der Photosynthese, bei der das Kohlendioxid eine zentrale Rolle spielt.⁸

Bei den zum Teil mit Kalkwasser, zum Teil mit Lackmuspapier auf dem Gipfel des Mont Blanc in 4810 m Seehöhe am 3. August 1787 durchgeführten Experimenten wunderte sich *Horace Bénédict de Saussure*, dass trotz der großen Höhe der Anteil der schweren „fixen Luft“ in der Atmosphäre der gleiche ist wie im Tal.⁹

Die Bezeichnung *acide carbonique* geht auf *Antoine de Lavoisier* (1787) zurück. *Joseph Franz von Jacquin* (der als ältester Sohn von *Nicolaus von Jacquin* 1797 dessen Lehrstuhl für Botanik und Chemie an der Universität Wien übernahm) gebrauchte 1810 die Bezeichnungen „kohlen-saures Gas“ (*Gas acidum carbonicum*) bzw. „Luftsäure“ (*Acidum aericum*).¹⁰ Die Bezeichnung "mephitisches Gas" findet sich um 1788 bei *Pierre-Joseph Macquer*. *Johann Wolfgang von*

² J. B. van Helmont, *Ortus Medicinae*, Amsterdam 1652, p. 106: <https://www.digitale-sammlungen.de/de/view/bsb10055178?page=144&q=gas>

³ J. J. Becher, *Physica Subterranea*, 1737, Vol. I, Sc. II, Cap. IV, p. 42: <https://archive.org/details/johjoachimibecch00bech/page/n61/mode/2up>

⁴ Siehe dazu Fußnote

⁵ J. Black, *De humore acido a cibis orto et Magnesia alba*, Edinb. 1754.

⁶ William Bewly, *Experiments and Speculations relative to FIXED AIR, and to the Spontaneous Accension of PYROPHORI, on their exposure to Atmospherical Air: in two Letters to the Rev. Dr. PRIESTLEY; Letter I. Observations on FIXED AIR*, Cambridge Univ. Press 2013, 386-412.

⁷ Carl Wilhelm Scheele, *Chemische Abhandlung von der Luft und dem Feuer. Nebst einem Vorbericht von Torbern Bergman 1777*, p. 3; T. O. Bergman, „De acide aereo“, *Opuscula physica et chimica*, Vol. 1, Leipzig 1788, p. 6.

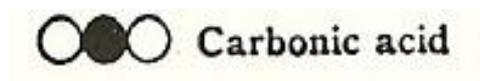
⁸ I. Ingenhoussz, *Experiments in vegetables, discovering their great power in purifying the common air in sunshine*, London 1779.

⁹ H. B. de Saussure, *Kurzer Bericht von einer Reise auf den Gipfel des Montblanc, im August 1787*, Strassburg 1788, S. 28: <https://www.digitale-sammlungen.de/de/view/bsb10707216?page=28&q=Luft>

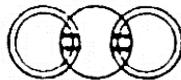
¹⁰ J. F. von Jacquin, *Lehrbuch der allgemeinen und medicinischen Chemie*, 1. Bd., 4. Aufl., Beck, Wien 1810, S. 167f.

Goethe verwendete den Namen „Luftsäure“ 1809 bei der Abfassung seines Romans „Die Wahlverwandtschaften“. Die Formel CO_2 stammt von *Jöns Jacob Berzelius* 1814.¹¹ Flüssiges CO_2 wurde 1823 von *Humphry Davy* und *Michael Faraday* dargestellt.

Eine lineare Darstellung des CO_2 -Moleküls mit kugelförmigen Atomen findet man bei *John Dalton* 1808, nachdem Dalton bereits am 6. September 1803 die später von ihm verwendeten Symbole für einige Atome (darunter „Oxygen“ und „Carbone“) handschriftlich festgelegt hatte.¹²



Josef Loschmidt zeichnete 1861 in seinem Schema für CO_2 Doppelbindungen vom Kohlenstoff zu den beiden Sauerstoffatomen ein, wobei er die gleiche Art der Bindung mit deutlich überlappenden Atomsphären auch für die CO-Bindung in Aldehyden oder Ketonen angibt.¹³



Die ungewöhnlich geringe CO Bindungslänge im gasförmigen CO_2 :

Die heute meist mittels Analyse der Rotationsspektren ermittelten Bindungslängen von CO Bindungen sind:

CO Einfachbindung in Ethern: 143 pm

CO Doppelbindung in Ketonen: 123 pm

CO Dreifachbindung im Kohlenmonoxid: 112,8 pm

Die CO Bindungslänge im Kohlendioxid beträgt 116,3 pm. Es ergibt sich zur „normalen“ CO Doppelbindung ein Unterschied von 6,7 pm. Wir stellen fest: Die beiden Bindungen im CO_2 sind wesentlich kürzer als normale Kohlenstoff-Sauerstoff-Doppelbindungen (wie z.B. in Ketonen).

