

Received: February 25, 1976

PERFLUORALKYLJOD-VERBINDUNGEN: DAS TRIFLUORMETHYLJODDINITRAT $\text{CF}_3\text{J}(\text{NO}_3)_2$

D. NAUMANN, H.H. HEINSEN und E. LEHMANN

Lehrstuhl für Anorganische Chemie, Universität Dortmund,
4600 Dortmund 50, Postfach 500500 (Bundesrepublik Deutschland)

ZUSAMMENFASSUNG

$\text{CF}_3\text{J}(\text{NO}_3)_2$ wird bei den Reaktionen von CF_3JF_2 bzw. CF_3JO mit N_2O_5 sowie CF_3J mit ClNO_3 gebildet. Bei der Umsetzung von CF_3JF_2 mit N_2O_5 wird als Zwischenprodukt $\text{CF}_3\text{JF}(\text{NO}_3)$, bei der Umsetzung von CF_3J mit ClNO_3 als Zwischenprodukt $\text{CF}_3\text{JCl}(\text{NO}_3)$ nachgewiesen. Darstellungsmethoden, Eigenschaften, ^{19}F -NMR-Spektren sowie die thermische Zersetzung werden beschrieben.

SUMMARY

$\text{CF}_3\text{I}(\text{NO}_3)_2$ is formed from the reactions of CF_3IF_2 or CF_3IO with N_2O_5 as well as CF_3I with ClNO_3 . During the reactions of CF_3IF_2 with N_2O_5 or CF_3I with ClNO_3 the intermediate products $\text{CF}_3\text{IF}(\text{NO}_3)$ or $\text{CF}_3\text{ICl}(\text{NO}_3)$ can be identified. The preparations, properties, ^{19}F -nmr spectra and the thermal decomposition of $\text{CF}_3\text{I}(\text{NO}_3)_2$ are described.

EINLEITUNG

Als erste Perfluoralkyljod-Verbindung wurde 1959 das Tri-fluormethyljoddifluorid CF_3JF_2 von Schmeißer und Scharf dargestellt [1]. Das dort beschriebene Verfahren konnte inzwischen von uns zu einer allgemeinen Darstellungsmethode für Perfluoralkyljodfluoride entwickelt werden [2,3] (vergleiche hierzu auch Rondestvedt [4], Lyalin et al. [5] und Chambers et al. [6]).

Über die Perfluoralkyljod-Verbindungen CF_3JO , CF_3JOF_2 und CF_3JO_2 konnten wir kürzlich berichten [7].

Als Perfluoralkyljod(III)-Derivate sind weiterhin die von Schack et al. beschriebenen Perchlorate [8], das von Lyalin et al. beschriebene $n\text{-C}_3\text{F}_7\text{J}(\text{OCOCF}_3)_2$ [5] sowie das von uns kürzlich dargestellte $\text{CF}_3\text{J}(\text{OCOCF}_3)_2$ [9] bekannt.

In der vorliegenden Arbeit berichten wir über Darstellungsmethoden, Eigenschaften sowie die thermische Zersetzung des Trifluormethyljodnitrats $\text{CF}_3\text{J}(\text{NO}_3)_2$. Unabhängig von unseren Arbeiten fanden Christie et al. bei der Untersuchung des $\text{ClNO}_3\text{-CF}_3\text{J}$ -Systems bereits Hinweise auf die Bildung von $\text{CF}_3\text{J}(\text{NO}_3)_2$ [10].

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Für die Darstellung der Titelverbindung boten sich drei Reaktionen an:

- die Fluoraustauschreaktion von CF_3JF_2 mit N_2O_5 ,
- die Umsetzung von CF_3JO mit N_2O_5 ,
- die Reaktion von CF_3J mit ClNO_3 .

Bei allen drei Verfahren konnte $\text{CF}_3\text{J}(\text{NO}_3)_2$ nachgewiesen werden. Die Reaktionen sind auf die höheren homologen Perfluoralkyljod-Verbindungen übertragbar.

