

Martin Schmeißer, Peter Sartori und Dieter Naumann

Zur Kenntnis des Jodmonofluorids¹⁾

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

(Eingegangen am 24. Oktober 1969)

Jod(I)-fluorid wird durch Einwirkung von F_2 auf in CCl_3F suspendiertes Jod bei -45° gebildet. Löslichkeit, Verhalten in Oleum und chemische Eigenschaften werden beschrieben.

— Mit aromatischen Stickstoffbasen bildet JF stabile 1:1-Addukte. Mit Cäsiumhalogeniden erfolgt Disproportionierung in J^0 und J^{III} .

On the Knowledge of Iodine Monofluoride

Iodine(I) fluoride is formed by the reaction of fluorine with elemental iodine in CCl_3F at $-45^\circ C$. Solubility, behavior in oleum and chemical properties are described. The reactions of IF with aromatic N-bases give stable 1:1-adducts. With cesium halides IF disproportionates to give I(0) and I(III).

Die Bindungsenergie des Jodmonofluorids sollte auf Grund der hohen Elektronegativitätsdifferenz zwischen Jod und Fluor in der Reihe der Interhalogenverbindungen den höchsten Wert annehmen, d.h. das Jodmonofluorid müßte stabil sein. Jedoch disproportioniert JF unter Normalbedingungen nach $5 JF \rightleftharpoons 2 J_2 + JF_5$, ist also thermodynamisch instabil in Bezug auf Jod und Jodpentafluorid. Bei $800^\circ K$ ist die freie Enthalpie $\Delta G > 0$, so daß die Konproportionierungsreaktion begünstigt wird²⁾. Durie konnte das Emissionsspektrum von JF in der grüngelben Flamme aufnehmen, die bei der Reaktion elementaren Fluors mit kristallinem Jod erzeugt wurde. Das gleiche Spektrum wurde auch in Flammen beobachtet, die durch Verbrennung von Methyl- oder Äthyljodid mit Fluor entstanden³⁾. Im Massenspektrum des Jodpentafluorids beobachteten Irsa und Friedman⁴⁾ das JF^+ -Ion.

Erstmals in reiner Form wurde das Jodmonofluorid von Schmeißer und Scharf⁵⁾ dargestellt. Durch Reaktion von AgF mit Jod erhielten auch Schmidt und Meinert⁶⁾ das JF, allerdings nur in verunreinigter Form. Sie berichteten auch über die Darstellung eines Pyridin-Adduktes $J(Py)_2F$ und weiterer Derivate⁷⁾. Meinert und Groß^{7a)} beschrieben das JF als Primärprodukt bei der Reaktion von XeF_2 mit Jod. Meinert und Klamm⁸⁾ gelang die Darstellung des Tetraäthylammoniumdifluorjodats(I).

1) 2. Mitteil. über Jodmonofluorid; 1. Mitteil.: M. Schmeißer, P. Sartori und D. Naumann, Chem. Ber. 103, 590 (1970).

2) L. Stein in V. Gutmann (Editor), Halogen Chemistry, Vol. I, S. 174, Academic Press, London, New York 1967.

3) R. A. Durie, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A 207, 388 (1951); R. A. Durie, Proc. phys. Soc. Sect. A. 63, 1292 (1950).

4) A. P. Irsa und L. Friedman, J. inorg. nuclear Chem. 6, 77 (1958).

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

6) H. Schmidt und H. Meinert, Angew. Chem. 72, 109 (1960).

7) H. Schmidt und H. Meinert, Angew. Chem. 71, 126 (1959).

7a) H. Meinert und U. Groß, Z. Chem. 8, 343 (1968).

8) H. Meinert und H. Klamm, Z. Chem. 5, 468 (1965).

Vor kurzem beschrieben wir die Darstellung des Jodmonofluorids durch Reduktion von JF_3 mit Jod¹⁾ und berichten nun über weitere Darstellungsweisen sowie das Verhalten von JF.

JF kann direkt aus den Elementen hergestellt werden. Die Versuchsbedingungen sind hierbei die gleichen, die schon für das JF_3 beschrieben wurden⁹⁾. Wichtig ist ein exakt geeichter Strömungsmesser für Fluor und die genaue Einwaage des Jods. Nach Einleiten der berechneten Menge Fluor wird die Suspension bei -78° noch eine Weile intensiv gerührt. Der Endpunkt der Reaktion ist erreicht, sobald die Farbe der CCl_3F -Lösung nicht mehr auf elementares Jod schließen läßt. Ein Überschuß an Fluor bis zu etwa 5% beeinträchtigt die Zusammensetzung des Produktes nicht, da erst ein größerer Überschuß die Weiteroxydation zu JF_3 bewirkt.