¹¹ J. J. Berzelius, „Essay on the cause of chemical proportions, and on some circumstances relating to them; together with a short and easy method of expressing them“, *Annals of Philosophy* **3** (1814) 51-62, 93-106, 244-257, 353-364;

¹² J. Dalton, *A New System of Chemical Philosophy*, Part II, Manchester 1810; M. I. Grossmann, „John Dalton’s ‘Aha’ Moment: the Origin of the Chemical Atomic Theory“, *Ambix* **68** (2021) p.61;

¹³ J. Loschmidt, *Chemische Studien I.*, Wien 1861, Schema 4.

Wir vergleichen nun die CO-Bindungslänge im CO₂ mit der einer CO Dreifachbindung im Kohlenmonoxid: Der Unterschied gegenüber dem Kohlendioxid beträgt in diesem Fall nur 3,5 pm. Die Bindung im Kohlendioxid ist demnach rein von der Bindungslänge her beurteilt, ähnlicher der einer Dreifach- als der einer Doppelbindung.¹⁴

Ein kurzer Blick auf einige IR-Spektren und den daraus ermittelten Kraftkonstanten

Welche Informationen sind den Infrarotspektrum zu entnehmen? Die asymmetrische Valenzschwingung für das CO₂ finden wir bei 2349 cm⁻¹ (4,26 μm; 28,0 kJ/mol; 0,291 eV). Das entsprechende Signal im Fall von Kohlenmonoxid weist eine Wellenzahl von 2145 cm⁻¹ auf¹⁵ (4,67 μm; 25,6 kJ/mol; 0,266 eV). Für die Valenzschwingung der Carbonylgruppe in einem charakteristischen Keton wie Aceton wird eine Wellenzahl von 1715 cm⁻¹ angegeben, für Hexanal 1725 cm⁻¹, für Methanal sogar 1745 cm⁻¹.

Die symmetrische Valenzschwingung im CO₂ ist nicht IR-aktiv sondern (mit einer entsprechenden Fermi-Resonanz)¹⁶ Raman-aktiv bei 1286/1388 cm⁻¹ (7,78 μm/7,21 μm; 0,159 eV/0,172 eV).

Beim CO₂ gibt es zusätzlich noch eine zweifach entartete Deformationsschwingung im Bereich 667 cm⁻¹ (14,99 μm; 7,95 kJ/mol). Letztere Absorption im langwelligen Infrarot ist maßgeblich am **Treibhauseffekt** beteiligt, da sie die Abstrahlung der Wärme ins Weltall behindert. Die Photonen, die von der Erdoberfläche mehr oder weniger konvergent abgestrahlt werden (nämlich grob gesprochen „nach oben hin“), werden von den CO₂-Molekülen der Atmosphäre zunächst absorbiert und schließlich in alle Richtungen hin (also auch zum Teil wieder zurück zur Erdoberfläche) emittiert.

Aus den Energien der IR-Spektren der Normalschwingungen können Kraftkonstanten ermittelt werden. **Kraftkonstanten** ermöglichen Aussagen zur Bindungsstärke. Die Kraftkonstante ist für die symmetrische Valenzschwingung im **Kohlendioxid mit 1693 N/m** (und für die asymmetrische Valenzschwingung mit 1423 N/m) bestimmt worden. Im Fall von **Kohlenmonoxid**¹⁷ beträgt die

¹⁴ https://en.wikipedia.org/wiki/Carbon%E2%80%93oxygen_bond (12.2.2021)

¹⁵ Eine eingehende Analyse der Signale findet man bei Anton Paar: <https://wiki.anton-paar.com/ch-de/das-infrarotspektrum-von-kohlendioxid/> Siehe auch: [physical chemistry - What does the peak separation of carbon dioxide IR rotational-vibrational spectrum corresponds to and why? - Chemistry Stack Exchange](#)

¹⁶ R. Keiner et al., *Analyst* **139** (2014), 3879;

¹⁷ Marcel Jorewitz, Physikalische Chemie für Fortgeschrittene, Infrarotspektroskopie, Universität Leipzig 2014, S. 8f.

Kraftkonstante 1857 N/m. Für Formaldehyd wird 1340 N/m angegeben,¹⁸ für nichtkonjugierte aliphatische Ketone¹⁹ sogar nur 1020 +/- 30 N/m.

Die Kraftkonstanten für Kohlenmonoxid und Kohlendioxid sind sehr ähnlich. Hingegen sind in Ketonen und Aldehyden die Bindungskräfte der CO Bindung offensichtlich deutlich geringer als im CO₂.

Wie groß ist Bindungsenergie im CO₂ und wie groß im CO?