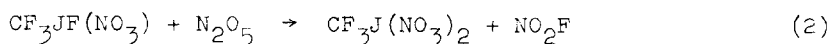
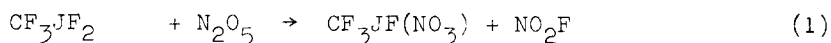
Fluoraustauschreaktion von CF_3JF_2 mit N_2O_5

Bei den kürzlich beschriebenen Umsetzungen von CF_3JF_2 mit SiO_2 [7] bzw. mit $(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}$ [9] erhielten wir einen vollständigen Austausch der am Jod gebundenen Fluoratome gegen Sauerstoff bzw. gegen Trifluoracetatgruppen. Die Reaktion von CF_3JF_2 mit $(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}$ verläuft über die nicht isolierbare Zwischenstufe $\text{CF}_3\text{JF}(\text{OCOCF}_3)$. Ein analoger Reaktionsverlauf ist auch bei der Austauschreaktion von CF_3JF_2 mit N_2O_5 zu beobachten. Als Reaktionsmedium wurde Acetonitril oder Trichlorfluormethan gewählt.

Zur präparativen Darstellung wird CF_3JF_2 bei -78°C in CCl_3F suspendiert, mit der stöchiometrischen Menge N_2O_5 versetzt und mehrere Tage bei etwa -40°C gehalten. $\text{CF}_3\text{J}(\text{NO}_3)_2$

bildet sich dabei als hellgelber Festkörper, NO_2F entweicht gasförmig. Bei der Umsetzung in Acetonitril ist nach mehrtägiger Reaktion bereits eine merkliche Umsetzung der Reaktionsprodukte mit dem Lösungsmittel feststellbar, so daß dem CCl_3F als Reaktionsmedium für die präparative Darstellung der Vorzug zu geben ist. Die Analyse und das ^{19}F -NMR-Spektrum des aus der Fluoraustauschreaktion von CF_3JF_2 mit N_2O_5 gebildeten $\text{CF}_3\text{J}(\text{NO}_3)_2$ zeigen, daß die Umsetzung nicht quantitativ verläuft. Es sind stets noch geringe Mengen CF_3JF_2 im Reaktionsprodukt enthalten.

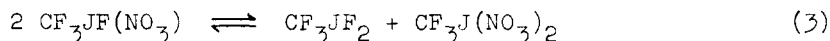
Der Fluoraustausch verläuft stufenweise gemäß:



Der Nachweis des monosubstituierten Produktes gelingt durch Messung der ^{19}F -NMR-Spektren. Hierzu wurde eine Lösung von CF_3JF_2 in CH_3CN bei -40°C sukzessive mit N_2O_5 versetzt. Die bei einem Molverhältnis von etwa 1:1 entstehenden Signale sind einem Gemisch aus CF_3JF_2 [2], $\text{CF}_3\text{JF}(\text{NO}_3)$ und $\text{CF}_3\text{J}(\text{NO}_3)_2$ zuzuordnen.

Der Gang der chemischen Verschiebungen der CF_3 -Gruppe in CF_3JF_2 ($-33,7$ ppm), $\text{CF}_3\text{JF}(\text{NO}_3)$ ($-29,3$ ppm) und $\text{CF}_3\text{J}(\text{NO}_3)_2$ ($-25,4$ ppm) ist analog dem bei der Fluoraustauschreaktion von CF_3JF_2 mit $(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}$ beobachteten. Die Abspaltung der Signale entspricht den Erwartungen. Das Signal des NO_2F wird nicht beobachtet, da es außerhalb des Meßbereiches liegt.

Eine Isolierung des Zwischenproduktes $\text{CF}_3\text{JF}(\text{NO}_3)$ gelingt nicht, da das Gleichgewicht



beim Einengen der Lösung nach rechts verschoben wird, wie es auch bei anderen Fluoraustauschreaktionen beobachtet wurde.

