

Martin Schmeißer, Werner Ludovici, Dieter Naumann, Peter Sartori
und Emil Scharf

Zur Kenntnis des Jodtrifluorids

Aus dem Institut für Anorganische Chemie und Elektrochemie der Technischen Hochschule
Aachen

(Eingegangen am 27. Juni 1968)

Durch Einwirkung von F_2 auf in CCl_3F suspendiertes J_2 bei -45° wurde Jod(III)-fluorid als gelbe, bis -28° stabile Substanz erhalten. Durch Umsetzung von JF_3 mit schweren Alkalifluoriden in CH_3CN gelingt die Darstellung von Alkalitetrafluorjodaten(III). NOF und JF_3 in CCl_3F bilden $NOJF_4$, mit AsF_5 bzw. SbF_5 entstehen JF_2AsF_6 und das ^{19}F -NMR-spektroskopisch charakterisierte JF_2SbF_6 . Mit aromatischen Stickstoffbasen bildet JF_3 stabile 1:1-Addukte, die sich IR- und UV-spektroskopisch deutlich von Addukten der JF_5/J_2 - bzw. JF_5/JF -Gemische unterscheiden.

Vor einiger Zeit isolierten wir erstmals Jodtrifluorid als niedrigstes bisher bekanntes Jodfluorid¹⁾ und setzten es mit Alkalifluoriden und Acylfluoriden²⁾ um. Unsere in der Zwischenzeit erweiterten Kenntnisse gestatten es uns, ausführlicher über Darstellung und Verhalten von JF_3 zu berichten.

JF_3 bildet sich prakt. quantitativ bei der Einwirkung von vorgekühltem, mit Stickstoff verdünntem Fluor auf eine Suspension von Jod in CCl_3F (Frigen 11, Kaltron 11) bei -45° . Es ist in CCl_3F ziemlich schwer löslich und läßt sich durch Tieftemperaturfiltration isolieren. Ab -28° zersetzt es sich unter Bildung von Jod und Jodpentafluorid, wobei intermediär sicher JF auftritt. JF_3 ist äußerst hydrolyseempfindlich. In alkalischer Lösung treten als Hydrolyseprodukte Jodid, Jodat und Fluorid auf.

Durch Komplexbildung läßt sich JF_3 stabilisieren. Es bildet 1:1-Komplexe mit Chinolin und Pyridin, die im Überschuß des Komplexbildners löslich und stabil sind. Mit überschüssigem Pyridin bildet JF_3 einen 2:1-Komplex, der einen erheblichen Pyridindampfdruck aufweist.

1:1-Addukte mit Acetonitril, Trimethylamin und Dimethylformamid sind nur bei tiefer Temperatur beständig. Aus Lösungs- und Zersetzungsversuchen ergibt sich eine Reihe fallender Stabilität:

$JF_3 \cdot \text{Chinolin} > JF_3 \cdot \text{Pyridin} > JF_3 \cdot \text{Acetonitril} > JF_3 \cdot \text{Trimethylamin} > JF_3 \cdot \text{Dimethylformamid}$

Die genannten Komplexbildner stellen gleichzeitig die einzigen für Umsetzungen von JF_3 allgemein geeigneten Lösungsmittel dar. Eine Reihe weiterer Verbindungen wurde auf ihre Eignung als Lösungsmittel für JF_3 geprüft. Inertverbindungen, wie

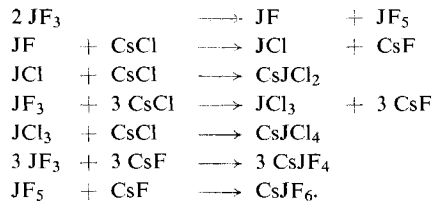
¹⁾ M. Schmeißer und E. Scharf, *Angew. Chem.* **72**, 324 (1960).

²⁾ M. Schmeißer und W. Ludovici, *Z. Naturforsch.* **20b**, 602 (1965).

CCl_3F , CCl_2F_2 , $\text{CCl}_2\text{FCClF}_2$, $\text{CClF}_2\text{CClF}_2$ sowie Cl_2 und HF zeigten kein hinreichendes Lösungsvermögen bis -30° , andere Stoffe, wie Petroläther, Methanol, Tetrahydrofuran, Thionylchlorid, Sulfurylchlorid, Acetylchlorid, Äthylchlorid, Methylenchlorid, Trichloräthylen, Chloroform, Nitromethan und Schwefeldioxid reagierten unter Zersetzung mit JF_3 .