Nach neueren Angaben beträgt die Bindungsenergie für die CO-Einfachbindung 358 kJ/mol, für die entsprechende **Doppelbindung in Aldehyden 739 kJ/mol; in Ketonen 752 kJ/mol;**²⁰ **im CO₂ 800 kJ/mol**²¹ und für die CO Dreifachbindung (im Kohlenmonoxid) **1070 kJ/mol.** (Eine Überschlagsrechnung ergibt noch eine Spur höhere Werte: Für eine Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindung im CO₂: Standardsublimationsenthalpie von Grafit 716,7 kJ/mol + Standarddissoziationsenthalpie von O₂ mit 498,3 kJ/mol + Standardreaktionsenthalpie der Reaktion C + O₂ von 393 kJ/mol ergibt nach der Division durch 2 den Wert **804 kJ/mol.**)

Für die Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindung im CO: Standardsublimationsenthalpie von Grafit 716,7 kJ/mol + ½ Standarddissoziationsenthalpie von O₂ mit 249,2 kJ/mol + Standardreaktionsenthalpie der Reaktion C + ½ O₂ von 111 kJ/mol ergibt **1077 kJ/mol.**

Die Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindungsenergie im Kohlenmonoxid ist ein absoluter Rekord. Meines Wissens gibt es keine Bindung mit einer höheren Bindungsenergie. Aber auch die beiden Kohlenstoff-Sauerstoffbindungen im CO₂ sind „rekordverdächtig“. Es gibt nur wenige Bindungen mit einer Bindungsenergie größer bzw. gleich 800 kJ/mol. Dazu zählen die Stickstoff-Stickstoff-Dreifachbindung im N₂ und die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Dreifachbindung im Ethin.

Ein Vergleich der Reaktionsenthalpien

Sehr aufschlussreich ist ein Vergleich der Reaktionswärmen (Reaktionsenthalpien) bei der Verbrennung von reinem Kohlenstoff (C, Grafit²²) mit Sauerstoff in einem Fall zu CO, im anderen zu CO₂.

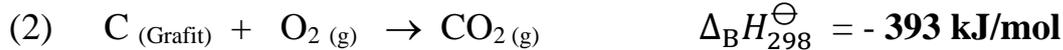
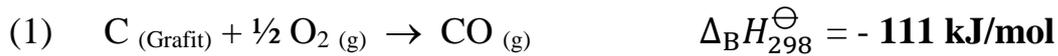
¹⁸ G. E. K. Branch and M. Calvin, The Theory of Organic Chemistry, Prentice-Hall Inc., New York 1941, p. 154;

¹⁹ J. O. Halford, "Stretching Force Constant of the Carbonyl Bond in Unconjugated Ketones", J. Chem. Phys. 24 (1956) 830ff.

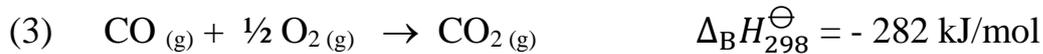
²⁰ <https://www.yumpu.com/en/document/read/37142912/bond-energy-changes> (11.3.2021)

²¹ Martin S. Silberberg, Student Study Guide for Principles of General Chemistry, 3rd ed., McGraw-Hill Publishing 2013, Tab. 9.2;

²² Standardsublimationsenthalpie $C_{(s, \text{Grafit})} \rightarrow C_{(g)}$, $\Delta_{\text{Sub}} H_{298}^{\ominus} = + 716,68 \text{ kJmol}^{-1}$ Siehe: http://www.pci.tu-bs.de/aggericke/PCI/Kap_II/Phasenenthalpie.htm



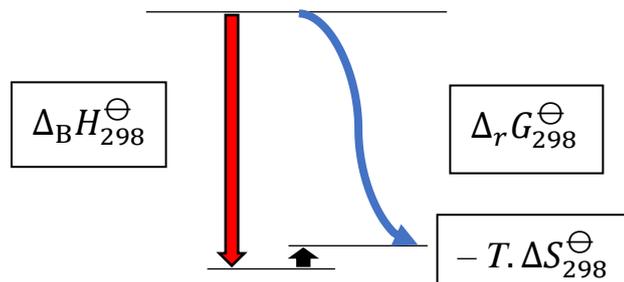
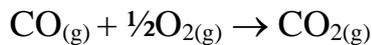
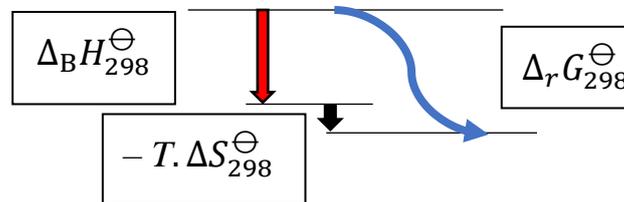
Daraus ergibt sich eine Reaktionsenthalpie der Reaktion von CO zu CO₂ von:



Mit anderen Worten: **Wenn zu einem Kohlenstoffatom, das schon mit einem Sauerstoffatom verbunden ist, ein weiteres Sauerstoffatom dazu kommt, wird eine wesentlich größere Energiemenge – nämlich die beinahe dreifache - frei** als bei der Bildung des Moleküls mit nur einer CO Bindung. Worauf ist dieses erstaunliche Phänomen zurückzuführen?

Der Unterschied in den Standardentropien beträgt zwischen Kohlendioxid ($S_{298}^{\ominus} = 214 \text{ J/K. mol}$) und Kohlenmonoxid ($S_{298}^{\ominus} = 199 \text{ J/K. mol}$) nur 15 J/K. mol, ist also bemerkenswert gering.