Bei weiterer Zugabe von N_2O_5 zu der Lösung wird die Intensität des $\text{CF}_3\text{J}(\text{NO}_3)_2$ -Signals größer, die der CF_3JF_2 - und $\text{CF}_3\text{JF}(\text{NO}_3)$ -Signale dagegen geringer. Eine Verlängerung der Reaktionsdauer und eine Erhöhung der Reaktionstemperatur bewirken eine Verschiebung des Gleichgewichtes zur Seite der Austauschprodukte. Bei etwa 0°C tritt Zersetzung ein, die bei

Raumtemperatur heftig unter Gasentwicklung verläuft. Im ^{19}F -NMR-Spektrum verschwinden alle den Jod(III)-Verbindungen zuzuordnenden Signale. Eine Zusammenstellung der ^{19}F -NMR-Daten ist in Tabelle 1 gegeben.

TABELLE 1

^{19}F -NMR-Spektren der bei der Reaktion von CF_3JF_2 mit N_2O_5 in CH_3CN bei -40°C auftretenden Verbindungen

Verbindung	Chemische Verschiebung (ppm) ^a CF_3 JF	Kopplungskonstante (Hz) $\text{J}(\text{FCJF})$
CF_3JF_2	-33,7 T -175,7 Q	6,5
$\text{CF}_3\text{JF}(\text{NO}_3)$	-29,3 D -165,2 Q	8,3
$\text{CF}_3\text{J}(\text{NO}_3)_2$	-25,4 S -	-

a) gegen CCl_3F als innerem Standard, alle Werte zu höherem Feld. S = Singulett, D = Duplett, T = Triplett, Q = Quadruplett.

Umsetzung von CF_3JO mit N_2O_5

Schon früher beschrieben Schmeißer et al., daß bei der Reaktion von $\text{C}_6\text{F}_5\text{JO}$ mit N_2O_5 Pentafluorphenyljoddinitrat $\text{C}_6\text{F}_5\text{J}(\text{NO}_3)_2$ gebildet wird [11]. Bei der Untersuchung des Trifluormethyljod-bis-trifluoracetats $\text{CF}_3\text{J}(\text{OCOCF}_3)_2$ fanden wir, daß dieses schon bei tiefer Temperatur mit CF_3JO und $(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}$ im Gleichgewicht vorliegt [9]. Weiterhin haben wir bei der thermischen Zersetzung des $\text{CF}_3\text{J}(\text{NO}_3)_2$ festgestellt, daß primär CF_3JO und N_2O_5 gebildet werden (s. unten). Daher bot sich die Umkehrung der Zersetzungsreaktion auch als Darstellungsmethode für $\text{CF}_3\text{J}(\text{NO}_3)_2$ an.

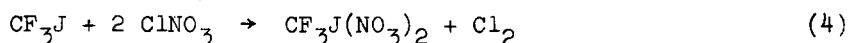
Hierzu wird CF_3JO bei -40°C in CH_3CN mit einem Überschuß an N_2O_5 versetzt. Die Reaktion kann sehr gut durch Messung des ^{19}F -NMR-Spektrums verfolgt werden, da die chemischen Verschiebungen von CF_3JO und $\text{CF}_3\text{J}(\text{NO}_3)_2$ bekannt sind. Nachteilig bei der Umsetzung ist die Schwerlöslichkeit von CF_3JO in CH_3CN .

Bei Zugabe der äquimolaren Menge N_2O_5 zu der Suspension blieb die Lösung auch nach längerer Zeit trübe. Bei Zugabe der doppelten Menge N_2O_5 bildete sich nach etwa 30 Minuten, bei Zugabe der dreifachen Menge N_2O_5 bereits nach 5 Minuten eine farblose, klare Lösung. Das ^{19}F -NMR-Spektrum beweist die Bildung von $CF_3J(NO_3)_2$ als Hauptprodukt neben geringen Mengen von CF_3JO .

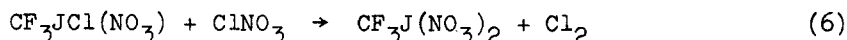
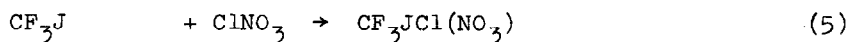
Reaktion von CF_3J mit $ClNO_3$

Bei der Umsetzung von CF_3J mit $ClNO_3$ zwischen -196 und $-45^\circ C$ in einem Stahlzylinder erzielten Christie et al. [10] Hinweise auf die Bildung von $CF_3J(NO_3)_2$. Aufgrund der Stoffbilanz und der Art der Zersetzungsprodukte schlossen sie, daß Trifluormethyljoddinitrat entstanden sein mußte.