In Acetonitril gelang die Umsetzung von JF_3 mit Fluoriden der schweren Alkali-elemente zu Tetrafluorjodaten(III). Während LiF und NaF nicht reagierten, bildeten KF , RbF und CsF feste Verbindungen MJF_4 ($\text{M} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$), deren Beständigkeit vom Kalium- zum Caesiumsalz hin zunahm. Diese Verbindungen sind identisch mit den von *Hargreaves* und *Peacock*³⁾ sowie *Asprey* und *Margrave*⁴⁾ aus Alkalijodiden und Jodpentafluorid erhaltenen Produkten. Das ^{19}F -NMR-Spektrum dieser Verbindungen wies nur ein einziges Signal auf, so daß eine bloße Anlagerungsverbindung von Alkalifluorid an JF_3 ausgeschlossen werden kann. In CCl_3F reagiert JF_3 mit NOF unter Bildung von $\text{NO}^+[\text{JF}_4]^-$.

Sehr komplex verläuft die Reaktion von JF_3 mit anderen Alkali-halogeniden, von denen besonders CsCl und KCl untersucht wurden. Diese Verbindungen begünstigen offensichtlich eine Disproportionierung von JF_3 bei Temperaturen, bei denen es in Substanz noch völlig stabil ist: Eine bei -45° gerührte Lösung von JF_3 in Acetonitril ist über Tage hinaus stabil, während eine gleiche Lösung in Gegenwart der äquimolaren Menge CsCl als Endprodukte CsJF_4 , CsJF_6 , CsJCl_4 und CsJCl_2 liefert. Die Brutto-reaktion $6 \text{JF}_3 + 6 \text{CsCl} \rightarrow 3 \text{CsJF}_4 + \text{CsJF}_6 + \text{CsJCl}_4 + \text{CsJCl}_2$ kann über folgende nebeneinander mögliche Zwischenstufen ablaufen:



Für eine gewisse Orientierung dieses sehr vielgestaltigen Reaktionsablaufs sorgt die Tatsache, daß Fluorjodate in Acetonitril unlöslich, Chlorojodate jedoch löslich sind. Einmal gebildete Fluorjodate sind also dem bei JF und JF_3 möglichen Halogen-austausch mit CsCl entzogen. KCl verhält sich analog.

Wie bereits mitgeteilt²⁾, kann JF_3 mit Acylfluoriden Verbindungen im Verhältnis 1:1 bilden, deren Stabilität in der Reihenfolge $\text{JF}_2\text{BF}_4 < \text{JF}_2\text{AsF}_6 < \text{JF}_2\text{SbF}_6$ zunimmt. Während JF_2BF_4 nur aus dem JF_3 -Acetonitril- und dem BF_3 -Acetonitril-Addukt in Acetonitril dargestellt und lediglich in Acetonitril-Lösung spektroskopisch nachgewiesen werden konnte, gelang die Isolierung von JF_2AsF_6 und JF_2SbF_6 in Substanz. JF_2AsF_6 konnte aus JF_3 und AsF_5 bei -78° erhalten werden. Es bildet eine in überschüssigem AsF_5 schwerlösliche, farblose Verbindung, die bis -22° beständig ist und bei der Zersetzung eine intensive grünblaue Schmelze liefert. JF_2AsF_6 scheint mit JF_3 und AsF_5 noch im Dissoziationsgleichgewicht zu stehen. Nach der Hydrolyse von JF_2AsF_6 läßt sich kein freies Arsen, sondern nur AsF_6^- nachweisen.

³⁾ G. B. *Hargreaves* und R. D. *Peacock*, J. chem. Soc. [London] 1960, 2373.

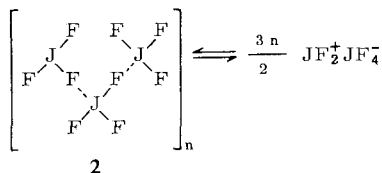
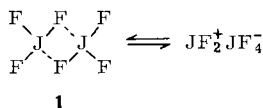
⁴⁾ C. B. *Asprey* und J. C. *Margrave*, J. Amer. chem. Soc. 83, 2955 (1961).

