

# Kohlenstoff: Kohlenstoffdioxid, Kohlensäure

Kai Hager, WS 98/99

## Gliederung

1	Kohlenstoffdioxid .....	1
1.1	Der Treibhaus-Effekt .....	1
1.2	Hochofen-Verfahren zur Metalloxid-Reduktion .....	2
1.3	CO <sub>2</sub> bei Verbrennung und Atmung .....	3
1.4	CO <sub>2</sub> im „Soda-Wasser“ .....	6
2	Kohlensäure .....	6

**Einstieg:** Dieser Vortrag hat die Kohlensäure und ihr Anhydrid, das Kohlenstoffdioxid, zum Thema. Letzteres steht im Mittelpunkt der aktuellen Klima-Diskussion. So wurde auf der Umweltkonferenz in Buenos Aires eine Reduktion der CO<sub>2</sub>-Emissionen um 5% bis zum Jahr 2008 (evtl. 2012) beschlossen. Man befürchtet, dass der anthropogene CO<sub>2</sub>-Ausstoß den natürlichen Treibhaus-Effekt verstärken könnte. Warum trägt CO<sub>2</sub> zum Treibhauseffekt bei?

## 1 Kohlenstoffdioxid

### 1.1 Der Treibhaus-Effekt

CO<sub>2</sub> ist ein lineares, symmetrisch gebautes Molekül, dessen mesomere Grenz-Strukturen von geringer Bedeutung sind:

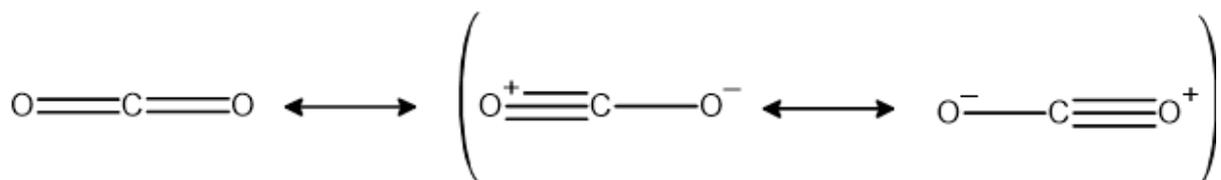


Abb. 1.1: Mesomere Grenzstrukturen von CO<sub>2</sub>

Somit ist CO<sub>2</sub> kein (permanenter) Dipol. Doch aufgrund einer zweifach entarteten Biegeschwingung bei einer Wellenlänge von 10 mm entsteht ein temporäres Dipol-Moment und CO<sub>2</sub> ist somit IR-aktiv:

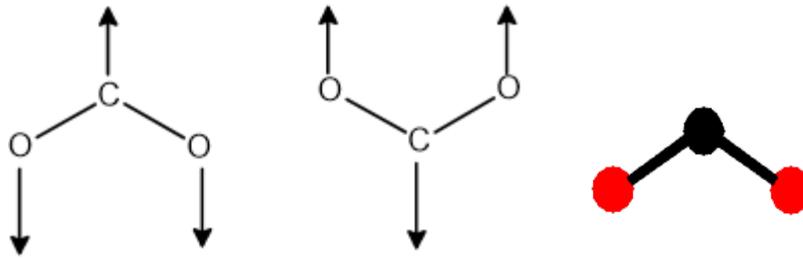


Abb. 1.2: IR-Aktivität von CO<sub>2</sub>

IR-Aktivität von CO<sub>2</sub> bedeutet gleichzeitig, dass die terrestrische Ausstrahlung der Erde vermindert wird und CO<sub>2</sub> somit zu ihrer Erwärmung beiträgt. CO<sub>2</sub> ist, nach Wasserdampf, das wichtigste klimarelevante Gas.