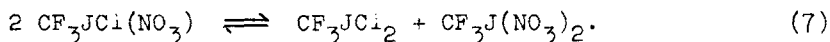
Unabhängig von dieser Arbeit haben wir die Reaktion von Trifluormethyljodid mit überschüssigem Chlornitrat in Trichlorfluormethan zwischen -78 und $-20^\circ C$ untersucht und hierbei reines $CF_3J(NO_3)_2$ als hellgelben, kristallinen Festkörper isoliert, der oberhalb $-20^\circ C$ langsam zerfällt. Die Identifizierung erfolgt durch Analyse und ^{19}F -NMR-Spektrum (Singulett bei $-25,4$ ppm). Um reines $CF_3J(NO_3)_2$ zu erhalten, ist es wichtig, einen Überschuß an $ClNO_3$ einzusetzen. Die Umsetzung von CF_3J mit $ClNO_3$ im molaren Verhältnis 1:2 gemäß



führt nicht quantitativ zum Dinitrat. In Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur und Reaktionsdauer werden vielmehr auch chloridhaltige Produkte isoliert. ^{19}F -NMR-Spektren von Lösungen in Acetonitril zeigen neben dem $CF_3J(NO_3)_2$ -Signal noch zwei weitere Singuletts bei $-28,4$ und $-30,9$ ppm. Hieraus läßt sich folgern, daß ähnlich den stufenweisen Fluor austauschreaktionen von CF_3JF_2 mit N_2O_5 oder $(CF_3CO)_2O$ als Zwischenprodukt ein Chloridnitrat gebildet wird, und daß die Gesamtreaktion durch die folgenden Reaktionsgleichungen ausgedrückt werden kann:



Die Reaktion (6) ist konzentrationsabhängig und verläuft nur bei einem größeren Überschuß an Chlornitrat (Molverhältnis $\text{CF}_3\text{J}:\text{ClNO}_3 = 1:4$) nach rechts. Das ^{19}F -NMR-Signal bei -28,4 ppm ordnen wir aus Analogieschlüssen dem $\text{CF}_3\text{JCl}(\text{NO}_3)$ zu. Außerdem muß die Bildung von Trifluormethyljoddichlorid CF_3JCl_2 in der Lösung angenommen werden. Hierfür bieten sich zwei Möglichkeiten an: 1. CF_3J reagiert mit dem aus Reaktion (6) gebildeten Chlor zu CF_3JCl_2 ; 2. $\text{CF}_3\text{JCl}(\text{NO}_3)$ liegt mit CF_3JCl_2 und $\text{CF}_3\text{J}(\text{NO}_3)_2$ im Gleichgewicht gemäß



Das Singulett bei -30,9 ppm läßt sich dem CF_3JCl_2 zuordnen. Da wir bei der Umsetzung von CF_3J mit elementarem Chlor nur schwache Hinweise auf die Bildung des CF_3JCl_2 fanden, und da für die Gleichgewichtsreaktion (7) schon mehrere vergleichbare Beispiele vorliegen, geben wir der 2. Möglichkeit für die Bildung von CF_3JCl_2 den Vorzug.

Eine Zusammenstellung der vorläufigen Zuordnung der ^{19}F -NMR-Signale der bei der Reaktion von CF_3J mit ClNO_3 auftretenden Verbindungen wird in Tabelle 2 gegeben.

TABELLE 2

Zuordnung der ^{19}F -NMR-Spektren der bei der Reaktion von CF_3J mit ClNO_3 auftretenden Verbindungen

Verbindung	Chemische Verschiebung (ppm) ^a
CF_3J	-7,6
$\text{CF}_3\text{JCl}(\text{NO}_3)$	-28,4
$\text{CF}_3\text{J}(\text{NO}_3)_2$	-25,4
CF_3JCl_2	-30,9

a) gegen CCl_3F als innerem Standard; alle Werte zu höherem Feld.