In einem dritten Darstellungsverfahren setzte *Steiner*¹⁰⁾ bei tiefer Temperatur einen Überschuß an NOF mit JCl um. Das primär entstandene NOF·JF, das wohl als sehr lockere Anlagerungsverbindung betrachtet werden muß, liefert bei längerer Behandlung im Vakuum das Jodmonofluorid.

Das Jodmonofluorid wird jeweils als hellgrauer, fast farbloser Festkörper erhalten, der sich – wie schon berichtet¹⁾ – ab -14° unter Bildung von JF_5 und Jod zersetzt.

JF ist äußerst hydrolyseempfindlich. In alkalischer Lösung entstehen Jodid, Jodat und Fluorid. JF besitzt wahrscheinlich – genau wie JF_3 – keinen meßbaren Dampfdruck; denn es läßt sich nicht bei -30° sublimieren.

Bei -60° lösen sich in 1 l CCl_3F etwa 600 mg JF mit hellroter Farbe. Unter analogen Bedingungen löst sich JF_3 nicht. Auch ein Gemisch aus JF_3 und Jod zeigt keine merkliche Löslichkeit, so daß also das Vorliegen eines Gemisches aus JF_3 und Jod anstelle von JF auszuschließen ist.

In ca. 20proz. Oleum ergibt schon eine geringe Menge JF eine tiefblaue Farbe. Im sichtbaren Wellenbereich tritt ein starkes Absorptionsmaximum bei 15750/cm auf, zwei schwächere Maxima werden bei 20000 und 24500/cm beobachtet. Farbe der Lösung, Lage und Intensitätsverhältnisse der Absorptionsbanden werden dem J^+ - bzw. J_2^{+} -Ion zugeschrieben¹¹⁾ (vgl. l. c.⁹⁾). Da keine exakten Einwaagen möglich sind, läßt sich der Extinktionskoeffizient nicht bestimmen.

Über die Struktur von JF lassen sich noch keine genauen Angaben machen. Jedoch vermuten wir, daß es analog dem JF_3 als ein über Fluorbrücken aggregiertes Dimeres oder Polymeres vorliegt, die je nach Art des Reaktionspartners die Bildung von J^+ - und JF_2^- -Ionen gestatten oder mit J^+JF_2^- im Gleichgewicht stehen⁹⁾.

JF läßt sich durch Komplexbildung stabilisieren. So bildet es 1:1-Komplexe mit 2,2'-Bipyridyl, Chinolin und Pyridin. Auch Pyrazin bildet mit JF eine stabile Verbindung, die jedoch nicht näher untersucht wurde. Das von *Schmidt* und *Meinert*⁷⁾ beschriebene $\text{J(Py)}_2\text{F}$ konnten wir nicht isolieren. Selbst bei Pyridin-Überschuß erhielten wir als Endprodukt stets die 1:1-Verbindung. JF·Py ist ein farbloser

⁹⁾ M. Schmeißer, W. Ludovici, D. Naumann, P. Sartori und E. Scharf, Chem. Ber. **101**, 4214 (1968).

¹⁰⁾ G. Steiner, Dissertat., Techn. Hochschule Aachen 1969.

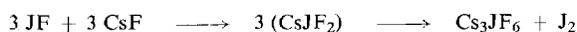
¹¹⁾ E. E. Aynsley, N. N. Greenwood und D. H. W. Wharmby, J. chem. Soc. [London] **1963**, 5369; R. D. W. Kemmitt, M. Murray, V. M. McRae, R. D. Peacock, M. C. R. Symons und T. A. O'Donnell, ebenda **A 1968**, 862; R. J. Gillespie und K. C. Malhotra, Inorg. Chem. **8**, 1751 (1969).

Festkörper, der sich ab 110° zersetzt und äußerst hydrolyse- und lichtempfindlich ist. Schon bei sehr geringer Konzentration zeigt JF·Py in ca. 20proz. Oleum ebenfalls die oben für das JF beschriebenen Spektraldaten. Das IR-Spektrum zwischen 4000 und 250/cm (Kel-F-Öl und Nujol) zeigt eine breite, dem JF zuzuordnende Bande bei 420/cm.