Es ist das einzige thermodynamisch stabile Kohlenstoffoxid und kann, als schwaches Oxidationsmittel, nur mit stark elektropositiven Metallen, Wasserstoff oder Koks reduziert werden (Reduktion zu CO bei ca. 1.200°C, Reduktion zu C bei ca. 2.800°C). Dieser Vorgang kommt in der Technik beim Hochofen-Verfahren zur Metalloxid-Reduktion zum Einsatz.

## 1.2 Hochofen-Verfahren zur Metalloxid-Reduktion

Ein Hochofen unterteilt sich prinzipiell in vier Bereiche, denen vier Reaktionszonen zugeordnet werden können:

Hochofenverfahren zur Metallreduktion:

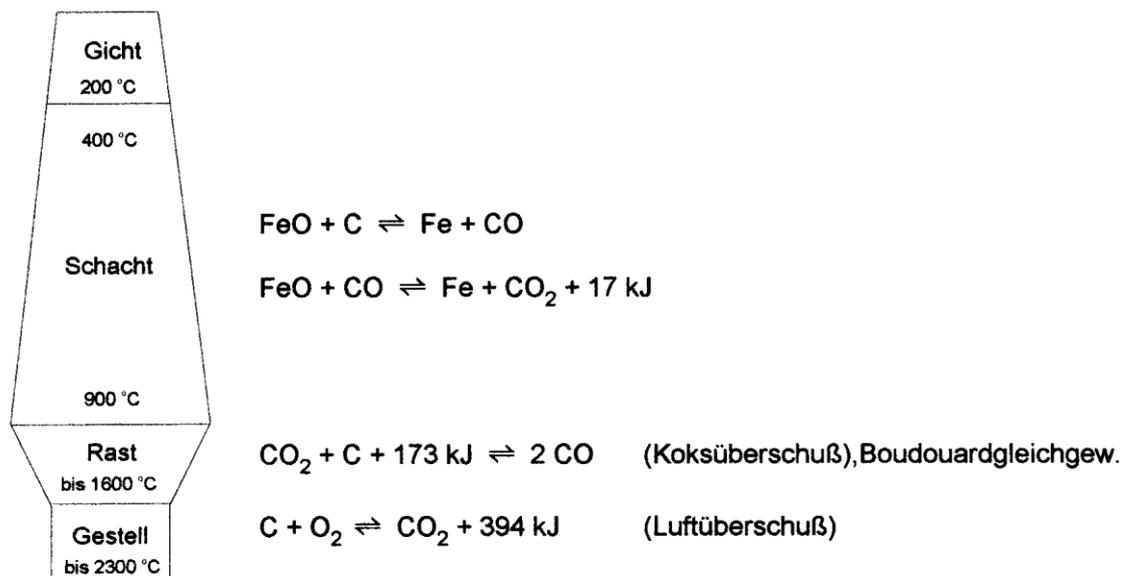


Abb. 1.3: CO<sub>2</sub> im Hochofen-Prozess

Im Bereich des **Gestells** wird Koks mit Hilfe von über Ring-Leitungen eingeblasener Heißluft zu CO<sub>2</sub> oxidiert. In Folge dieser exothermen Reaktion entstehen Temperaturen bis zu 2.300°C. Im darüber liegenden Bereich, der **Rast**, wird das entstandene CO<sub>2</sub> unter Koks-Überschuss zu CO reduziert. Diese Gleichgewichtsreaktion, die als **Boudouard-Gleichgewicht** bezeichnet wird, ist endotherm und es kommt zu einer Abkühlung auf ca. 1.600°C. Das Boudouard-Gleichgewicht weist als endotherme Volumen-Vermehrung sowohl eine Druck-Abhängigkeit als auch eine Temperatur-Abhängigkeit (s. u.) auf.