Die erhöhte Stabilität von JF_2SbF_6 zeigte sich bereits bei seiner Darstellung. Da SbF_5 schon oberhalb des Zersetzungspunktes von JF_3 erstarrt, mußte als flüssiges Reaktionsmedium AsF_5 bei -78° eingesetzt werden. SbF_5 reagierte unter diesen Bedingungen quantitativ mit JF_3 zu JF_2SbF_6 , dessen Struktur durch ^{19}F -NMR-Spektroskopie bewiesen werden konnte. JF_2SbF_6 ist bis etwa 45° beständig. Wie seine Darstellung in AsF_5 -Suspension zeigt, ist es wesentlich stabiler als JF_2AsF_6 . Deshalb kann SbF_5 das AsF_5 im Komplex substituieren.

Zur Struktur von JF_3 und seiner Derivate

Über die Struktur von JF_3 lassen sich keine genauen Angaben machen. Bei der Darstellung fällt es als amorphes gelbes Pulver an. Da es sich ab -28° zersetzt und bis zu dieser Temperatur keinen meßbaren Dampfdruck besitzt, läßt es sich nicht durch Sublimation oder Tempern in kristalliner Form erhalten oder für Tieftemperatur-IR-Spektroskopie präparieren. Am amorphen Zustand von JF_3 scheitert auch die Aufnahme des Kernquadrupolresonanzspektrums. Die UV-, IR- und ^{19}F -NMR-Spektroskopie einiger Derivate von JF_3 gibt aber einigen Aufschluß über ihre Struktur. Auch lassen sich aus dem chemischen Verhalten von JF_3 einige Rückschlüsse auf gewisse Strukturen ziehen, jedoch bietet jede Derivatbildung letztlich nur einen Hinweis auf mögliche Grenzstrukturen, die in mehr oder weniger großem Umfang im Ausgangsmaterial vorliegen. Fest steht jedenfalls, daß JF_3 nicht als Mischphase von J_2 mit JF_5 oder (möglichem) JF mit JF_5 im stöchiometrischen Verhältnis JF_3 , sondern als definierte Verbindung auftritt. Wie die große Zersetzlichkeit und die leichte Disproportionierung zeigt, ist JF_3 in Bezug auf J_2 und JF_5 thermodynamisch instabil.

Sicher ist JF_3 nicht monomer. Wir vermuten, daß ein über Fluorbrücken aggregiertes Dimeres (1) oder Polymeres (2) aus JF_3 -Einheiten vorliegt, die je nach Reaktionspartner die Bildung von JF_2^+ und JF_4^- -Ionen gestatten, oder mit $\text{JF}_2^+\text{JF}_4^-$ im Gleichgewicht stehen.



Bei Komplexbildung mit Donor-Molekülen bricht die F-Brückenbindung auf, da Jod dann im Komplex die Duodezett-Elektronenkonfiguration (4 bindende, 2 freie Elektronenpaare) erreicht.

Spektroskopische Untersuchung von JF_3 und JF_3 -Derivaten

1. ^{19}F -NMR-Spektroskopie

Durch Aufnahme der Spektren der festen Verbindungen bei -40° ließen sich Beweise für die Struktur der Nitrosyl- und Alkalitetrafluorojodate(III) und von JF_2SbF_6 erbringen. Während die Tetrafluorojodate(III) nur ein einziges symmetrisches Ab-

sorptionssignal ergeben, woraus die Gleichwertigkeit aller vier F-Atome zu schließen ist, zeigt das Spektrum von JF_2SbF_6 zwei überlagerte Signale verschiedener Linienbreite, aus deren Intensitätsverhältnis eine Struktur $[\text{JF}_2]^+[\text{SbF}_6]^-$ abzuleiten ist. Aus der Trennung der differenzierten Absorptionskurven wurden folgende Intensitätsverhältnisse bestimmt:

$$F_{\text{Gesamt}}: F_6 = 1.4 \text{ (ber. 1.33);}$$

$$F_{\text{Gesamt}}: F_2 = 3.7 \text{ (ber. 4.0); } F_6: F_2 = 2.6 \text{ (ber. 3.0)}$$

