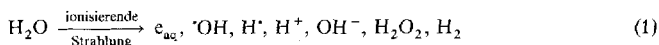


# Untersuchung der Kinetik der Phosgenhydrolyse in wäßriger Lösung durch Pulsradiolyse\*\*

Ralf Mertens, Clemens von Sonntag\*, Johan Lind und Gabor Merenyi\*

Phosgen ist ein bedeutendes großtechnisches Zwischenprodukt, von dem jährlich ca. 2 Millionen Tonnen hergestellt werden<sup>[1]</sup>, und es ist ein Endprodukt des radikalischen Abbaus chlorierter Kohlenwasserstoffe (wohl dokumentiert in der Gasphase<sup>[2]</sup>). Für die Aufbereitung von Abwasser, aber auch von Trinkwasser gewinnen in den letzten Jahren Prozesse zunehmend an Bedeutung, die auf der Bildung von OH-Radikalen beruhen („Advanced Oxidation Process“, z.B. UV/Wasserstoffperoxid, UV/Ozon, Ozon/Wasserstoffperoxid)<sup>[3]</sup>. Der Mechanismus des Abbaus chlorierter Kohlenwasserstoffe kann durch Pulsradiolyse in Verbindung mit konduktometrischen Messungen sehr gut untersucht werden, da die Freisetzung von Chlorid-Ionen (und damit auch die Bildung von Protonen) als Folge des oxidativen Abbaus zu einer Leitfähigkeitsänderung führt. Um die kinetischen Komponenten einem bestimmten Elementarprozeß, z.B. der Hydrolyse von Phosgen, mit Sicherheit zuordnen zu können, müssen die kinetischen Parameter aus einer unabhängigen Quelle bekannt sein. Über die Geschwindigkeit der Hydrolyse von Phosgen in Wasser gibt es zwei Berichte<sup>[4, 5]</sup>, von denen nur eine<sup>[5]</sup> für diese Arbeit von Bedeutung ist. Die Autoren hatten Phosgengas in einem kurzen, laminaren Jet gelöst, die von den wäßrigen Lösungen aufgenommene Salzsäure titriert und die Ergebnisse im Rahmen einer Nicht-Gleichgewichts-Absorption-plus-Reaktion-Theorie interpretiert. Die auf 25 °C extrapolierten Geschwindigkeitskonstanten waren  $6\text{ s}^{-1}$  für die spontane und  $1.6 \times 10^4\text{ dm}^3\text{ mol}^{-1}\text{ s}^{-1}$  für die  $\text{OH}^-$ -induzierte Hydrolyse. Wir berichten nun über die Bestimmung dieser Geschwindigkeitskonstanten mit einer anderen Methode, der Pulsradiolyse. Die Pulsradiolyse wird hauptsächlich zur Untersuchung von Radikalreaktionen genutzt<sup>[6, 7]</sup>, jedoch belegen die hier vorgestellten Ergebnisse, daß sie sich auch zur Aufklärung der Kinetik nichtradikalischer Prozesse, die meist von allgemeinerem Interesse sind, eignet.

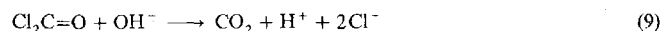
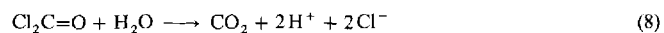
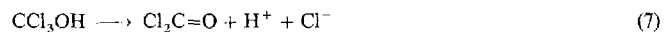
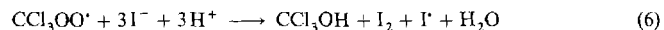
Bei der Radiolyse von Wasser werden als radikalische Intermediate OH-Radikale, solvatisierte Elektronen und H-Atome gebildet [Reaktion (1)]. OH-Radikale und solvatisierte Elektro-



nen entstehen in etwa der gleichen Menge ( $G(\text{OH}) \approx G(e_{\text{aq}}) \approx 2.8 \times 10^{-7}\text{ mol J}^{-1}$ ;  $G$  = auf die absorbierte Energie in J bezogene Menge an gebildeter Spezies in mol); H-Atome sind von untergeordneter Bedeutung ( $G(\text{H}^\bullet) \approx 0.6 \times 10^{-7}\text{ mol J}^{-1}$ )<sup>[8]</sup>. Die OH-Radikale reagieren nicht mit gelöstem Tetrachlorkohlenstoff, solvatisierte Elektronen und H-Atome liefern jedoch rasch Trichlormethylradikale [Reaktionen (2) und (3)],