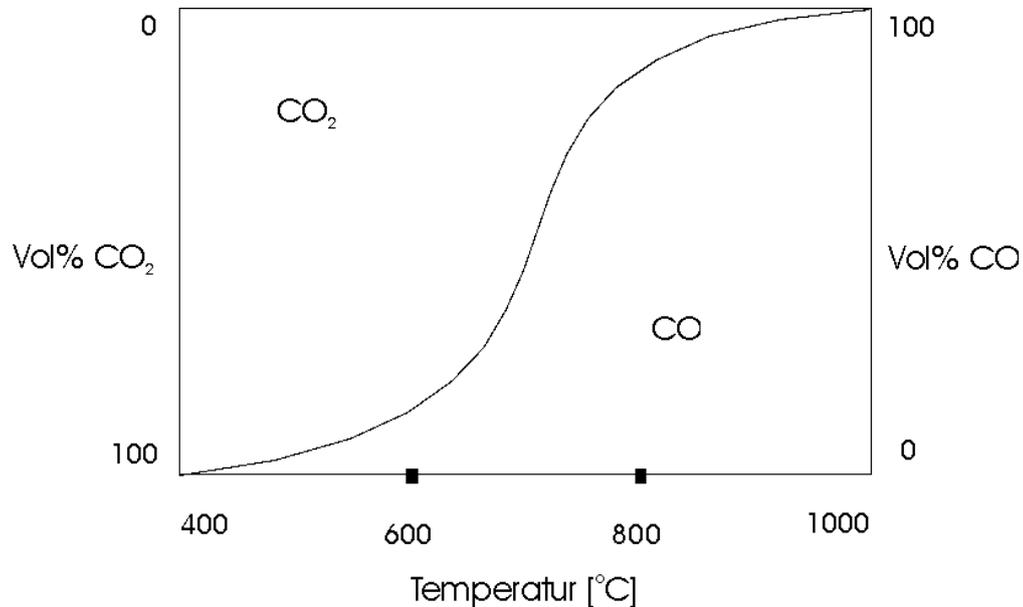


Abb. 1.4: Temperatur-Abhängigkeit des Boudouard-Gleichgewichts

Das entstandene CO reduziert im **Schacht** das Fe(II)-oxid zu elementarem Metall Fe. Die niedrigen Temperaturen im Schacht (900 - 400°C) haben eine Neueinstellung des Boudouard-Gleichgewichts zugunsten des CO<sub>2</sub> zur Folge. Dabei entsteht vermehrt Kohlenstoff, der jedoch seinerseits eine direkte Reduktion der Metalloxide bewirkt. In der **Gicht** befindet sich ein Gas-Fang, über den die Abgase abgeführt und gereinigt werden. Über einen **Füll-Trichter** wird der Ofen hier abwechselnd mit Schichten von Koks und Erz beschickt. Im Gemisch schmilzt das reduzierte Eisen im Bereich der Rast und kann im Gestell abgestochen werden. Der Hochofen arbeitet also im **Gegenstrom-Verfahren**: die Gase strömen von unten nach oben, die Beschickung erfolgt von oben nach unten. Verunreinigungen werden durch gezielte Beimengung von Zuschlägen als leichtere **Schlacke**, meist Calcium-Aluminium-Silikate, im Gestell über dem flüssigen Metall abgestochen.

### 1.3 CO<sub>2</sub> bei Verbrennung und Atmung

CO<sub>2</sub> unterstützt als schwaches Oxidationsmittel die Verbrennung und Atmung nicht. Es kommt darum auch in Feuerlöschern zum Einsatz. Aufgrund seiner relativ hohen kritischen Temperatur von 31°C kann CO<sub>2</sub> in flüssigem Zustand in grauen Stahlflaschen aufbewahrt werden. Dies wird im Zustandsdiagramm von CO<sub>2</sub> deutlich.