2. Infrarotspektroskopie

Bisher war es nicht möglich, das nichtflüchtige, ab -28° zersetzliche JF_3 für Tieftemperatur-IR-Spektroskopie zu präparieren. Das Addukt $\text{JF}_3 \cdot \text{Pyridin}$ ließ sich bei Raumtemperatur in Nujol und Kel-F-Öl zwischen 4000 und 250/cm untersuchen. Raman-spektroskopische Untersuchungen waren noch nicht möglich. Das IR-Spektrum ist jedoch in Übereinstimmung mit der nach *Gillespie*⁵⁾ für AX_4E_2 -Systeme zu fordernden planar-quadratischen Anordnung der vier Liganden um das Zentralatom. Auf dieser Basis ergibt sich für die Gruppierung JF_3 die Symmetrie C_{2v} . Ihre Schwingungen dürften soweit vom Gesamtmolekül unabhängig sein, daß sie sich auch bei Fehlen von Vergleichswerten aus Raman-Spektren auf Basis der aus anderen JF -Verbindungen bekannten Frequenzlagen⁶⁾ versuchsweise zuordnen lassen.

Die drei IR-aktiven Schwingungen der Rasse A_1 finden sich bei 648, 545 und 480/cm (Typ B der Klassifizierung nach *Jones*⁷⁾), die Schwingungen der Rasse B_1 können bei 576 und 370/cm zugeordnet werden (Typ A nach *l. c.*⁷⁾) während die Rasse B_2 bei 310/cm auftritt. Der vom Pyridin herrührende Anteil des Spektrums zeigt die typische Beeinflussung der C-H-Schwingungen zwischen 3010 und 3085/cm, eine Verschiebung der Ring- oder Wasserstoffdeformationsschwingungen zwischen 985 bis 1215 nach 1008–1210/cm und der H-Deformationsschwingungen von 605, 700 und 740 nach 635, 685 und 755/cm (vgl. *l. c.*⁸⁾).

Aus dieser noch jederzeit revidierbaren Interpretation ließe sich, falls durch die Adduktbildung keine entscheidende Änderung eintritt, der Schluß ziehen, daß das Molekül von JF_3 analog dem ClF_3 und wahrscheinlich BrF_3 eben gebaut ist, mit drei T-förmig um das Jodatome angeordneten Fluoratomen.

Diese Struktur läßt sehr leicht die Ausbildung von F-Brücken zu, die wir zur Erklärung der Nichtflüchtigkeit von JF_3 annehmen müssen. Das IR-Spektrum des $\text{JF}_3 \cdot \text{Pyridin}$ s unterscheidet sich im Aufbau sehr deutlich vom Spektrum des JF -Pyridins⁹⁾ und des diesem gleichen Pyridinaddukts eines Gemisches von JF_5 und J_2 bzw. $\text{JF}^{10)}$.

⁵⁾ *R. J. Gillespie*, *Angew. Chem.* **79**, 885 (1967); *Angew. Chem. internat. Edit.* **6**, 819 (1967).

⁶⁾ *R. C. Lord, M. A. Lynch jr., W. C. Schumb und E. J. Slowinski jr.*, *J. Amer. chem. Soc.* **72**, 522 (1950).

⁷⁾ *W. J. Jones* in *Infra-Red Spectroscopy and Molecular Structure*, Editor *M. Davies*, S. 1570, Elsevier Publishing Co., Amsterdam, London, New York 1963.

⁸⁾ *L. J. Bellamy*, *Ultrarot-Spektrum und chemische Konstitution*, 2. Aufl., S. 216, Dr. D. Steinkopff Verlag, Darmstadt 1966.

⁹⁾ *R. A. Zingaro und W. E. Tolberg*, *J. Amer. chem. Soc.* **81**, 1353 (1959).

¹⁰⁾ *H. Meinert*, *Z. Chem.* **7**, 41 (1967).

3. UV-Spektroskopie

JF_3 löst sich in ca. 20proz. Oleum langsam mit zunächst schwach-grünstichiger, dann klarer Gelbfärbung.