$k_2 = 1.6 \times 10^{10}\text{ dm}^3\text{ mol}^{-1}\text{ s}^{-1}$ ,  $k_3 = 3.8 \times 10^7\text{ dm}^3\text{ mol}^{-1}\text{ s}^{-1}$ )<sup>[9]</sup>. Ausgehend vom Trichlormethylradikal gibt es zwei denkbare Wege zu Phosgen über seinen (wahrscheinlich sehr kurzlebigen) Vorläufer Trichlormethanol: Man kann entweder das Trichlormethylradikal mit dem OH-Radikal zur Reaktion bringen [Reaktion (4)], oder man überführt das Trichlormethylradikal mit Sauerstoff in das Trichlormethylperoxyradikal [Reaktion (5)] und reduziert dieses mit dem Iodid-Ion [Reaktion (6)]<sup>[10]</sup>. In den Reaktionen (4)–(7) werden Trichlormethanol bzw. Phosgen sehr rasch in situ gebildet, und ihre Hydrolyse [Reaktionen (7)–(9)] kann anhand von Leitfähigkeitsänderungen verfolgt werden. Beide Wege werden im folgenden diskutiert.



Mit Tetrachlorkohlenstoff gesättigte, sauerstofffreie wäßrige Lösungen wurden mit Pulsen energiereicherer Elektronen (2.7 MeV) von 1 µs Dauer bestrahlt. Gleich nach dem Puls, sobald die aus der Bildung von  $\text{H}^+$  und  $\text{OH}^-$  während des Pulses entstandene Überschußleitfähigkeit abgeklungen ist, wurde ein Anstieg der Leitfähigkeit beobachtet, der einer Ausbeute von ca.  $3.4 \times 10^{-7}\text{ mol J}^{-1}$  (basierend auf der Bildung eines Protons und eines Anions) entspricht (Abb. 1). Dieser Leitfähig-

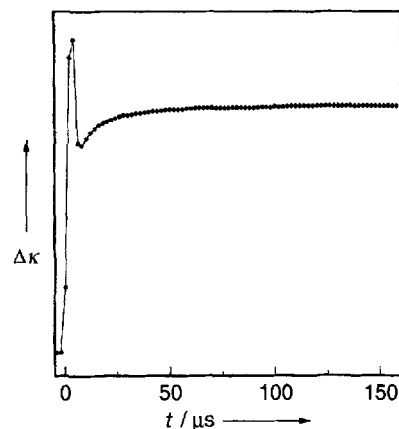


Abb. 1. Pulsradiolyse von Ar-gesättigten, wäßrigen  $\text{CCl}_4$ -Lösungen bei 25 °C. Die Änderung der Leitfähigkeit  $\kappa$  als Funktion der Zeit (bis 150 µs) spiegelt die Reaktion der solvatisierten Elektronen und der H-Atome mit den  $\text{CCl}_4$ -Molekülen und den (raschen) Zerfall der  $\text{CCl}_3\text{OH}$ -Moleküle wider.

keitsanstieg kann auf die Reaktionen (2) und (3) zurückgeführt werden. Die dabei gebildeten  $\text{CCl}_3$ -Radikale und die OH-Radikale aus der Photolyse reagieren bimolekular gemäß den Reaktionen (4), (10) und (11). Die Geschwindigkeitskonstanten der