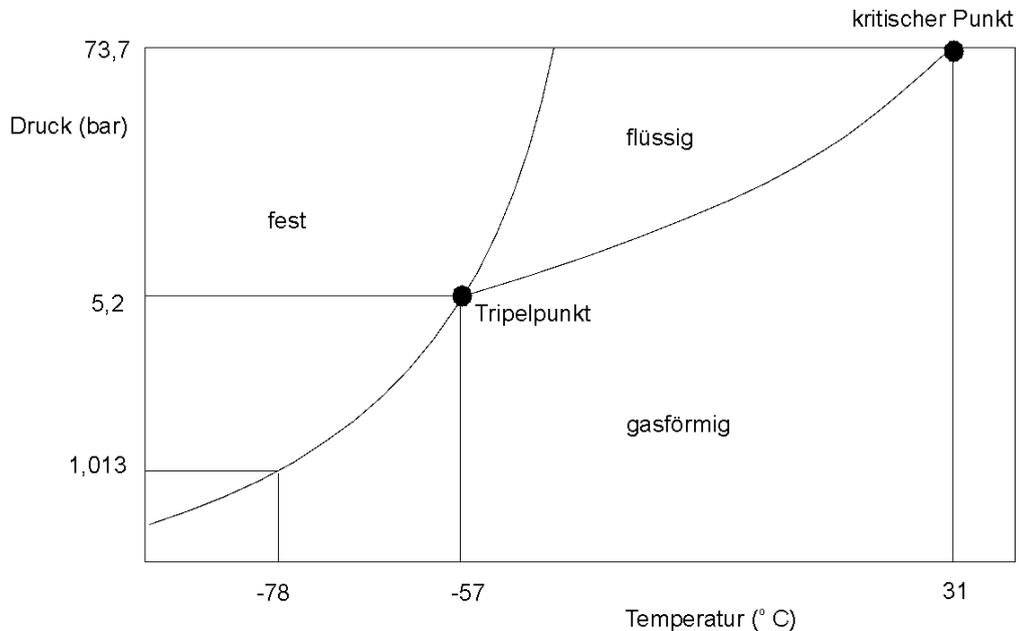


Abb. 1.5: Zustandsdiagramm von CO<sub>2</sub>

Festes CO<sub>2</sub> hat einen relativ niedrigen Sublimationspunkt (-78°C bei 1 at)

**Versuch:** Beobachtungen bei der Benutzung eines CO<sub>2</sub>-Feuerlöschers

**Material:**

- CO<sub>2</sub>-Feuerlöscher

**Durchführung:** Betätigung des Feuerlöschers, bis sich Trockeneis am Ventil bildet.

**Beobachtung:** Gasförmiges CO<sub>2</sub> ist schwerer als Luft (Dichte: 1,98 g/L bei 0°C und 1.060hPa) und sinkt zu Boden. Aufgrund der Abkühlung im Bereich des Ventils unterhalb von -78°C entsteht festes, eisähnliches CO<sub>2</sub> (als „Trockeneis“ im Handel), das langsam wieder sublimiert (vgl. Zustandsdiagramm).

Der Grund liegt darin, dass im Molekül-Gitter zwischen den CO<sub>2</sub>-Molekülen nur schwache Wechselwirkungen bestehen, im Vergleich zu den starken Atom-Bindungen innerhalb der Moleküle.

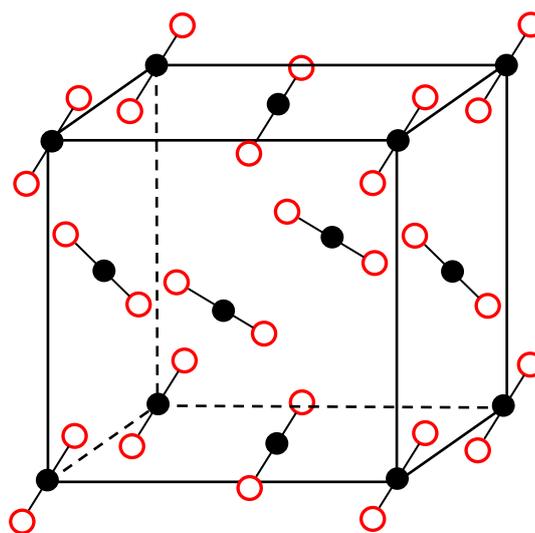


Abb. 1.6: Kristall-Gitter von Kohlenstoffdioxid [nach 2] ○ O – Atom ● C – Atom

CO<sub>2</sub> kann als schwaches Oxidationsmittel jedoch mit stark elektropositiven Metallen (vgl. oben), wie z. B. Magnesium, oxidiert werden. Magnesium brennt in einer CO<sub>2</sub>-Atmosphäre.