Außer dem bereits erwähnten Tetraäthylammoniumdifluorjodat(I)⁸⁾, das *Meinert* und *Klamm* durch Umsetzung von AgF mit (Ät₄N)JCl₂ erhalten, sind keine weiteren Salze bekannt. Auch die Reaktion von JF mit CsF führte nicht zum Ziel. Vielmehr tritt auch hier eine Disproportionierung von JF zu Jod und JF₃ ein; als Endprodukte werden Jod und eine Verbindung der Summenformel Cs₃JF₆ isoliert.

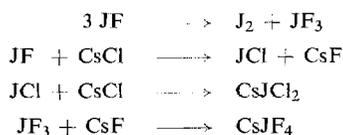
Die Disproportionierung wird offensichtlich vom CsF bewirkt; denn eine bei -40° gerührte Lösung von JF in CH₃CN ist für lange Zeit stabil. Erst bei Zugabe von CsF erfolgt Jodausscheidung.

Somit ist die Reaktion folgendermaßen zu formulieren:



Durch Analyse, Schmelzpunkt und IR-Spektrum läßt sich die Identität des Produktes mit dem aus JF₃ + 3 CsF gebildeten Cs₃JF₆¹⁾ nachweisen. Eine Lösung des Salzes in ca. 20proz. Oleum gibt - wie alle JF₃-Verbindungen - eine gelbe Farbe.

Eine Bestätigung der Reaktionsmechanismen, die bei den Reaktionen der Jodfluoride JF₃ und JF mit CsF bzw. CsCl formuliert wurden (6 JF₃ + 6 CsCl → 3 CsJF₄ + CsJF₆ + CsJCl₄ + CsJCl₂⁹⁾; sowie 3 JF + 3 CsF → Cs₃JF₆ + J₂), liefert die Umsetzung 4 JF + 2 CsCl → CsJF₄ + CsJCl₂ + J₂ in Acetonitril, die über folgende, nebeneinander mögliche Zwischenstufen ablaufen kann:



Da JF mit CsF kein stabiles Salz CsJF₂ bildet, ist es dem Halogenaustausch und der Disproportionierung ausgesetzt, während das gebildete JF₃ mit CsF als CsJF₄ stabilisiert wird. Die Gesamtreaktion läßt sich lediglich durch Isolierung und Nachweis der Endprodukte verfolgen, da die möglichen Teilreaktionen nicht einzeln untersucht werden können.

Als in Acetonitril unlöslicher, farbloser Rückstand läßt sich CsJF₄ durch Analyse und Schmelzpunkt nachweisen. Die Acetonitrillösung enthält Jod. Sowohl bei Zugabe von CCl₃F als auch beim Einengen wurde CsJCl₂ als gelber Rückstand isoliert. Analyse, Schmelzpunkt und Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln sind in Übereinstimmung mit Literaturangaben¹²⁾.

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.

¹²⁾ H. W. Cremer und D. R. Duncan, J. chem. Soc. [London] 1931, 1864, 1865, 2248; 1932, 2032; 1933, 185.

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 wurde in Pyrex- oder Duran-Glasgefäßen umgesetzt. Alle verwendeten Lösungsmittel und Komplexbildner wurden vor Gebrauch absolutiert. Die IR-Spektren wurden mit dem Perkin-Elmer-Gitterspektrographen Typ 521, die UV-Spektren mit dem Perkin-Elmer-Spektrophotometer 350 aufgenommen. Sämtliche Versuche wurden sowohl mit dem durch Direktfluorierung elementaren Jods als auch mit dem durch Reduktion von JF_3 mit Jod dargestellten JF durchgeführt, wobei übereinstimmende Ergebnisse erzielt wurden.

1. *Jodmonofluorid, JF*: 30.6 g (120.6 mMol) feinstverteiltes, trockenes *Jod* wurden in einem 1-l-Dreihalskolben mit Einleitungsrohr, hochoberem KPG-Rührer und Gasableitung über eine auf -78° gekühlte Schutzfalle in 700 ccm CCl_3F bei -45° suspendiert. Genau 3 l/Stde. Fluor wurden mit etwa 5 l/Stde. Stickstoff verdünnt und während 54 Min. eingeleitet. Nach Unterbrechung der Gaseinleitung wurde bei -78° noch 1–2 Stdn. weiter gerührt, bis eine einheitlich hellgraue Suspension entstanden und die CCl_3F -Lösung nicht mehr von elementarem Jod violett, sondern von JF hellrot gefärbt war. Das Reaktionsprodukt wurde mittels Tieftemperaturfiltration isoliert und i. Vak. bei -50° getrocknet. JF wurde so als hellgraues bis fast farbloses Pulver erhalten, das sich ab -14° exotherm zu JF_5 und Jod zersetzt.