Reaktionen (10) und (11) sind bekannt ( $2k_{10} = 7.4 \times 10^8\text{ dm}^3\text{ mol}^{-1}\text{ s}^{-1}$ )<sup>[11]</sup>,  $2k_{11} = 1.1 \times 10^{10}\text{ dm}^3\text{ mol}^{-1}\text{ s}^{-1}$ )<sup>[9]</sup>). In Anbe-

[\*] Prof. Dr. C. von Sonntag, Dipl.-Chem. R. Mertens  
Max-Planck-Institut für Strahlenchemie  
Postfach 101365, D-45413 Mülheim an der Ruhr  
Telefax: Int. + 208/304-3951  
Dr. G. Merenyi, Dr. J. Lind  
Department of Nuclear Chemistry, Royal Institute of Technology  
S-10044 Stockholm (Schweden)

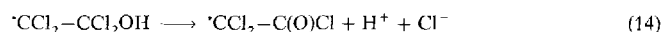
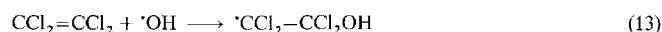
[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Bundesministerium für Forschung und Technologie gefördert (Projekte 02-WT-9078 und 02-WT-9288).

tracht der großen Geschwindigkeitskonstante für die Dimerisierung der OH-Radikale darf man für  $k_4$  einen Wert von  $6 \times 10^9 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  annehmen. Bei der verwendeten Dosis von 12–60 Gy pro Puls ergibt dies eine erste Halbwertszeit der Radikale in der Größenordnung von 5–16  $\mu\text{s}$  und eine Trichlormethanolausbeute von 30% der Trichlormethylradikale (Computersimulation). Nach der Neutralisation der in Reaktion (1) gebildeten  $\text{H}^+$  und  $\text{OH}^-$  wird eine Leitfähigkeitszunahme im Bereich von 5–16  $\mu\text{s}$  beobachtet (Abb. 1). Eine genaue Auswertung dieses Leitfähigkeitsanstiegs ist nicht möglich, da sich Abbau durch Neutralisation [Rekombination von  $\text{H}^+$  und  $\text{OH}^-$  aus Reaktion (1)] und erneuter Aufbau [Reaktion (7)] überlappen. Ein Leitfähigkeitsanstieg bedeutet, daß beim gegebenen pH-Wert (ca. 5.6–6) das Trichlormethanol entweder vollständig dissoziiert ist [Reaktion (12)] oder schon während seiner Bildung hydrolysiert wird ( $k_7 \geq 8 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ ).

Auf der Basis von  $\text{pK}(\text{CH}_3\text{OH}) = 16$  und unter Verwendung der bekannten Inkremente für den elektronenziehenden Effekt von Cl-Substituenten<sup>[12]</sup> schätzt man einen  $\text{pK}(\text{CCl}_3\text{OH})$ -Wert von 3.5–4 [Gleichgewicht (12/–12)]. Daher kann nicht ausgeschlossen werden, daß beim pH-Wert der Experimente die beobachtete Leitfähigkeitszunahme auf Reaktion (12) zurückzuführen



ren ist. Jedoch sollte die Chlorideliminierung nach vollzogener Deprotonierung sehr rasch sein, d. h. daß Trichlormethanol in der Tat sehr rasch zerfällt. Der zuvor genannte Wert von  $k_7 \geq 8 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$  ist natürlich nur eine untere Grenze; der Trichlormethanolzerfall könnte noch sehr viel rascher verlaufen. Ein geminales Chlorhydrin ähnlich dem Trichlormethanol (wenngleich mit einem ungepaarten Elektron in der  $\beta$ -Position) entsteht auch bei der Reaktion eines OH-Radikals mit Tetrachlorethen [Reaktion (13)]. In diesem Fall wird HCl in  $\leq 3 \mu\text{s}$  freigesetzt [Reaktion (14)], d. h.  $k_{14} \geq 7 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ <sup>[13]</sup>. Wir schließen dar-



aus, daß Phosgen in  $\leq 50 \mu\text{s}$  in situ gebildet wird. Jeder weitere Leitfähigkeitsanstieg muß dann auf seine Hydrolyse zurückzuführen sein.