In den zwei folgenden Diagrammen sind die enthalpischen und entropischen Beiträge zur Freien Enthalpie für die Reaktionen (1) und (3) grafisch dargestellt:



Klar zu erkennen ist, dass der entropische Term bei diesen Reaktionen keine allzu große Rolle spielt. Ablesbar ist, dass bei der Reaktion des Kohlenmonoxids zu Kohlendioxid im Fall sehr hoher Temperaturen wegen des entropischen Beitrags irgendwann einmal der Fall $\Delta G = 0$ eintritt: das Boudouard-Gleichgewicht.

Die Valenzstrichformeln für CO und CO₂

Ein weiterer Hinweis auf die besonderen Verhältnisse in den beiden wichtigen Kohlenstoffoxiden ergibt sich aus den Anschreibemöglichkeiten der Valenzstrichformeln entsprechend der Oktettregel:



Im Fall von CO ist **nur eine** allen Anforderungen (unter anderem der Oktettregel) gerecht werdende Valenzstrichformel möglich.

Im Fall des CO₂ sind es mindestens drei. Immer wenn mehrere sogenannte Resonanzformeln angeschrieben werden können, **ist eine vollständige Lokalisierbarkeit aller an den Bindungen beteiligter Elektronen auszuschließen**. Es sind dann nämlich die Hundschen Lokalisierungsbedingungen nicht erfüllt.²³



Das Molekülorbitalschema

Um eine adäquate Darstellung der Bindungsverhältnisse zu geben, erweist sich die Diskussion des MO-Schemas als unumgänglich.

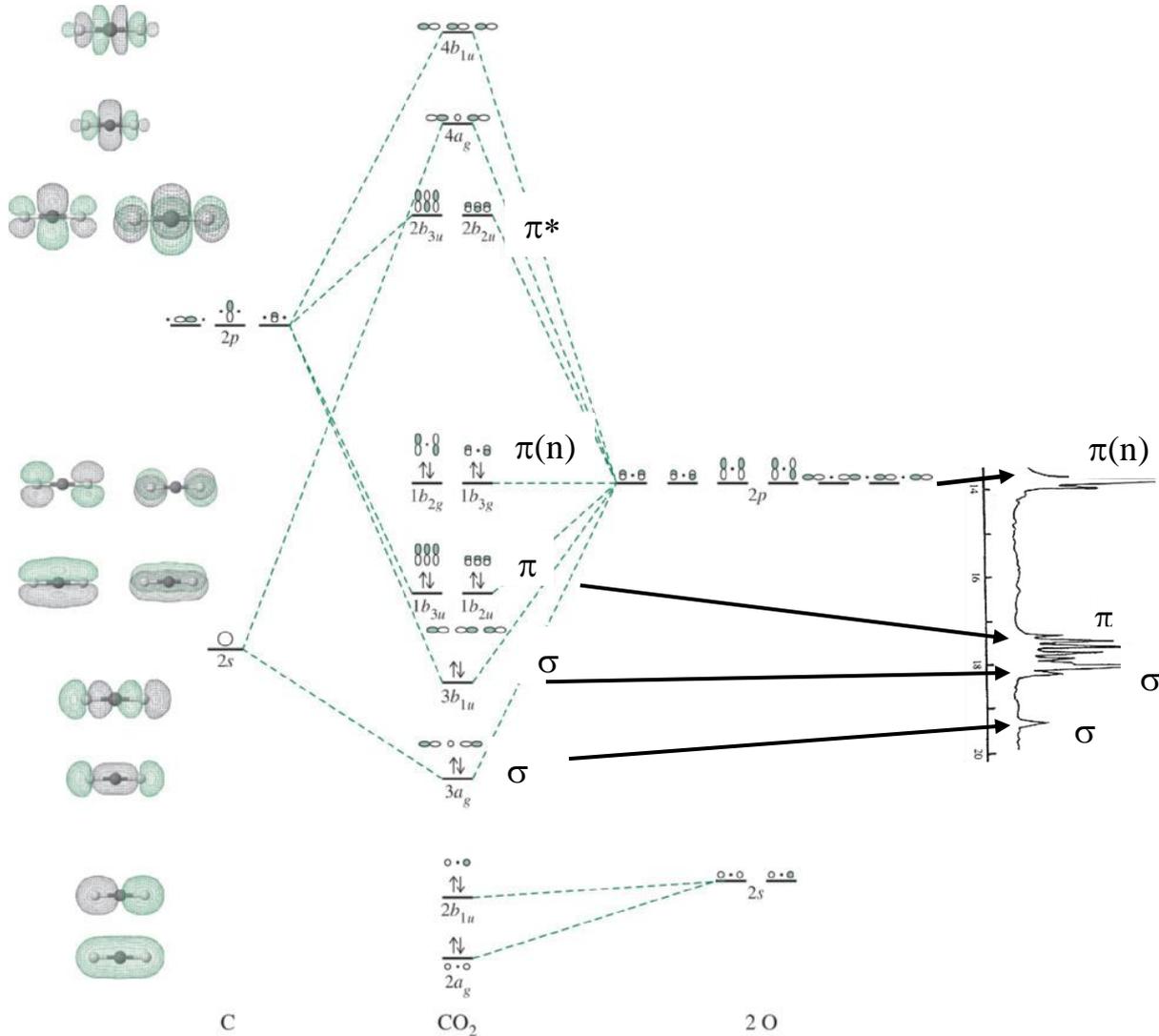
Im Falle von linearen mehratomigen Molekülen ist es – im Sinne einer nullten Näherung – möglich, eine σ/π -Trennung durchzuführen und zunächst ein lokalisiertes σ -Grundgerüst des Moleküls (also ein Grundgerüst aus σ -Einfachbindungen samt den nichtbindenden Elektronenpaaren) festzulegen. Die π -Elektronen finden sich dann in nicht mehr nur zwei Atomen zuordenbaren Molekülorbitalen wieder. Mit anderen Worten: **Wir haben ein delokalisiertes π -System wie im Benzen vor uns**.