Im UV-Bereich zeigt die Lösung eine kontinuierliche Extinktionszunahme mit steigender Wellenzahl, bis ab etwa 32000/cm keine Durchlässigkeit mehr vorhanden ist. Im sichtbaren Wellenbereich tritt ein mit der Zeit verblassendes Extinktionsmaximum bei 16000/cm auf. Lösungen von J_2 und JF_5 in Oleum ergeben eine tiefblaue Lösung, die dem Auftreten von J^+ zugeschrieben wird¹¹⁾. Das unterschiedliche Absorptionsspektrum der Lösungen von JF_3 und J_2/JF_5 (JF) in Oleum schließt also von Anfang an das Vorliegen von JF_3 als Mischung von JF und JF_5 aus. Erst bei Zusatz von J_2 zur Lösung von JF_3 in Oleum bildet sich die für J^+ bezeichnende tiefblaue Lösung.

Der *Stiftung Volkswagenwerk*, dem *Landesamt für Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen* und der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* danken wir für die großzügige finanzielle und apparative Unterstützung unserer Arbeiten.

Herrn Dozenten Dr. R. Kosfeld vom Institut für Physikalische Chemie der TH Aachen danken wir für Aufnahme und Interpretation der NMR-Spektren.

Beschreibung der Versuche

Elementares Fluor wurde in Druckflaschen von der Fa. Kali-Chemie AG, Hannover, bezogen und über NaF von letzten Spuren HF befreit. Das so gereinigte Fluor konnte in Pyrex- oder Duran-Glasgefäßen umgesetzt werden. Alle verwendeten Lösungsmittel und Komplexbildner wurden vor Gebrauch absolutiert. Die ^{19}F -NMR-Spektren wurden mit dem Varian-Kernresonanzspektrographen Typ DA 60, die IR-Spektren mit dem Perkin-Elmer-Gitterspektrographen Typ 521, die UV-Spektren mit dem Perkin-Elmer-Spektrophotometer 350 aufgenommen.

1. *Jodtrifluorid, JF_3* : In einem 1-*l*-Dreihalskolben mit am Boden angesetztem Einleitungsrohr, hochtourigem KPG-Rührer und Gasableitung über eine auf -78° gekühlte Schutzfalle wurden 100 g feinst vermahlene *Jod* in 700 ccm CCl_3F bei -45° suspendiert und mit einem Gemisch von 5 l/Stde. F_2 und 10 l/Stde. N_2 im Verlauf von ca. 5 Stdn. fluoriert. Das Einleitungsrohr für das Gasgemisch wurde am Kolben entlang im gleichen Kühlgefäß geführt, so daß eine gewisse Vorkühlung des F_2/N_2 -Gemisches gewährleistet war. Kurz nach Beginn der F_2 -Einleitung setzte Gelbfärbung des Kolbeninhalts ein. Das Ende der Fluorierung wurde durch das Verschwinden der letzten Jodreste angezeigt. Nun wurde die F_2 -Zufuhr unterbrochen, das noch im Kolben befindliche Fluor durch reinen Stickstoff verdrängt und das Reaktionsprodukt durch Filtrieren bei -40° isoliert, mit vorgekühltem CCl_3F mehrere Male gewaschen und i. Vak. bei -40° getrocknet: Gelbes Pulver, das sich ab -28° zersetzt. Ausb., bezogen auf J_2 , praktisch quantitativ.

JF_3 (183.9) Ber. J 69.01 F 30.99 Oxydat.-Stufe 3.0

Gef. J 68.9 F 31.0 Oxydat.-Stufe 3.0

¹¹⁾ E. E. Aynsley, N. N. Greenwood und D. H. W. Wharmley, J. chem. Soc. [London] **1963**, 5369. — *Ann. b. d. Korr.*: Neuerdings als J_2^+ interpretiert (siehe R. D. W. Kemmitt, M. Murray, V. M. McRae, R. D. Peacock, M. C. R. Symons und T. A. O'Donnell, J. chem. Soc. [London] **A 1968**, 862).

2. *Chinolin-Jodtrifluorid*: 3.3 g (17.9 mMol) JF_3 wurden in 70 ccm CCl_3F bei -78° suspendiert, unter intensivem Rühren eine Lösung von 2.5 g (19.4 mMol) frisch über KOH dest. *Chinolin* zugetropft und langsam auf Raumtemp. erwärmt. Nach 19 Stdn. wurde der voluminöse Niederschlag abgesaugt. Das isolierte rein weiße Produkt verfärbt sich beim Lagern allmählich. Ausb. quantitativ. Die Substanz beginnt sich ab 100° zu zersetzen und ist bei 184° vollständig zerfallen.

