

schnell reagiert. Bisher wurden für solche Messungen F-Atome in einer Mikrowellenentladung aus CF₄ oder durch Titration von NF₂ mit N-Atomen erhalten^[1]. Über die Erzeugung von F-Atomen aus F₂ in Mikrowellenentladungen wurde ohne quantitative Angaben bereits berichtet^[2,3]. Eigene Versuche ergaben anfänglich schlechte Ausbeuten an F und relativ hohe Restkonzentrationen an F₂. Wesentlich bessere Ausbeuten erhält man, wenn man getrocknetes und HF-freies Fluor verwendet.

Erzeugung von F-Atomen

Läßt man ein Gemisch aus He und wenigen Promille Fluor, das durch Ausfrieren von HF und H₂O mit flüssigem Stickstoff gereinigt wurde, durch eine elektrodenlose Mikrowellenentladung strömen, dann wird das F₂ nahezu vollständig dissoziiert. Bei einem Druck von 3.5 Torr, 17 m/sec Strömungsgeschwindigkeit und 100 Watt Entladungsenergie wird das Fluor bis auf einen Rest von etwa 1% verbraucht. Diese Angaben beziehen sich auf die in^[1] beschriebene Apparatur. Die so erhaltenen F-Atome eignen sich sehr gut zur Untersuchung der Reaktionen von F-Atomen, da praktisch keine störenden Stoffe mehr vorhanden sind.

Erzeugung von H-Atomen

Wird das aus He- und F-Atomen bestehende Gemisch mit H₂ bis zum Verschwinden der F-Atome titriert, so erhält man durch die sehr schnelle Reaktion



ein Gemisch aus He-, HF- und H-Atomen mit einem sehr geringen Gehalt (ca. 1%) an H₂. Das kann, wenn man mit geringen H-Atomkonzentrationen auskommen kann, Vorteile gegenüber der direkten Erzeugung von H-Atomen aus H₂ in einer Entladung haben, bei der ein beträchtlicher Teil des H₂ nicht dissoziiert.

Erzeugung von OF

Das Radikal OF ist bisher in der Gasphase noch nicht direkt nachgewiesen worden, wohl aber in einer N₂-Matrix^[4].

Vermischt man F-Atome, die auf die angegebene Weise erzeugt wurden, mit Ozon im Unterschluß, so beobachtet man, daß O₃ völlig verbraucht wird. Als stabiles Produkt tritt – in Übereinstimmung mit Ergebnissen von Schumacher^[5] O₂ auf. F-Atome werden am Anfang der Reaktion verbraucht und im weiteren Verlauf der Reaktion zurückgebildet. Als Zwischenprodukt entsteht OF und wird wieder verbraucht. Da keine anderen O—F-Verbindungen mit demselben Konzentrationsverlauf beobachtet wurden, ist es sehr unwahrscheinlich, daß die Massenlinie des OF-Ions bei m/e = 35 als Bruchstück von einer anderen O—F-Verbindung stammt. Aus diesen Ergebnissen läßt sich schließen, daß analog zu den Reaktionen von Cl, Br und J mit O₃ die Umsetzung^[6-8]



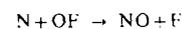
abläuft.

Als Geschwindigkeitskonstante bei Zimmertemperatur ergibt sich

$$k \approx 5 \cdot 10^{12} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Die Folgereaktionen des OF in diesem System, über die später berichtet wird, sind langsam genug, so daß man das OF-haltige Gemisch mit anderen Komponenten zur Untersuchung ihrer Reaktionen mischen kann. Unter den angegebenen Bedingungen beträgt die OF-Konzentration ca. 10⁻¹¹ mol/cm³.

Benutzt man für die Reaktion von F-Atomen mit Ozon F-Atome aus einer Mikrowellenentladung von CF₄, so erhält man dieselben Ergebnisse. Mit F-Atomen aus der Reaktion von N-Atomen mit NF₂ bei N-Atom-Überschuß ist die maximale OF-Konzentration in der Reaktion jedoch sehr viel kleiner, der F-Atom-Verbrauch am Anfang der Reaktion ebenfalls. Es ist anzunehmen, daß das OF hier durch die schnelle Folgereaktion



verbraucht wird.

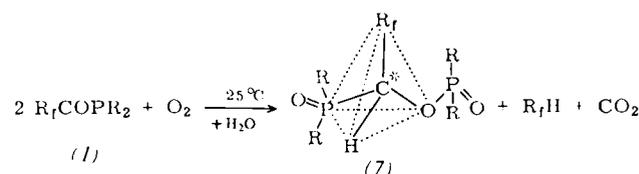
Eingegangen am 5. Mai 1971 [Z 440]

- [1] K. H. Homann, W. C. Solomon, H. Gg. Wagner, J. Warnatz u. C. Zetzsch, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 74, 585 (1970).
 [2] H. E. Radford, V. W. Hughes u. V. Beltram-Lopez, Phys. Rev. 123, 153 (1961).
 [3] J. S. M. Harvey, Proc. Roy. Soc. (London) A 285, 581 (1965).
 [4] A. Arkell, J. Phys. Chem. 73, 3877 (1969).
 [5] E. H. Staricco, J. E. Siere u. H. J. Schumacher, Z. Phys. Chem. N. F. 31, 385 (1962).
 [6] M. A. A. Clyne u. J. A. Coxon, Proc. Roy. Soc. (London) A 303, 207 (1968).
 [7] M. A. A. Clyne u. H. W. Cruse, Trans. Faraday Soc. 66, 2214 (1970).
 [8] M. A. A. Clyne u. H. W. Cruse, Trans. Faraday Soc. 66, 2227 (1970).

Neuartiger Reaktionstyp bei der Einwirkung von O₂ auf Perfluoracyldiarylphosphate^[**]

Von Ekkehard Lindner und Hans-Dieter Ebert^[*]

Vor kurzem berichteten wir über das ungewöhnliche Oxidationsverhalten von Diphenyltrifluoracetylphosphan^[1,2], das bei der Einwirkung von molekularem Sauerstoff in das Racemat des (1-Diphenylphosphoryl-2,2,2-trifluoräthyl)-diphenylphosphinats übergeht. Weitere Versuche ergaben, daß die Bildung des Esters auf einen neuen Reaktionstyp zurückzuführen ist, der allgemein auftritt, wenn an das verwendete Phosphan ein Perfluoracylrest und zwei Arylgruppen gebunden sind (1).



- (7a). R = C₆H₅, R_f = CF₃ (7d). R = C₆D₅, R_f = CF₃ [3]
 (7b). R = C₆H₅, R_f = C₂F₅ (7e). R = p-CH₃C₆H₄, R_f = CF₃
 (7c). R = C₆H₅, R_f = C₃F₇

Voraussetzung für den Ablauf der Reaktion sind geringe Mengen H₂O, die das H-Atom am Asymmetriezentrum liefern, während das Lösungsmittel nur eine untergeordnete Rolle spielt, da in Benzol, Toluol, Cyclohexan, n-

[*] Priv.-Doz. Dr. E. Lindner und Dipl.-Chem. H.-D. Ebert
 Institut für Anorganische Chemie der Universität
 852 Erlangen, Fahrstraße 17

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie finanziell gefördert.