Aus Abbildung 2 entnimmt man, daß ein dritter Leitfähigkeitsanstieg im 100 ms-Bereich liegt. Dieser Anstieg entspricht einer Ausbeute von  $2.2 \times 10^{-7} \text{ mol J}^{-1}$ , und seine Halbwertszeit ist unabhängig von der Dosisleistung (Dosis pro Puls). Aus diesen Daten folgt, daß die Geschwindigkeitskonstante der spontanen Phosgenhydrolyse bei 25 °C  $k_8 = 9 \text{ s}^{-1}$  beträgt.

Weitere Experimente wurden im Alkalischen durchgeführt. Dort führt die Bildung von  $\text{H}^+$  und  $\text{Cl}^-$  zu einer Abnahme der Leitfähigkeit, da die stark leitenden Hydroxid-Ionen durch die weniger stark leitenden Chlorid-Ionen ersetzt werden. Es zeigte sich, daß die Geschwindigkeit im dritten Bereich der Leitfähigkeitsänderung mit steigender Hydroxid-Ionen-Konzentration zunimmt. Im basischen Bereich sind die Leitfähigkeitsänderungen nicht monoexponentiell. Das war erwartet worden, da der in der Literatur<sup>[5]</sup> berichtete Wert von  $k_9 = 1.6 \times 10^4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  sehr nahe am Wert der Reaktion von  $\text{OH}^-$  mit  $\text{CO}_2$  ( $k(\text{OH}^- + \text{CO}_2 \rightarrow \text{HCO}_3^-) = 6.9 \times 10^3 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ <sup>[14]</sup>) liegt. Daher wurde hier nur der erste (schnellere) Teil der Leitfähigkeitsänderung einer Reaktion erster Ordnung angepaßt. Das Resultat ist im Einschub von Abbildung 2 graphisch dargestellt (o). Aus der Steigung der Geraden erhält man  $k_9 = 2.8 \times 10^4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , in recht guter Übereinstimmung mit dem Wert aus der Literatur<sup>[5]</sup>.

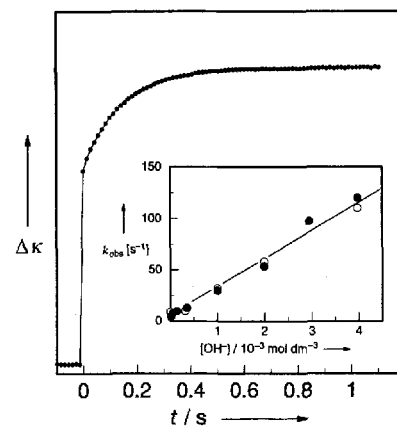
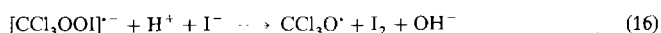


Abb. 2. Pulsradiolyse von Ar-gesättigten, wäßrigen  $\text{CCl}_4$ -Lösungen bei 25 °C. Die Änderung der Leitfähigkeit als Funktion der Zeit (bis 1 s) spiegelt die Hydrolyse des Phosgens wider. Einschub: Hydrolyse von Phosgen im Alkalischen; Geschwindigkeit der Leitfähigkeitsänderung als Funktion der  $\text{OH}^-$ -Konzentration. o: Trichlormethylradikal-plus-OH-Radikal-Methode; •: Trichlormethylperoxyradikal-plus-Iodid-Ionen-Methode.