Thermische Zersetzung von $\text{CF}_3\text{J}(\text{NO}_3)_2$

Versuche, $\text{CF}_3\text{J}(\text{NO}_3)_2$ zu sublimieren, sind gescheitert. Die Verbindung zersetzt sich im Vakuum bereits oberhalb -20°C . In Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Christie et al. [10] werden CF_3J und CF_2O als Gasprodukte gebildet; N_2O_5 liegt im Sublimationsgleichgewicht vor. Als nichtflüchtiger Rückstand bleibt ein gelber Festkörper der stöchiometrischen Zusammensetzung " $\text{JF}(\text{NO}_3)_x$ " ($x \geq 2$) zurück, dessen Nitratgehalt in Abhängigkeit von der Zersetzungsdauer abnimmt und der hydrolysierbares Fluor enthält. Die Stoffbilanz der Zerfallsprodukte (vgl. Experimentelles) ergibt, daß aus 1 Mol $\text{CF}_3\text{J}(\text{NO}_3)_2$ ein halbes Mol CF_3J abgespalten wird. Hieraus schlossen Christie et al., daß $\text{CF}_3\text{J}(\text{NO}_3)_2$, ähnlich wie die bekannten Perfluoralkyljod(III)perchlorate [8], die ionische Struktur $[(\text{CF}_3)_2\text{J}]^+[\text{J}(\text{NO}_3)_4]^-$ besitzen sollte. Wie unsere Strukturuntersuchungen an Hand des Ramanspektrums zeigen, besitzt $\text{CF}_3\text{J}(\text{NO}_3)_2$ jedoch eine kovalente Struktur mit verbrückenden Nitratliganden [12].

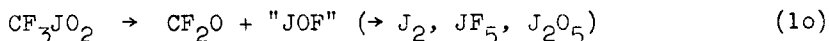
Während also die Vakuumpyrolyse der ionisch formulierten Perfluoralkyljod(III)perchlorate $[(\text{R}_f)_2\text{J}]^+[\text{J}(\text{ClO}_4)_4]^-$ zu den entsprechenden Perfluoralkylperchloraten R_fClO_4 führt, kann die Zersetzung des kovalenten $\text{CF}_3\text{J}(\text{NO}_3)_2$ nicht über die Stufe des Trifluormethylnitrats CF_3NO_3 gemäß $\text{CF}_3\text{J}(\text{NO}_3)_2 \rightarrow \text{CF}_3\text{NO}_3 + \text{JNO}_3$ verlaufen. Dagegen spricht insbesondere die Bildung von CF_3J und das Auffinden von hydrolysierbarem Fluor im Rückstand, obwohl das gesamte Fluor der Ausgangsverbindung am Kohlenstoff der Trifluormethylgruppe gebunden war. Die molaren Verhältnisse der gasförmigen Zersetzungsprodukte sowie die analytische Untersuchung des Zersetzungsrückstandes deuten vielmehr darauf hin, daß $\text{CF}_3\text{J}(\text{NO}_3)_2$ primär nach dem gleichen Mechanismus zerfällt, wie wir es auch bei dem Trifluormethyljod-bis-trifluoracetat $\text{CF}_3\text{J}(\text{OCOCF}_3)_2$ gefunden haben. In einem ersten Reaktionsschritt zersetzt sich $\text{CF}_3\text{J}(\text{NO}_3)_2$ unter Bildung von N_2O_5 und CF_3JO gemäß



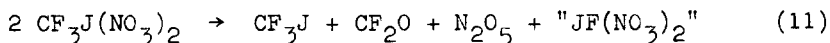
Das hierbei gebildete CF_3JO disproportioniert oberhalb -6°C in CF_3J und CF_3JO_2 [7]:



Trifluormethyljoddioxid zersetzt sich bereits bei Raumtemperatur sehr langsam zu CF_2O . Aus der Stöchiometrie der Zersetzung muß auf die intermediäre Bildung von "JOF" geschlossen werden, das bei Raumtemperatur schnell zu Jod, JF_5 und J_2O_5 zerfällt, deren Bildung nachgewiesen wurde:

