

Martin Schmeißer, Peter Sartori und Dieter Naumann

Zur Kenntnis des Jodtrifluorids¹⁾ und die Darstellung des Jodmonofluorids

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

(Eingegangen am 22. September 1969)

\blacksquare

JF_3 bildet neben den schon beschriebenen Addukten ebenfalls 1:1-Verbindungen mit Pyrazin und 2,2'-Bipyridyl sowie mit Tetrafluorophthalsäureanhydrid. Die Umsetzung mit CsF (1:3) führt zu einem Produkt der Summenformel Cs_3JF_6 . Die thermische Stabilität von JF_3 wird durch Tieftemperatur-Differentialthermoanalyse geklärt. JF_3 wird in Gegenwart organischer N-Basen mit J_2 quantitativ zu Jodmonofluorid JF reduziert.

On the Knowledge of Iodine Trifluoride¹⁾ and the Preparation of Iodine Monofluoride

Besides the adducts already described JF_3 forms 1:1-compounds with pyrazine and 2,2'-bipyridyl as well as with tetrafluorophthalic anhydride. The reaction with CsF (1:3) yields a product of the composition Cs_3JF_6 . The thermal stability of JF_3 is checked by low temperature differential thermoanalysis. In the presence of organic N-bases JF_3 is quantitatively reduced by elemental iodine yielding iodine monofluoride JF .

\blacksquare

Vor einiger Zeit berichteten wir über die Darstellung, die Eigenschaften und einige Reaktionen des Jodtrifluorids¹⁾.

Neben den schon beschriebenen Komplexen mit Pyridin, Chinolin und Acetonitril¹⁾ bildet JF_3 auch 1:1-Komplexe mit Pyrazin und 2,2'-Bipyridyl, die eine wesentlich höhere Stabilität aufweisen als die früher erwähnten. An der Luft erfolgt nur langsame Zersetzung, in alkalischer Lösung dagegen sofortige Hydrolyse. Beide Komplexe sind in Acetonitril, Aceton und Pyridin nur wenig löslich. Wir vermuten, daß ein über N–J–N-Brücken gebundenes Polymeres vorliegt. Eine Struktur, bei der ein JF_3 an die beiden N-Atome des 2,2'-Bipyridyls gebunden ist, scheidet aus sterischen Gründen aus. Das IR-Spektrum beider Komplexe stimmt bezüglich der dem JF_3 zuzuordnenden Schwingungen mit dem von $\text{JF}_3 \cdot \text{Py}$ überein, womit die frühere Annahme, daß die Schwingungen der JF_3 -Gruppierung vom Gesamtmolekül unabhängig sind, bestätigt wird.

Die Reaktion von JF_3 mit Trifluoressigsäureanhydrid führt unter Austausch der Fluoratome des JF_3 gegen Trifluoracetat-Reste zum Jod-tris-trifluoracetat¹⁾. Dagegen bildet das Tetrafluorophthalsäureanhydrid²⁾ mit JF_3 lediglich ein 1:1-Addukt. Dies ist das erste Beispiel einer Komplexbildung von JF_3 am freien Elektronenpaar des

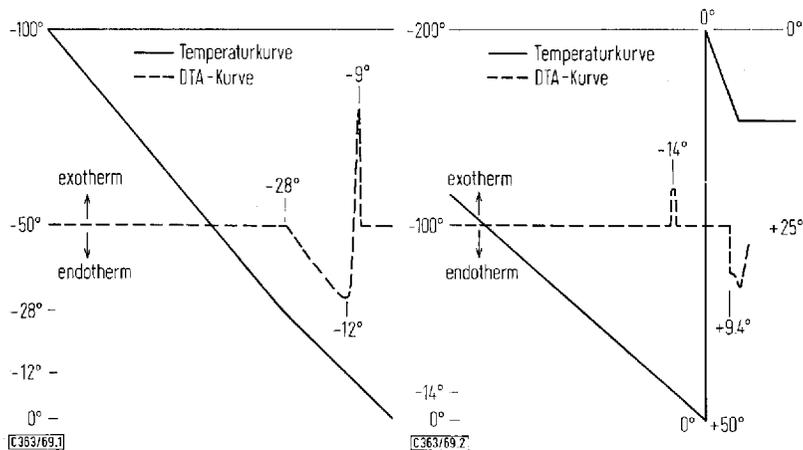
¹⁾ 3. Mitteil. über Jodtrifluorid; 1. Mitteil.: M. Schmeißer, W. Ludovici, D. Naumann, P. Sartori und E. Scharf, Chem. Ber. 101, 4214 (1968); 2. Mitteil.: M. Schmeißer, P. Sartori und D. Naumann, Chem. Ber. 103, 312 (1970).

²⁾ P. Sartori und A. Golloch, Chem. Ber. 101, 2004 (1968).