Um die Bildung von Phosgen im untersuchten System abzuschern, wurden einige  $\gamma$ -Radiolyseexperimente unternommen. Kohlendioxid ( $G(\text{CO}_2) = 1.0 \times 10^{-7} \text{ mol J}^{-1}$ ), Hexachlorethan ( $G(\text{C}_2\text{Cl}_6) = 0.5 \times 10^{-7} \text{ mol J}^{-1}$ ) und Chlorid-Ionen ( $G(\text{Cl}^-) = 6.8 \times 10^{-1} \text{ mol J}^{-1}$ ) wurden dabei bestimmt. Es ist nicht zu erwarten, daß diese Daten die Pulsradiolyseergebnisse vollständig widerspiegeln, da unter den Bedingungen der  $\gamma$ -Radiolyse die OH-Radikale nicht nur die Reaktionen (4) und (11) eingehen, sondern auch mit den Produkten, Wasserstoffperoxid und Hydrogencarbonat, reagieren. Ein starker Hinweis auf diese Reaktionen der OH-Radikale folgt aus dem niedrigen Wert für das Wasserstoffperoxid,  $G(\text{H}_2\text{O}_2) = 0.55 \times 10^{-7} \text{ mol J}^{-1}$ , der nur ein Drittel des aus der Gesamtmenge an  $\text{H}_2\text{O}_2$  [aus den Reaktionen (1) und (11)] zu erwarteten Wertes ist. Diese Folgereaktionen spielen jedoch in den oben beschriebenen Einzelpulsexperimenten keine Rolle und verfälschen die kinetischen Daten nicht.

In *nichtsaurestofffreien* wäßrigen Lösungen entstehende Trichlormethylperoxyradikale reagieren rasch mit Iodid-Ionen<sup>[10]</sup>. Dabei bildet sich ein Addukt [Reaktion (15)], das mit weiteren Iodid-Ionen zu einem Trichlormethoxyradikal und einem Iodmolekül reagiert [Reaktion (16)]. Anschließend wird das Trichlormethoxyradikal von einem Iodid-Ion zu Trichlormethanolat reduziert [Reaktion (17)], das ein Chlorid-Ion abspaltet und so Phosgen bildet [Reaktion (18)].



Unter unseren experimentellen Bedingungen (Tetrachlorkohlenstoff und Iodid-Ionen je  $10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ , pH 4,  $\text{Ar}:\text{O}_2 = 10:1$ ) werden die OH-Radikale aus der Radiolyse durch die Iodid-Ionen abgefangen [Reaktion (19)]. Iodatome und molekulares Iod bilden mit den Iodid-Ionen Komplexe [Reaktionen (20) und (21)], doch tragen diese Reaktionen nicht zu einer Leitfähig-



keitsänderung bei. Die ganze Reaktionsfolge ist in  $\leq 40 \mu\text{s}$  abgelaufen<sup>[10]</sup>, sehr viel rascher als die nachfolgende Phosgenhydrolyse. Somit kann diese kinetisch sehr gut verfolgt werden.

Nach der Radiolyse wird auch Kohlendioxid nachgewiesen ( $G = 2.45 \times 10^{-7} \text{ mol J}^{-1}$ ). Geht man davon aus, daß unter unseren experimentellen Bedingungen alle H-Atome und 5% der solvatisierten Elektronen von Sauerstoff abgefangen werden, so sollte Kohlendioxid mit einem  $G$ -Wert von  $2.65 \times 10^{-7} \text{ mol J}^{-1}$  gebildet werden. Der gemessene Wert stimmt mit diesem gut überein und stützt so den vorgeschlagenen Mechanismus.

Die Summe der Reaktionen (1), (2), (5) und (15)–(19) führt in saurer Lösung zu einem Leitfähigkeitsabfall (Verbrauch von 2 Moläquiv.  $\text{H}^+$ ). Die Hydrolyse von Phosgen [Freisetzung von 2 Moläquiv.  $\text{H}^+$ , Reaktion (8)] läßt die Leitfähigkeit zu ihrem ursprünglichen Wert zurückkehren (Abb. 3). Eine Reihe von

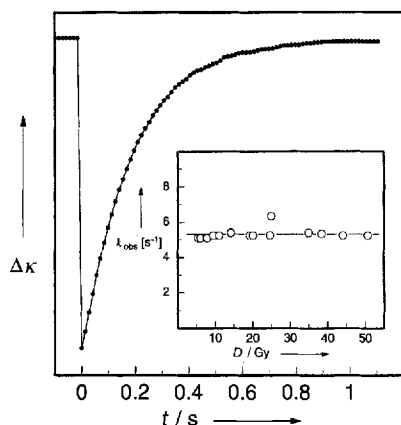


Abb. 3. Pulsradiolyse von wässrigen  $\text{CCl}_4$ -Lösungen, die  $\text{O}_2$  und Iodid-Ionen enthalten, bei  $20^\circ\text{C}$ . Der Wiederanstieg der Leitfähigkeit spiegelt die Hydrolyse von Phosgen wider. Einschub: Geschwindigkeitskonstante der Phosgenhydrolyse als Funktion der Dosisleistung  $D$ .