## Versuch: Verbrennung von Magnesium in einem Trockeneis-Block

### Material:

- Hammer
- Meisel
- Schraubendreher

### Chemikalien

- **Magnesium-Pulver**  
CAS-Nr.: 7439-95-4  
 Gefahr  
H250, H260  
P222, P223, P422, P231+P232,  
P370+P378
- **Magnesium-Band**  
CAS-Nr.: 7439-95-4
- **Trockeneis (CO<sub>2</sub>) (s)**  
T < -78°C  
CAS-Nr.: 124-38-9  
 Achtung  
H280, H281  
P403
- **Magnesium-Späne**  
CAS-Nr.: 7439-95-4  
 Gefahr  
H228, H252, H261  
P210, P223

**Durchführung:** Ein Trockeneis-Block (ca. 15\*15\*15 cm) wird in zwei Hälften gespalten. In eine der beiden Hälften wird mit Hilfe eines Schraubenziehers oder Meisels eine Mulde eingearbeitet. Diese wird mit einer Mischung von Magnesium-Spänen und -Pulver gefüllt und mit einem Magnesium-Band als Lunte versehen. Das Magnesium-Band wird nun entzündet und die zweite Hälfte des Blockes als Deckel aufgesetzt. Die beiden später aufeinanderliegenden Seiten der Blöcke müssen zum Gelingen des Versuches exakt miteinander abschließen.

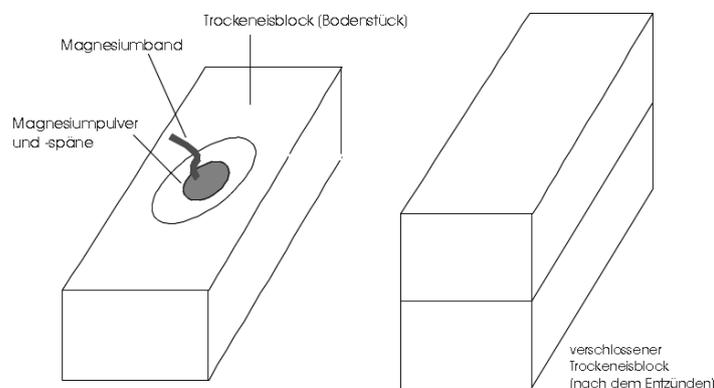


Abb. 1.7: Versuchsanordnung „Grat“

**Beobachtung:** Es ist eine eindrucksvolle Licht-Erscheinung, verbunden mit einer Rauch- und Funken-Entwicklung, zu beobachten. Nachdem das Magnesium erloschen ist kann man innerhalb des Blockes schwarzen Kohlenstoff sehen. Das CO<sub>2</sub> wird also bis zum Kohlenstoff reduziert.

Bei der Photosynthese wird CO<sub>2</sub> im Calvin-Zyklus fixiert. Bei der Atmung entsteht CO<sub>2</sub> durch Decarboxylierungen im Citratzyklus. Obwohl es die Atmung nicht unterstützt ist es nicht giftig (MAK = 5.000 ppm). Da jedoch die zentrale Atem-Regulation vom CO<sub>2</sub>-Gehalt des Blutes gesteuert wird, führen Konzentrationen von 15 Vol% zu Atem-Lähmung und Tod.

Jeder von uns nimmt CO<sub>2</sub> täglich mit der Nahrung zu sich, z. B. in Form von kohlenstoffdioxidhaltigen Getränken.