Wie dieses π -System aussieht, zeigt das MO-Schema. Dazu benötigt man nicht unbedingt einen großen Rechenaufwand. Strategien zur Auffindung des MO-Schemas sind in der Literatur zu finden.²⁴ Für das Kohlendioxid zeigt Jeffrey Sigman von der School of Science Saint Mary's College auf youtube, wie das

²³ W. England, L. S. Salmon, K. Ruedenberg, Top. Current Chem. **23** (1971) 31; S. Diner, J. P. Malrieu, P. Claverie, Theor. Chim. Acta **13** (1969) 1;

²⁴ R. W. Soukup, R. F. Jameson, Z. f. Chemie **28** (1988) 19;

mit Papier und Bleistift geht.²⁵ Aussagen über die Energie der besetzten Orbitale ermöglichen das Photoelektronenspektrum.



MO Schema CO₂: M. Truong-Son, <https://socratic.org/questions/what-is-linear-combination-of-atomic-orbitals-for-co2> und Photoelektronenspektrum²⁶ (rechts);

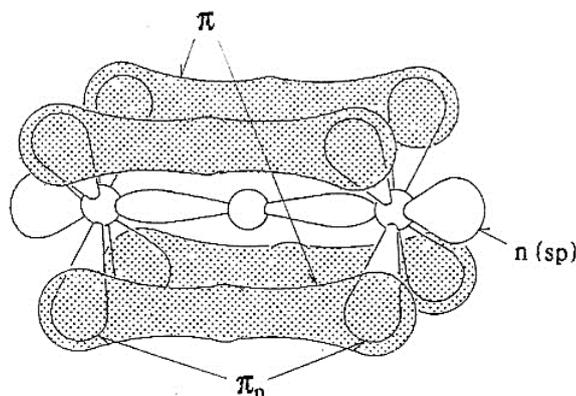
Die beiden HOMOs sind nichtbindende Molekülorbitale. Charakteristisch für das delokalisierte π -System sind die beiden im obigen Schema mit π bezeichneten entarteten (weil orthogonal im Winkel von 90° zueinander stehenden) Molekülorbitale b_{2u} und b_{3a} . **Diese Orbitale sind vollständig delokalisiert und daher wohl auch energetisch stark abgesenkt. Dies ist eine Folgerung der**

²⁵ <https://www.youtube.com/watch?v=aE4A8tisuV4> (12.2.2021)

²⁶ <https://webcache.googleusercontent.com/search?q=cache:fTy1-ZM-oQoJ:https://www.chegg.com/homework-help/questions-and-answers/7-photoelectron-spectrum-co2-shown-co-14-203738-generate-molecular-orbital-diagram-co2-use-q34821530+&cd=6&hl=de&ct=clnk&gl=at> (19.5.2021)

Heisenbergschen Unschärferelation. Darin ist der eigentliche Grund der hohen Stabilität der Moleküls Kohlendioxid zu suchen.

Einen Versuch einer bildlichen Darstellung der besetzten Molekülorbitale haben Soukup und Sone 1992 unternommen.²⁷



CO₂: Darstellung der besetzten Molekülorbitale

Messungen des diesen beiden entarteten bindenden π -Molekülorbitalen entsprechenden Signals im Photoelektronenspektrum ergeben eine Energie (beim Maximum) von ca. 17,5 eV,²⁸ was einer relativ starken Absenkung entspricht (ein beachtlicher Beitrag zur Bindungsenergie - zu vergleichen mit der Energie der beiden nichtbindenden HOMOs von ca. 14 eV).