Experimenten wurden auch im Alkalischen durchgeführt, um zusätzliche Daten zur  $\text{OH}^-$ -induzierten Hydrolyse von Phosgen zu gewinnen. Diese Daten sind im Einschub der Abbildung 2 mit aufgenommen (●). Sie stimmen gut mit den Werten der Trichlormethylradikal-plus-OH-Radikal-Methode (○) überein.

Die Experimente für Abbildung 3 wurden bei  $20^\circ\text{C}$  durchgeführt, d. h. bei einer niedrigeren Temperatur als die Experimente für Abbildung 2. Da die Phosgenhydrolyse stark temperaturabhängig ist<sup>[5]</sup>, überrascht es also nicht, daß bei  $20^\circ\text{C}$  nur  $k_8 = 5.3 \text{ s}^{-1}$  gefunden wurde (siehe Einschub in Abb. 3).

In der früheren Arbeit<sup>[5]</sup> wurde die Phosgenhydrolyse nur bei zwei Temperaturen durchgeführt (offene Kreise in Abb. 4). Mit der Pulsradiolysetechnik konnten der Temperaturbereich ausgedehnt und somit verlässlichere kinetische Parameter erhalten werden. Abbildung 4 zeigt einen Arrhenius-Plot über den Temperaturbereich von  $13$ – $59^\circ\text{C}$ . Aus der Steigung der durch die Daten gelegte Gerade erhält man  $A = 1.4 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$  und  $E_a = 53 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

Abbildung 4 zeigt zudem, daß nicht nur die Daten aus unseren beiden Ansätzen gut übereinstimmen, sondern daß auch die Daten aus der Jet-Methode<sup>[5]</sup> nicht weit ab liegen. Das war nicht von vornherein zu erwarten, da bei der Auswertung der Daten der Jet-Methode sehr viele Annahmen gemacht werden mußten. Unser Wert für die Aktivierungsenergie der Phosgenhydrolyse liegt auch im Bereich der für die Gasphase angegebenen Werte ( $14$ – $60 \text{ kJ mol}^{-1}$ )<sup>[11]</sup>. Die Gasphasenexperimente sind

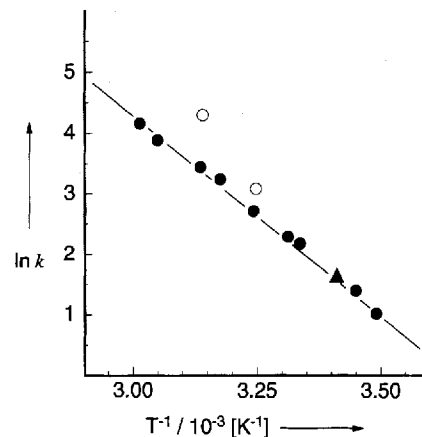


Abb. 4. Arrhenius-Plot der Phosgenhydrolyse. ●: Pulsradiolyse, Trichlormethylperoxyradikal-plus-Iodid-Ionen-Methode; ▲: Pulsradiolyse, Trichlormethylradikal-plus-OH-Radikal-Methode; ○: Methode des laminaren Jets [5].

sehr viel schwieriger durchzuführen<sup>[11]</sup> und mit größeren Fehlern verknüpft (z.B. Wandeffekte) als die hier vorgestellten Pulsradiolyseexperimente.