Sauerstoffs. Erwartungsgemäß muß ein derartiges Addukt instabiler sein als die Addukte mit organischen Stickstoffbasen. Die farblose Verbindung ist bis -13° stabil und zersetzt sich ab -6° rasch unter Bildung von Jod, Jodpentafluorid und Tetrafluorphthalsäureanhydrid. Auch drastischere Bedingungen, z.B. Erwärmen im Bombenrohr, führen zu keiner Reaktion mit der Anhydridgruppierung.

Neben den schon beschriebenen Alkali-tetrafluorjodaten(III)¹⁾ bildet das Jodtrifluorid mit CsF (1:3) eine hellgelbe, leicht zersetzliche Verbindung der Summenformel Cs_3JF_6 . Auf Grund des unterschiedlichen Zersetzungspunktes und IR-Spektrums gegenüber dem Cs_3JF_6 kann wohl das Vorliegen eines Gemischs aus Cs_3JF_6 und CsF ausgeschlossen werden. Das Cs_3JF_6 zersetzt sich rasch bei 104° . Die Verbindung läßt sich bei Raumtemperatur in Nujol und Kel-F-Öl zwischen 4000 und 250/cm untersuchen. Das IR-Spektrum zeigt eine gute Übereinstimmung mit dem von *Christe, Guertin* und *Sawodny*³⁾ beschriebenen Spektrum von Cs_3JF_6 . Es tritt eine Verschiebung bis zu 78/cm nach niederen Wellenzahlen auf, die durch die höhere negative Ladung des Anions erklärt wird. Läge ein Gemisch von Cs_3JF_6 und CsF vor, müßte das Cs_3JF_6 -Spektrum erhalten werden, da CsF in diesem Spektralbereich keine Absorption zeigt.

Die thermische Stabilität von JF_3 läßt sich mittels Tieftemperatur-Differentialthermoanalyse in einer eigens konstruierten Apparatur⁴⁾ bestimmen. Es zeigen sich deutlich zwei Temperatureffekte. Bei -28° zersetzt sich das JF_3 endotherm in JF und JF_5 . Das JF wiederum zersetzt sich ab -12° exotherm in J_2 und JF_5 (Abbild. 1). Somit ist bewiesen, daß bei der Zersetzung von JF_3 intermediär JF auftritt, da die entsprechende Messung von reinem JF ein exothermes Signal bei -14° zeigt (Abbild. 2).



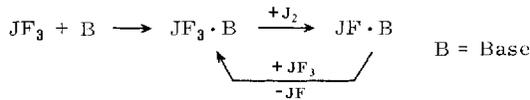
Abbild. 1 (links). Differentialthermoanalyse (DTA) von JF_3 (Aufheizgeschwindigkeit $2^{\circ}/\text{Min.}$, Temperaturbereich -100 bis 0°)

Abbild. 2 (rechts). DTA von JF (Aufheizgeschwindigkeit $2^{\circ}/\text{Min.}$, Temperaturbereich -116 bis $+14^{\circ}$)

³⁾ K. O. Christe, J. P. Guertin und W. Sawodny, Inorg. Chem. 7, 626 (1968); vgl. auch: H. Klamm, H. Meinert, P. Reichl und K. Witke, Z. Chem. 8, 393 (1968).

⁴⁾ Hersteller: Netzsch-Gerätebau GmbH, Selb (Oberfranken).

Wie schon früher kurz mitgeteilt⁵⁾, läßt sich Jodtrifluorid mit elementarem Jod zu Jodmonofluorid reduzieren. Unsere weiteren Untersuchungen haben zu einem reproduzierbaren Darstellungsverfahren für JF geführt. Die Reduktion von JF₃ wird bei -40° mit der äquimolaren Menge feinverteilten Jods in CCl₃F als Suspensionsmittel in Gegenwart einer katalytischen Menge einer organischen Stickstoffbase durchgeführt. Untersucht wurden bisher Acetonitril und Pyridin. Die Reaktionsdauer hängt von der Art der zugesetzten Base ab. So begünstigt Acetonitril die Reaktion stärker als Pyridin. Unter sorgfältigem Ausschluß von Verunreinigungen und in Abwesenheit von Basen ließ sich keine Reaktion feststellen. So ist zu vermuten, daß sich intermediär die Addukte bilden, die dann leichter reduziert werden können als das reine JF₃, wobei das Acetonitril-Addukt instabiler ist als das Pyridin-Addukt. Andererseits müssen die Addukte von JF₃ wiederum stabiler sein als die JF-Addukte. Hiernach ist folgendes Schema zu formulieren:



Die Umsetzung ist beendet, sobald die Farbe der CCl₃F-Lösung nicht mehr auf freies Jod schließen läßt.

Das Jodmonofluorid läßt sich als hellgraue bis fast farblose Substanz mit Zersetzungspunkt -14° isolieren. Es ist äußerst hydrolyseempfindlich. In alkalischer Lösung bilden sich Jodid, Jodat und Fluorid.

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.

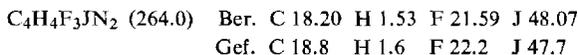
Herrn Dr. A. Golloch vom Institut für Anorganische Chemie und Elektrochemie der TH Aachen danken wir für die Darstellung des Tetrafluorphthalsäureanhydrids.