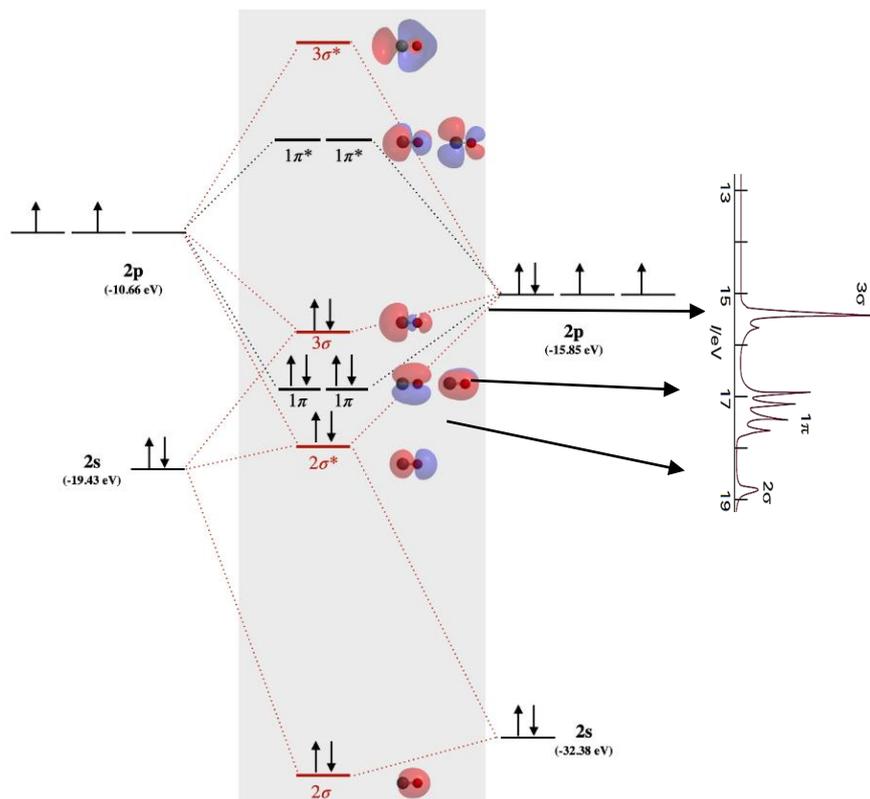
Ein Vergleich der MO-Schemata für CO₂ und CO zeigt sowohl Unterschiede wie Ähnlichkeiten dieser beiden Moleküle. Sehen wir auf die besetzten Orbitale, so ist die Ähnlichkeit der jeweiligen orthogonal im Winkel von 90° stehenden (entarteten) bindenden π -MOs zu erkennen. Das Photoelektronensignal erscheint beim CO bei 17,0 eV, beim CO₂ bei 17,5 eV.

Ein wichtiger Unterschied ist hinsichtlich der HOMOs zu erkennen: Im Falle des CO ist das HOMO ein nichtbindendes σ -Orbital, dem nach neuesten Analysen ein antibindender Charakter zugesprochen wird.²⁹ Beim CO₂ erweisen sich die beiden HOMOs als zwei entartete nichtbindende π -Orbitale, die zu Wechselwirkungen mit Lewis-Akzeptoren befähigen.

²⁷ R. W. Soukup, K. Sone, „Einige Anmerkungen zum Thema Chemische Bindung Teil III: Das Phänomen ‘Delokalisierung’ in Beispielen der Anorganischen Chemie“, *Wissenschaftliche Nachrichten* **90** (1992) 16ff.;

²⁸ D. W. Turner, C. Baker, A. D. Baker, C. R. Bundle, *Molecular Photoelectron Spectroscopy*, Wiley-Interscience, London 1970;

²⁹ Patrick Chaquin, Yves Canac, Christine Lepetit, D Zargarian, Remi Chauvin, “Estimating local bonding/antibonding character of canonical molecular orbitals from their energy derivatives. The case of coordinating lone pair orbitals”, *International Journal of Quantum Chemistry*, **116** (2016) 1285 – 1295.



MO Schema für CO:

[https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Inorganic_Chemistry/Map%3A_Inorganic_Chemistry_\(Miessler_Fischer_Tarr\)/05%3A_Molecular_Orbitals/5.03%3A_Heteronuclear_Diatomic_Molecules/5.3.01%3A_Polar_bonds](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Inorganic_Chemistry/Map%3A_Inorganic_Chemistry_(Miessler_Fischer_Tarr)/05%3A_Molecular_Orbitals/5.03%3A_Heteronuclear_Diatomic_Molecules/5.3.01%3A_Polar_bonds)

Signale des Photoelektronenspektrums bei 15,4 eV sind dem HOMO zuzuordnen, bei ca. 16 eV den beiden entarteten π -Orbitale und bei 18,8 eV dem 2σ -MO.³⁰

Besonders interessant ist ein Vergleich der LUMOs.



Wie aus den Abbildungen für CO_2 und CO zu vermuten ist, müsste für beide Verbindungen eine gute Überlappung mit besetzten d-Orbitalen von Metallen möglich sein: die „back donation“. Das in der Tat so.³¹ Außerdem wurde vor

³⁰ <https://www.chegg.com/homework-help/questions-and-answers/assign-lines-uv-photoelectron-spectrum-co-shown-predict-appearance-uv-photoelectron-spectr-q4310744> (16.3.2021)

³¹ H. Louis, O. U. Akakuru, Ph. Monday, O. O. Funmilayo, “A review on the state-of-the-art advances for CO_2 electro-chemical reduction using metal complex molecular catalysts”, Eclética Química 44 (2019) 11-39: <https://www.redalyc.org/jatsRepo/429/42957662006/html/index.html> (18.3.2021)

kurzem herausgefunden, dass mittels einer derartiger back-donation beispielsweise auch die C-C-Bindung in Carben-CO₂-Komplexen stabilisiert wird.³²