## 1.4 CO<sub>2</sub> im „Soda-Wasser“

"Soda-Wasser" wurde vom englischen Chemiker Joseph Priestley entwickelt und stellt eine Lösung von CO<sub>2</sub> in Wasser dar. Die Lösung wird in einer Dose oder Flasche bei einem CO<sub>2</sub>-Druck von 200 bis 300 kPa verschlossen. Aufgrund der guten physikalischen Löslichkeit von 1L CO<sub>2</sub> / 1L H<sub>2</sub>O können über 3L CO<sub>2</sub> gelöst werden. Beim Öffnen der Flasche entweicht das CO<sub>2</sub> teilweise aufgrund der Druck-Erniedrigung. In Folge der schnellen Expansion des Gases kommt es im Bereich des Flaschen-Halses zu einer kurzzeitigen Abkühlung auf bis zu -30°C. Durch diese niedrigen Temperaturen kondensiert der Wasserdampf und sinkt zusammen mit dem schwereren CO<sub>2</sub> als feiner Nebel am Flaschenrand nach unten. Die Druck-Erniedrigung hat außerdem eine Wiedereinstellung des Gleichgewichts zwischen gasförmigem und gelöstem CO<sub>2</sub> zur Folge. Die Kohlenstoffdioxid-Moleküle bilden an Kondensationskeimen winzige Mikrobläschen, die kurze Zeit später als größere Blasen sichtbar werden und aus dem Wasser entweichen.

CO<sub>2</sub>-haltige Getränke regen den Kreislauf und die Atmung an und haben einen säuerlichen Geruch und Geschmack. Dies ist darauf zurückzuführen, dass CO<sub>2</sub> in Wasser Kohlensäure bildet, welche in Hydrogencarbonat-Ionen HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> und Oxonium-Ionen H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> dissoziiert.

## 2 Kohlensäure



Kohlensäure ist theoretisch eine mittelstarke Säure

$$\text{Dissoziationskonstante } K_1 = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = 1,3 \cdot 10^{-4} \quad \text{p}K_{S1} = 3,88$$

99,8% der unbeständigen Säure liegen jedoch als hydratisiertes CO<sub>2</sub> vor:

$$\text{scheinbare Dissoziationskonstante } K_1 = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_2]} = 4,5 \cdot 10^{-7} \quad \text{p}K_{S1} = 6,35$$

Kohlensäure ist somit praktisch eine **schwache Säure**.

Es ist also falsch, das Kohlenstoffdioxid in Mineralwässern als Kohlensäure zu bezeichnen, wie man es häufig auf den Etiketten der Flaschen lesen kann.

Die Bestimmung der Kohlensäure-Konzentration in wässriger Lösung gelingt nur durch momentane Neutralisation, da die Kohlensäure aus gelöstem CO<sub>2</sub> nachgebildet wird. Die Wiedereinstellung des Gleichgewichts benötigt dabei mehrere Sekunden, was man in folgendem Versuch zeigen kann.

**Versuch:** Kurzzeitige Neutralisation von Mineralwasser

**Material:**

- Becherglas, 250 mL
- Pasteur-Pipette, Hütchen

**Chemikalien:**

- **Natronlauge**  
c= 1 mol/L  
CAS-Nr.: 1310-73-2



Gefahr

H290, H314  
P280, P303+P361+P353, P305+P351+P338

- **Phenolphthalein-Lösung**  
ethanolisch (Indikator)  
w= 1%  
CAS-Nr.: 77-09-8



Gefahr

H350, H226, H319, H341  
P201, P210, P305+P351+P338, P308+P313

**Durchführung:** 100 mL Mineralwasser (nicht Kohlensäurearmes oder abgestandenes Wasser verwenden!) werden in einem nicht zu großen Becherglas mit 4 - 5 Tropfen Phenolphthalein-Lösung versetzt. Nun werden ca. 5 mL 1M NaOH zu der farblosen Flüssigkeit zugegeben.