$C_9H_7F_3JN$ (313.1) Ber. C 34.53 H 2.25 F 18.21 J 40.53
Gef. C 33.9 H 2.5 F 17.4 J 36.2

3.a) *Pyridin-Jodtrifluorid*: Zu 6.8 g (36.9 mMol) JF_3 in 70 ccm CCl_3F wurden bei -78° 3.1 g (38.0 mMol) *Pyridin* gegeben und innerhalb 20 Stdn. unter Rühren auf Raumtemp. erwärmt. Der in quantitat. Ausb. gebildete Niederschlag wurde mit pyridinhaltigem CCl_3F gewaschen und i. Vak. getrocknet. Das farblose Produkt zersetzt sich ab 100° und ist bei 160° vollständig zerfallen.

$C_5H_5F_3JN$ (263.0) Ber. C 22.83 H 1.92 F 21.67 J 48.25
Gef. C 21.8 H 2.1 F 21.2 J 49.6

3.b) *Di-pyridin-Jodtrifluorid*: 2.0 g (10.9 mMol) JF_3 wurden mit 2.0 g *Pyridin* in 20 ccm CCl_3F bei -78° 1 Stde. gerührt, der gebildete Niederschlag bei -78° abfiltriert und i. Vak. getrocknet. Die farblose Substanz besitzt einen erheblichen Pyridindampfdruck und schmilzt bei raschem Erhitzen bei 165° .

$C_{10}H_{10}F_3JN_2$ (342.1) Ber. F 16.66 J 37.09 Gef. F 16.7 J 36.6

4. *Acetonitril-Jodtrifluorid*: 4.0 g (21.7 mMol) JF_3 wurden in 30 ccm CCl_3F suspendiert und bei -78° mit 1.3 g (31.7 mMol) CH_3CN in CCl_3F versetzt. Das farblose, voluminöse Reaktionsprodukt wurde bei -78° abfiltriert und mit CCl_3F gewaschen. 3.8 g (16.8 mMol) $JF_3 \cdot CH_3CN$, die bei -24° schmolzen und sich ab -20° zersetzten. Ausb. ca. 80%.

$C_2H_3F_3JN$ (224.9) Ber. F 25.34 J 56.42 CH_3CN 18.24 Gef. F 26.1 J 58.8 CH_3N 15.0

5. *Stabilität der Komplexe*: Die unter 2. bis 4. aufgeführten Komplexe sind in überschüssigem Chinolin, Pyridin und Acetonitril löslich und können durch Zusatz von CCl_3F ausgefällt werden. Aus einer Lösung von $JF_3 \cdot$ Chinolin in Pyridin oder Acetonitril wurde reines $JF_3 \cdot$ Chinolin gefällt, aus $JF_3 \cdot$ Pyridin in Acetonitril wieder $JF_3 \cdot$ Pyridin, während $JF_3 \cdot$ Pyridin und $JF_3 \cdot CH_3CN$ bei Zusatz von Chinolin reines $JF_3 \cdot$ Chinolin ergaben.

6. *Tetrafluorjodate(III)*: Allgemeines Arbeitsschema: In 30–50 ccm über P_4O_{10} dest. Acetonitril wurden 1 bis 3 g genau gewogenes JF_3 mit etwa 80% der stöchiometrisch notwendigen Menge fein gepulvertem *Alkalifluorid* versetzt und bei -50° etwa 8 Stdn. gerührt, der Niederschlag bei -50° abfiltriert, mit kaltem Acetonitril gewaschen und i. Vak. getrocknet. Die Ausbeuten waren praktisch quantitativ.

KJF_4 (242.0) Zers. ab 20° Ber. F 31.40 J 52.44 K 16.16
Gef. F 30.5 J 52.0 K 17.3

$RbJF_4$ (288.4) Zers. ab 70° Ber. F 26.35 J 44.00 Rb 29.63
Gef. F 26.9 J 44.3 Rb 28.8 (Diff.)