Koordinationsverbindungen des CO₂

CO₂ kann in mehrfacher Weise als Ligand in Metallkomplexen fungieren. Der Einschub von CO₂ in bestimmte Me-C-Bindungen ist schon seit den ersten Publikationen von Victor Grignard zu Beginn des 20. Jahrhunderts bekannt. Die ersten Übergangsmetallkomplexe mit CO₂ wurden nach der Substitution von N₂ in Rh- bzw. Ni-Verbindungen von M. E. Volpin et al. 1969 publiziert.³³ 1975 berichteten M. Aresta und C. F. Nobile von einem η²-CO₂ koordinierten Nickelkomplex (Bindung an das Nickelatom über den Kohlenstoff und über einen der Sauerstoffe).³⁴ 1983 wurde ein η¹-CO₂ (also ein nur über den Kohlenstoff gebundener) Komplex Rh(η¹-CO₂)(Cl)(diars)₂ beschrieben.³⁵ Die Röntgenstrukturanalyse für einen Nickel⁰-Komplex Ni(CO₂)[P(C₆H₁₁)₃] zeigt ein über C **und** O gebundenes CO₂ mit einem Bindungswinkel von 133⁰ und CO-Bindungslängen für das abstehende Sauerstoffatom von 117 pm und das an das Zentralatom gebundene O von 122 pm.³⁶

Die Kenntnis der Bindungsverhältnisse von CO₂ an Metallionen ist nicht zuletzt deswegen von Interesse, um die CO₂-Fixierung bei der Photosynthese zu verstehen. Es ist bekannt, dass das verantwortliche Ribulose-Carboxylase-Enzym namens „Rubisco“ Magnesiumionen enthält.³⁷ Dabei spielt ein sechsfach koordinierter Magnesiumkomplex eine entscheidende Rolle, bei dem das zu fixierende CO₂ zunächst mittels seiner nichtbindenden Elektronenpaare am Sauerstoff eine Donor-Akzeptor-Bindung mit dem Mg²⁺ Zentralatom bildet.³⁸

Auch der Abtransport eines bestimmten Teils an CO₂ (ca. 10%) aus unserem Körper erfolgt unter Beteiligung der Bindung des Kohlendioxids an das Fe²⁺-Zentralatom des Hämoglobins, nämlich (*end-on* gebunden) via Carbamino-hämoglobin.

³² Janet E. Del Bene, Ibon Alkorta, José Elguero, „Carbenes as Electron-Pair Donors To CO₂ for C...C Tetrel Bonds and C–C Covalent Bonds”, J. Phys. Chem. A 2017, 121, 4039–404;

³³ M. E. Volpin, I. S. Kolomnikov, Reaktionen metallorganischer Verbindungen mit Kohlendioxid“, Organometallic Reactions 5 (1975) 313;

³⁴ M. Aresta, C. F. Nobile, Chem. Commun. 1975, 636f.

³⁵ J. C. Calabrese, T. Herskovitz, J. B. Kinney, „Carbon Dioxid Coordination Chemistry 5. The Preparation and Structure of Rh(η¹-CO₂)(Cl)(diars)₂“, J. Am. Chem. Soc 105 (1983) 5914f.

³⁶ N. N. Greenwood, A. Earnshaw, Chemie der Elemente, VCH, Weinheim 1988, S. 369f.

³⁷ David Goodsell, Rubisco: Molecule of the Month, November 2000:

<https://pdb101.rcsb.org/motm/11>

³⁸ J. M. Berg, J. L. Tymoczko, G. R. Gatto jr, L. Stryer, Der Calvin-Zyklus und der Pentosephosphatweg, in: Stryer Biochemie. Springer Spektrum, Berlin, Heidelberg 2018, S. 689ff.

Anmerkungen zum System CO₂ / Wasser

William Brownrigg erkannte 1741 als Erster die Natur der sogenannten Kohlensäure als in Wasser gelöstes Kohlendioxid.³⁹ Er sprach vom *aereal Spirit of mineral fountains*. Joseph Franz von Jacquin schreibt in seinem Lehrbuch von 1810, „dass diese fixe Luft eine wahre Säure ihrer eigenen Art sei“ und verwendet die Bezeichnungen „Luftsäure“ (*acidum aereum*) bzw. auf Grund der Zusammensetzung „Kohlensäure“ (*acidum carbonicum*).