JF (145.9) Ber. F 13.02 J 86.98 Oxydat.-Stufe 1.0 Atomverhältnis 1 : 1
Gef. F 12.7 J 85.3 Oxydat.-Stufe 1.1 Atomverhältnis 1 : 1

2. *1:1-Komplexe des Jodmonofluorids, allgemeines Arbeitsschema*: In 70 ccm CCl_3F wurden 4–6 g genau gewogenes JF bei -78° mit einem geringen Überschuß der stöchiometrisch erforderlichen Menge des frisch gereinigten Adduktbildners versetzt und etwa 20 Stdn. auf Raumtemp. erwärmt. Der — bezogen auf JF — in quantitativer Ausb. gebildete Niederschlag wurde mit CCl_3F gewaschen und i. Vak. getrocknet. Die farblosen bis schwach gelb gefärbten Produkte sind äußerst hydrolyseempfindlich und zersetzen sich ab 110° . Beim Lagern am Licht erfolgt bereits nach kurzer Zeit eine geringe Zersetzung.

a) *Pyridin-Jodmonofluorid*:

$\text{C}_5\text{H}_5\text{FJN}$ (225.0) Ber. C 26.71 H 2.22 F 8.44 J 56.4
Gef. C 25.9 H 2.3 F 9.2 J 54.2

b) *Chinolin-Jodmonofluorid*:

$\text{C}_9\text{H}_7\text{FJN}$ (275.1) Ber. F 6.91 J 46.14 Chin. 46.95
Gef. F 6.6 J 43.1 Chin. 50.3 (Diff.)

c) *2,2'-Bipyridyl-Jodmonofluorid*:

$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{FJN}_2$ (302.1) Ber. F 6.29 J 42.01 Bipy. 51.70
Gef. F 6.0 J 41.0 Bipy. 53.0 (Diff.)

3. *Umsetzung von JF mit CsF* : 4.8 g (32.9 mMol) JF wurden in 70 ccm CH_3CN bei -50° gelöst und mit 4.7 g (30.9 mMol) CsF während mehrerer Tage bei -40° umgesetzt. Der Niederschlag wurde bei -50° filtriert, solange mit kaltem Acetonitril gewaschen, bis die Waschlösung farblos war, und i. Vak. getrocknet. Das hellgelbe Produkt zersetzt sich unter Luftabschluß bei 102° , an der Luft bei Raumtemp. jedoch augenblicklich.

Cs_3JF_6 (639.6) Ber. Cs 62.34 F 17.82 J 19.84 Oxydat.-Stufe + 3.0
Atomverh. 3 : 6 : 1
Gef. Cs 62.7 F 17.7 J 19.6 Oxydat.-Stufe + 3.1
Atomverh. 3.1 : 6.0 : 1

Die Acetonitrillösung war fluoridfrei und enthielt elementares Jod.

4. *Umsetzung von JF mit CsCl*: 5.0 g (34.3 mMol) *JF* wurden in 70 ccm CH_3CN bei -50° gelöst und mit 2.9 g (17.1 mMol) *CsCl* während mehrerer Tage bei -40° umgesetzt. Es bildete sich ein farbloser Niederschlag und eine rotbraune Lösung. Der Niederschlag wurde durch Analyse und Schmp. 120° (Zers.) (Lit.⁹⁾: Zers. ab 120°) als CsJF_4 identifiziert.

CsJF_4 (335.8) Ber. F 22.63 J 37.79 Cs 39.58
Gef. F 22.1 J 36.9 Cs 41.0 (Diff.)

Die Acetonitrillösung war fluoridfrei und enthielt neben elementarem *Jod* noch CsJCl_2 , das sowohl beim Einengen der Lösung als auch beim Zusatz von CCl_3F ausfiel.

CsJCl_2 Ber. Cs:J:Cl = 1:1:2 Oxydat.-Stufe + 1.0
Gef. Cs:J:Cl = 1.1:1:1.7 Oxydat.-Stufe + 1.1

Schmp. 235° und Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln stimmen mit Lit.-Angaben überein (Lit.¹²): Schmp. 238° .

[409/69]