**Beobachtung:** Die farblose Lösung färbt sich rot. Nach wenigen Sekunden entfärbt sich die Lösung wieder, da sich der pH-Wert durch Nachbildung von Kohlensäure aus gelöstem  $\text{CO}_2$  wieder erniedrigt.

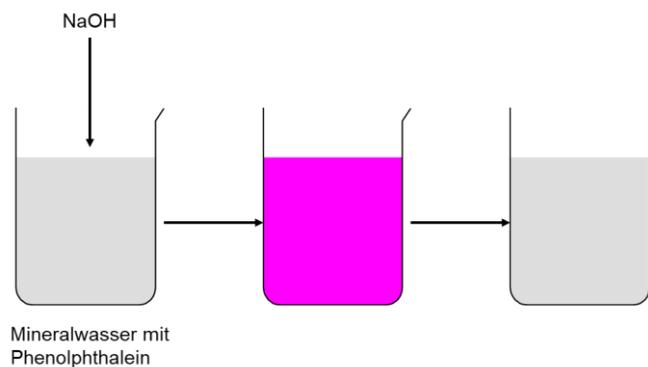


Abb. 2.1: Versuch zu den Säure-Eigenschaften

Kohlensäure lässt sich nicht aus wässriger Lösung isolieren, da das Anhydrid  $\text{CO}_2$  bei Überschreitung der Löslichkeit entweicht.

Im Blut erfolgt der Transport von  $\text{CO}_2$  in Form von Hydrogencarbonat-Ionen, welche gut wasserlöslich sind. Durch das Enzym Carboanhydrase in den Erythrozyten verläuft die Bildung von Hydrogencarbonat-Ionen aus  $\text{CO}_2$  um den Faktor 10.000 schneller. Es können dabei von einem Enzym-Molekül pro Sekunde 400.000  $\text{CO}_2$ -Moleküle umgesetzt werden!

Neben den Hydrogencarbonaten gibt es noch eine zweite Reihe von Salzen der Kohlensäure, die Carbonate. Aus ihnen kann  $\text{CO}_2$  durch Säurezugabe oder hohe Drücke freigesetzt werden.

**Zusammenfassung:** fehlt.

**Abschluss:** *Darauf beruht auch eine Theorie zum Aussterben der Dinosaurier, wonach ein Meteorit in eine große Kalkstein-Formation eingeschlagen sein soll. Aufgrund der hohen Drücke wäre so viel CO<sub>2</sub> freigesetzt worden, dass eine dadurch verursachte Verstärkung des Treibhaus-Effektes zum Aussterben der Nahrungspflanzen und somit auch der Dinosaurier selbst geführt habe. Diese Theorie konnte jedoch von Wissenschaftlern der Uni-Bayreuth widerlegt werden, da bei diesen Bedingungen nur sehr wenig CO<sub>2</sub> aus den Carbonaten freigesetzt wird.*

*Zu der Entwicklung unseres heutigen anthropogenen Treibhaus-Effektes existieren viele gegensätzliche Theorien. Welche Klima-Veränderungen tatsächlich eintreten oder ob es überhaupt zu Veränderungen des Welt-Klimas kommt, wird erst in einigen Jahren sicher zu beantworten sein.*

#### **Quellen:**

1. Holleman, ?; Wiberg, ?: Lehrbuch der Anorganischen Chemie, 101. Auflage, Walter de Gruyter, Berlin 1995.
2. Riedel, ?: Anorganische Chemie, 3. Auflage, Walter de Gruyter, New York 1994.
3. Heintz, Reinhardt, Chemie und Umwelt, Vieweg & Sohn, Braunschweig 1990.
4. J. Falbe, M. Regitz (Hrsg.), Römpp Lexikon der Chemie, 10. Auflage, Thieme, Stuttgart 1997.
5. L. Stryer, Biochemie, Spektrum der Wissenschaft, Heidelberg 1990.
6. P. Atkins, J. Beran, Chemie, VCH, Weinheim 1996.
7. Nordbayerischer Kurier, 21. / 22. November 1998, "Reise ins Erdinnere"