Beschreibung der Versuche

Für die Differentialthermoanalyse-Untersuchungen wurde ein Gerät der Firma Netzsch, Selb (Oberfranken), Typ 404/406, mit einem speziellen Tieftemperaturzusatz verwendet. Dieser Zusatz erlaubte es, temperaturempfindliche Proben ohne Rücksicht auf ihren Aggregatzustand bei der Temperatur der flüssigen Luft unter Feuchtigkeitsausschluß einzufüllen oder i. Vak. einzukondensieren und von dieser Temperatur ausgehend aufzuheizen.

Die übrigen Geräte sowie die Ausgangssubstanzen wurden bereits beschrieben¹⁾.

1. *Pyrazin-Jodtrifluorid*: Zu 3.6 g (19.6 mMol) JF₃ in 70 ccm CCl₃F wurden bei -78° 1.6 g (19.6 mMol) *Pyrazin* gegeben und innerhalb 44 Stdn. auf Raumtemp. erwärmt. Der in quantitat. Ausb. gebildete Niederschlag wurde mit CCl₃F gewaschen und i. Vak. getrocknet. Das hellgelbe Produkt zersetzt sich ab 138°.



⁵⁾ M. Schmeißer und E. Scharf, *Angew. Chem.* **72**, 324 (1960).

2. *2,2'-Bipyridyl-Jodtrifluorid*: Zu 2.25 g (12.2 mMol) JF_3 in 70 ccm CCl_3F wurden bei -78° 1.9 g (12.3 mMol) *2,2'-Bipyridyl* gegeben und innerhalb 22 Stdn. auf Raumtemp. erwärmt. Der in quantitat. Ausb. gebildete Niederschlag wurde mit CCl_3F gewaschen und i. Vak. getrocknet. Das farblose Produkt zersetzt sich ab 142° .

$C_{10}H_8F_3JN_2$ (340.1) Ber. C 35.32 H 2.37 F 16.76 J 37.32
Gef. C 35.3 H 3.2 F 15.8 J 37.1

3. *Tetrafluorophthalsäureanhydrid-Jodtrifluorid*: Zu 7.0 g (38.3 mMol) JF_3 in 70 ccm CCl_3F wurden bei -78° 8.5 g (38.6 mMol) frisch sublimiertes *Tetrafluorophthalsäureanhydrid* gegeben und bei -40° während 14 Tagen gerührt. Der in quantitat. Ausb. gebildete Niederschlag wurde bei -40° mittels Tieftemperaturfiltration isoliert, mit kaltem CCl_3F gewaschen und bei $-40^\circ/10^{-2}$ Torr getrocknet. Das farblose Produkt zersetzt sich ab -13° langsam, bei -6° rasch.

$C_8F_7JO_3$ (404.0) Ber. Hydrolyse-F 14.11 J 31.41 Anhydrid 54.48
Gef. Hydrolyse-F 15.4 J 31.8 Anhydrid 52.8 (Diff.)

4. *Caesiumhexafluorjodat(III)*: 4.6 g (25.0 mMol) JF_3 in 70 ccm frisch über P_4O_{10} dest. Acetonitril wurden mit 11.0 g (72.4 mMol) CsF bei -40° 28 Stdn. gerührt. Der in quantitat. Ausb. -- bezogen auf CsF -- gebildete Niederschlag wurde mit Acetonitril gewaschen und i. Vak. getrocknet. Die hellgelbe Substanz zersetzt sich rasch bei 104° .

Cs_3JF_6 (639.6) Ber. F 17.82 J 19.84 Cs 62.34
Gef. F 18.0 J 19.9 Cs 62.1 (Diff.)

5. *Jodmonofluorid*: In einem Zweihalskolben mit KPG-Rührer und Trockenrohr wurden 8.0 g (43.5 mMol) JF_3 in 70 ccm CCl_3F bei -78° eingewogen. Nach Zugabe von 11.5 g (45.3 mMol) fein verteiltem *Jod* und wenigen Tropfen *Acetonitril* oder *Pyridin* wurde die Suspension bei -40° 9 Tage intensiv gerührt. Schon nach wenigen Stdn. ließ sich eine Farbaufhellung des anfangs dunkelbraunen Reaktionsgemischs erkennen. Die Reduktion war beendet, sobald kein elementares Jod mehr erkennbar war. Das Produkt wurde bei -40° isoliert und nach mehrmaligem Waschen mit kaltem CCl_3F bei $-40^\circ/10^{-2}$ Torr getrocknet. JF wurde als hellgrauer bis fast farbloser Festkörper erhalten; Zers.-P. -14° .

JF (145.9) Ber. F 13.02 J 86.98 Oxydat.-Stufe 1.0 Atomverh. 1:1
Gef. F 12.5 J 84.5 Oxydat.-Stufe 1.06 Atomverh. 1:1