$CsJF_4$ (335.8) Zers. ab 120° Ber. F 22.63 J 37.79 Cs 39.58
Gef. F 23.6 J 36.5 Cs 39.9 (Diff.)

7. *Difluorjod(III)-hexafluoroarsenat*: Auf ca. 2 g JF_3 wurden in einem Quarzgefäß 15 ccm AsF_5 bei -183° aufkondensiert und nach dem Auftauen bei -78° 24 Stdn. gerührt. Nach Abdestillieren von überschüss. AsF_5 bei -50° i. Vak. lag feinpulvriges, schwach grünliches

JF_2AsF_6 in quantitat. Ausb. vor, das sich ab -20° dunkler färbte und ab -10° zu einer blauen Flüssigkeit schmolz, aus der alles AsF_5 i. Vak. abdestilliert werden konnte. Der Rückstand bestand dann aus J_2 und JF_5 .

AsF_8J (353.8) Ber. As 21.17 F 42.96 J 35.87 Gef. As 19.6 F 42.4 J 37.9

8. *Difluorjod(III)-hexafluoroantimonat*: In einem Quarzgefäß wurden 1.6 g (8.7 mMol) JF_3 mit 19 g (8.8 mMol) SbF_5 bei -78° zusammengebracht und anschließend bei -183° ca. 20 ccm AsF_5 aufkondensiert. Nach dem Auftauen wurde 16 Stdn. bei -78° gerührt und dann AsF_5 bei -50° i. Vak. abdestilliert. Es blieb eine schwach grüne Substanz zurück, die sich ab 45° unter Verfärbung zersetzte. Die Ausb. war quantitativ.

SbF_8J (400.6) Ber. Sb 30.39 F 37.94 J 31.67 Oxyd.-Stufe des Jods 3.00
Gef. Sb 30.8 F 38.5 J 31.3 Oxyd.-Stufe des Jods 2.9

9. *Nitrosyltetrafluorojodat(III)*¹²⁾: In einer Kupferfalle wurde auf 26.5 g (0.14 Mol) in 50 ccm CCl_3F aufgeschlämmtes JF_3 7.15 g (0.15 Mol) *NOF* aufkondensiert und anschließend 20 Stdn. bei -78° gerührt. Nach Filtrieren bei -78° resultierte eine farblose, ab 5° zersetzliche Substanz, die als *NOJF*₄ identifiziert wurde. Ausb. quantitat.

*NOJF*₄ (232.9) Ber. F 32.62 J 54.46 N 6.00 Gef. F 31.9 J 56.2 N 5.2

10. *Umsetzung von JF_3 mit $CsCl$* : 2.0 g (11 mMol) JF_3 wurden in 50 ccm CH_3CN bei -40° gelöst und mit 1.83 g (11 mMol) $CsCl$ bei -40° mehrere Tage gerührt. Es bildete sich ein farbloser Niederschlag und eine gelbe Lösung. Der Niederschlag war offensichtlich ein Gemisch von $CsJF_4$ und $CsJF_6$ im ungefähren Verhältnis 3 : 1:

Ber. Cs : J : F = 1 : 1 : 4.5; Oxyd.-Wert 3.50; Gesamtmenge 65.3 % der eingesetzten Subst.
Gef. Cs : J : F = 0.98 : 1 : 4.11; Oxyd.-Wert 3.6; Gesamtmenge 67.1 %

Die Acetonitrillösung war fluoridfrei und enthielt $CsJCl_2$ und $CsJCl_4$ zu etwa gleichen Anteilen.

Ber. Cs : J : Cl = 1 : 1 : 3; Oxyd.-Wert 2.0; Gesamtmenge 34.7 %

Gef. Cs : J : Cl = 1.1 : 1 : 2.4; Oxyd.-Wert 1.4; Gesamtmenge 36 %

Die Differentialthermoanalyse des Niederschlags ergab Zersetzungspunkte bei 160° (beginnende Zersetzung bei 120°) ($CsJF_4$) und 210° ($CsJF_6$)¹³⁾.

¹²⁾ Experimentell bearbeitet von G. Steiner.

¹³⁾ H. J. Emeleus und A. G. Sharpe, J. chem. Soc. [London] 1949, 2206.