#### Experimentelles

Wäßrige Lösungen von Tetrachlorkohlenstoff ( $\geq 99\%$ , Merck), die zur vollständigen Sättigung noch einen Überschuß an Tetrachlorkohlenstoff enthielten, wurden durch Einleiten von Argon ( $99.99\%$ ) von Sauerstoff befreit. Zur Pulsradiolyse wurde ein  $2.7 \text{ MeV}$ -Van-de-Graaff-Elektronenbeschleuniger (Pulslänge  $1 \mu\text{s}$ ) verwendet. Details sind in Lit. [7] beschrieben. Zur Messung der Temperaturabhängigkeit der Phosgenhydrolyse wurde die Lösung in einem thermostatisierten Gefäß bestrahlt und die Temperatur mit einem in den Ausfluß der Leitfähigkeitszelle [7] geschobenen Thermoelement gemessen. Die Dosisleistung bei den  $\gamma$ -Bestrahlungen betrug  $0.19 \text{ Gy s}^{-1}$ . Wasserstoffperoxid wurde nach Lit. [15], Kohlendioxid nach Lit. [16], Chlorid durch Ionenchromatographie (Dionex 2010i) bestimmt.

Eingegangen am 11. Dezember 1993 [Z 6553]

- [1] H. Keiser, E. Reichold, *Staub Reinhalt. Luft* **1988**, *48*, 239.
- [2] H. Scheytt, H. Esrom, L. Prager, R. Mehnert, C. von Sonntag in *Non-thermal Plasma Techniques for Pollution Control, Part B: Electron Beam and Electrical Discharge Processing* (Hrsg.: B. M. Penetrante, S. E. Schultheis) (NATO ASI Ser. Ser. G **1993**, *34 B*, 91).
- [3] a) C. von Sonntag, G. Mark, R. Mertens, M. N. Schuchmann, H.-P. Schuchmann, *Aqua (London)* **1993**, *42*, 201; b) O. Legrini, E. Oliveros, A. M. Braun, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 671.
- [4] I. Ugi, F. Beck, *Chem. Ber.* **1960**, *94*, 1839.
- [5] W. H. Manogue, R. L. Pigford, *AIChE J.* **1960**, *6*, 494.
- [6] a) K.-D. Asmus, *Methods Enzymol.* **1984**, *105*, 167; b) *Pulse radiolysis* (Hrsg.: Y. Tabata), CRC, Boca Raton, FL, USA, **1991**.
- [7] C. von Sonntag, H.-P. Schuchmann in *Oxygen Radicals in Biological Systems, Part C* (Hrsg.: L. Packer) (*Methods Enzymol.* **1993**, *233*, 3).
- [8] a) C. von Sonntag, *The Chemical Basis of Radiation Biology*, Taylor and Francis, London, **1987**; b) G. V. Buxton in *Radiation Chemistry: Principles and Applications* (Hrsg.: Farhatziz, M. A. J. Rodgers), VCH, Weinheim, **1987**, S. 321.
- [9] G. V. Buxton, C. L. Greenstock, W. P. Helman, A. B. Ross, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1988**, *17*, 513.
- [10] M. Bonifacic, C. Schöneich, K.-D. Asmus, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 1117.
- [11] B. Lesigne, L. Gilles, R. J. Woods, *Can. J. Chem.* **1974**, *52*, 1135.
- [12] D. D. Perrin, B. Dempsey, E. P. Serjeant, *pK<sub>a</sub> Prediction for Organic Acids and Bases*, Chapman and Hall, New York, **1981**.
- [13] R. Köster, K.-D. Asmus, *Z. Naturforsch. B* **1971**, *26*, 1108.
- [14] M. N. Schuchmann, C. von Sonntag, *Z. Naturforsch. B* **1982**, *37*, 1184.
- [15] A. O. Allen, C. J. Hochanadel, J. A. Ghormley, T. W. Davis, *J. Phys. Chem.* **1952**, *56*, 575.
- [16] M. I. Al-Sheikhly, H.-P. Schuchmann, C. von Sonntag, *Int. J. Radiat. Biol.* **1985**, *47*, 457.