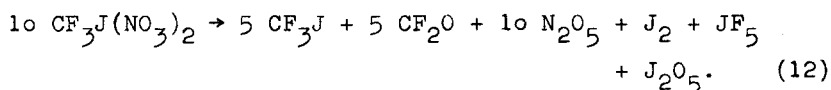


Wird die Zersetzung des $\text{CF}_3\text{J}(\text{NO}_3)_2$ zwischen -20 und 0°C durchgeführt, entsteht kein elementares Jod. Vielmehr wird ein Rückstand der Zusammensetzung " $\text{JF}(\text{NO}_3)_x$ " ($x \geq 2$; s. oben) isoliert, der aus der Reaktion des intermediär formulierten "JOF" mit dem bei der primären Zersetzung gemäß Gleichung (8) gebildeten N_2O_5 entstanden sein kann. Somit kann bei 0°C eine Zersetzungsreaktion:



postuliert werden. Das " $\text{JF}(\text{NO}_3)_2$ " zerfällt bei Raumtemperatur weiter in Jod, JF_5 , J_2O_5 und N_2O_5 bzw. Folgeprodukte.

Die gesamte thermische Zerfallsgleichung lautet somit:



EXPERIMENTELLES

Die ^{19}F -NMR-Spektren wurden mit dem 90 MHz-Gerät HFX 10 der Fa. Bruker nach dem PFT-Verfahren aufgenommen. Als Lösungsmittel wurde $\text{CH}_3\text{CN}-\text{CD}_3\text{CN}$ gewählt. Als innerer Standard diente CCl_3F . Sämtliche Umsetzungen wurden unter sorgfältigem Feuchtigkeitsausschluß durchgeführt, die Lösungsmittel vor Gebrauch nach den üblichen Verfahren gereinigt.

Die Ausgangsverbindungen CF_3J [13], CF_3JF_2 [2], CF_3JO [7], ClNO_3 [14] und N_2O_5 [15] wurden nach den angegebenen Literaturverfahren hergestellt.

Umsetzung von CF_3JF_2 mit N_2O_5

Ca. 0,2 g CF_3JF_2 wurden bei -40°C in einem $\text{CH}_3\text{CN}-\text{CD}_3\text{CN}$ -Gemisch gelöst und sukzessive mit N_2O_5 versetzt. Die Reaktion konnte ^{19}F -NMR-spektroskopisch verfolgt werden. Bei einem Mol-verhältnis von CF_3JF_2 zu N_2O_5 wie 1:1 lag ein Gemisch aus CF_3JF_2 , $\text{CF}_3\text{JF}(\text{NO}_3)$ und $\text{CF}_3\text{J}(\text{NO}_3)_2$ vor (vgl. Tabelle 1). Zur präparativen Darstellung wurden 2 g (8,5 m Mol) CF_3JF_2 in 50 ml CCl_3F bei -78°C suspendiert und mit 2,3 g (21,3 m Mol) N_2O_5 bei -40°C während 9 Tagen umgesetzt; gasförmig entweichendes NO_2F wurde IR-spektroskopisch nachgewiesen [16]. Danach wurde CCl_3F im Vakuum abdestilliert und $\text{CF}_3\text{J}(\text{NO}_3)_2$ - mit geringen Mengen unumgesetztem CF_3JF_2 verunreinigt - als hellgelber Festkörper erhalten.

Umsetzung von CF_3JO mit N_2O_5

0,4 g (1,9 m Mol) CF_3JO wurden bei -40°C in einem $\text{CH}_3\text{CN}-\text{CD}_3\text{CN}$ -Gemisch sukzessive mit N_2O_5 versetzt. Der Reaktionsverlauf wurde ^{19}F -NMR-spektroskopisch verfolgt. Bei einem Mol-verhältnis von CF_3JO zu N_2O_5 wie 1:3 bildete sich nach 5 Minuten eine klare, farblose Lösung. Als Hauptprodukt war $\text{CF}_3\text{J}(\text{NO}_3)_2$ entstanden. Die Lösung enthielt noch geringe Mengen CF_3JO .