Das System CO₂ und Wasser ist wahrlich ein System „eigener Art“. Es bilden sich zahlreiche neue Spezies. Damit liegt ein Puffersystem vor, das seit den frühesten Tagen dieses Planeten dafür sorgt, dass sich pH-Schwankungen in bestimmten Grenzen halten. Nicht zu vergessen ist, dass das Hydrogencarbonatpuffersystem in unserem Blut nach den gleichen Gesetzmäßigkeiten wirksam ist. Mit unterschiedlicher Geschwindigkeit und Konzentration (letztere pH-abhängig) bilden sich: **Kohlensäure, in Wasser gelöstes CO₂, Hydrogencarbonat und Carbonat**, wobei lange Zeit ungeklärt war, ob reine Kohlensäure H₂CO₃ überhaupt existieren kann.⁴⁰

Das Carbonation CO₃²⁻ gehört wie das Nitration NO₃⁻ und das Boration BO₃³⁻ zu den isoelektronischen XO₃ⁿ⁻ Ionen der Elemente B, C, N der ersten Achterperiode des Periodensystems und - nimmt man BF₃, und SO₃ hinzu - zu den planaren AX₃-Spezies mit 24 Valenzelektronen.⁴¹ Diese Ionen stabilisieren sich durch ein **delokalisiertes π-Elektronensystem**, wobei bei höheren Unterschieden in der Elektronegativität zwischen X und O dieser Effekt deutlich an Bedeutung verliert:

In der Reihe BO₃³⁻, CO₃²⁻, NO₃⁻ betragen die Unterschiede:

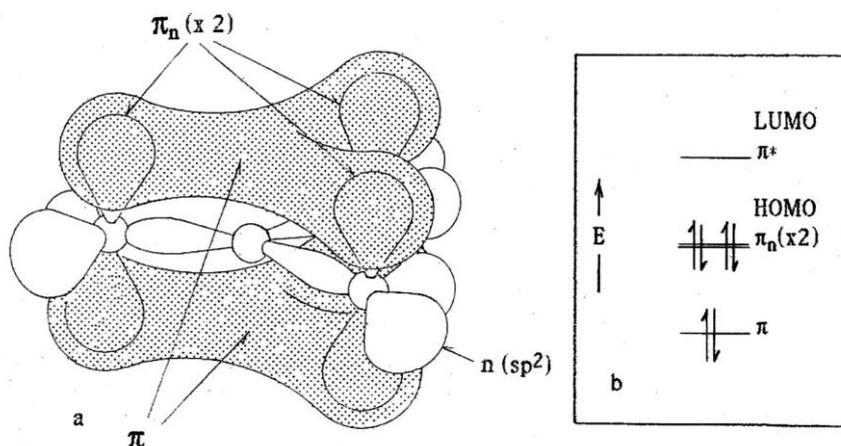
Δ EN: 1,4 0,8 0,4

³⁹ W. Brownrigg, „On the Uses of a Knowledge of Mineral Exhalations when applied to discover the Principles and Properties of Mineral Waters, the Nature of Burning Fountains, and those Poisonous Lakes called Avemi“, read bevor the Royal Soc. Apr. 1841.

⁴⁰ Schon Gerhard Gattow wies 1969 auf die theoretisch berechnete hohe thermodynamische Stabilität dieses Moleküls: G. Gattow, „Kohlensäure – H₂CO₃?“, in: J. F. Cordes (Hg.) Chemie und ihre Grenzgebiete, Bibliogr. Inst. Mannheim, Mannheim etc. 1970, S. 81. Klaus R. Liedl, Erwin Mayer, Andreas Hallbrucker und Mitarbeiter zeigten 2000 mit Hilfe von Berechnungen zur kinetischen Stabilität im Rahmen der Theorie des aktivierten Komplexes, dass absolut wasserfreie H₂CO₃ erstaunlich stabil ist: Th. Loerting, Ch. Tautermann, R. T. Kroemer, I. Kohl, A. Hallbrucker, E. Mayer, K. R. Liedl, „On the Surprising Kinetic Stability of Carbonic Acid (H₂CO₃)“, *Angew. Chem.* 39 (2000) 891–894: <http://homepage.uibk.ac.at/~c724117/publications/loerting00-ange.pdf>

⁴¹ Siehe Soukup und Sone 1992, pp. 16 – 21;

Aus dem MO-Schema ist ersichtlich, dass es in allen XO_3^{n-} Spezies zwei π_n -Molekülorbitale gibt, die das Resultat der Kombination von drei p-Atomorbitalen der Sauerstoffatome sind.



Das Ausmaß der in der Reihe $\text{BO}_3^{3-} < \text{CO}_3^{2-} < \text{NO}_3^-$ zunehmenden Delokalisierung bestimmt nicht nur die Stärke der korrespondierenden Säuren ($\text{H}_3\text{BO}_3 < \text{H}_2\text{CO}_3 < \text{HNO}_3$ der ersten Dissoziationsstufe pKs : $9,23 > 6,46 > -1,33$), sondern auch deren Oxidationskraft sowie deren Fähigkeit zur Bildung von Polyanionen bzw. Polymeren. X-O-Bindungsabstände betragen: B-O im Borat: 136 pm, C-O im Carbonat: 130 pm und N-O im Nitrat: 124 pm.

Danksagung

Der Autor ist Herrn Wolfgang Tomischko (TU Wien) für wertvolle Hinweise dankbar.

Literatur

Wo nicht anders angegeben, sind die verwendeten Daten aus dem CRC-Handbook of Chemistry and Physics, 62nd ed. 1982 entnommen.