Umsetzung von CF_3J mit ClNO_3

Die Umsetzung von CF_3J mit ClNO_3 im molaren Verhältnis 1:2 in CCl_3F führte bei -78 bis -20°C nicht quantitativ zum $\text{CF}_3\text{J}(\text{NO}_3)_2$. Es wurden dabei farblose bis hellgelbe Festkörper der ungefähren stöchiometrischen Zusammensetzung $\text{CF}_3\text{JCl}(\text{NO}_3)$ isoliert. Die ^{19}F -NMR-Spektren in $\text{CH}_3\text{CN}-\text{CD}_3\text{CN}$ -Lösung ergeben 3 Singulettts, die wir den Produkten $\text{CF}_3\text{J}(\text{NO}_3)_2$, $\text{CF}_3\text{JCl}(\text{NO}_3)$ und CF_3JCl_2 zuordnen (vgl. Tabelle 2). Die chlorhaltigen Verbindungen $\text{CF}_3\text{JCl}(\text{NO}_3)$ und CF_3JCl_2 konnten nicht in reiner Form isoliert werden. Erst bei einem molaren Verhältnis von $\text{CF}_3\text{J}:\text{ClNO}_3$ wie etwa 1:4 zeigte das ^{19}F -NMR-Spektrum nur noch ein einziges Signal bei $-25,4$ ppm, das dem $\text{CF}_3\text{J}(\text{NO}_3)_2$ zuge-

ordnet werden kann. Zur präparativen Darstellung von reinem $\text{CF}_3\text{J}(\text{NO}_3)_2$ wurden daher 5 g (25,5 m Mol) CF_3J mit 10 g (102,6 m Mol) ClNO_3 in 30 ml CCl_3F zwischen -78° und -20°C während 3 Tagen umgesetzt. Es bildete sich $\text{CF}_3\text{J}(\text{NO}_3)_2$ als kristalliner, hellgelber Festkörper, der nach Abdestillieren von CCl_3F , überschüssigem ClNO_3 und entstandenem Cl_2 isoliert werden konnte.

Bei der alkalischen Hydrolyse von $\text{CF}_3\text{J}(\text{NO}_3)_2$ trat augenblicklich Gasentwicklung auf. Analyse: Gefunden: J:N = 1:1,9; Oxidationsstufe des Jods = + 3,1. Berechnet: J:N = 1:2,0; Oxidationsstufe des Jods = + 3,0.

Eigenschaften des $\text{CF}_3\text{J}(\text{NO}_3)_2$

$\text{CF}_3\text{J}(\text{NO}_3)_2$ ist ein hellgelber, kristalliner, nicht sublimierbarer Festkörper, der sich oberhalb -20°C langsam zersetzt. Es ist gut löslich in CH_3CN und CH_2Cl_2 , nur wenig löslich in CCl_3F .

Thermische Zersetzung von $\text{CF}_3\text{J}(\text{NO}_3)_2$

0,607 g (1,9 m Mol) $\text{CF}_3\text{J}(\text{NO}_3)_2$ wurden im Vakuum zwischen -20° und 0°C zersetzt. Als Gasprodukte wurden CF_3J (0,92 m Mol) und CF_2O (0,92 m Mol) nachgewiesen. N_2O_5 lag im Sublimationsgleichgewicht vor. Beim Entfernen der Gasprodukte im dynamischen Vakuum blieb ein gelber, schmieriger Rückstand wechselnder stöchiometrischer Zusammensetzung, dessen Nitratgehalt von der Zersetzungsdauer abhing. Die Gesamtmenge des Rückstandes betrug zwischen 42 und 48 Gew.% des eingesetzten $\text{CF}_3\text{J}(\text{NO}_3)_2$ (berechnet nach Gleichung (11): 42,2 Gew.%). Der Rückstand enthielt Jod, hydrolysierbares Fluor sowie Nitrat im ungefähren Verhältnis J:F:N = 1:1:2, die Oxidationsstufe des Jods betrug + 3. Aus der Farbe des Rückstands konnte gefolgert werden, daß kein elementares Jod aus Disproportionierungsreaktionen entstanden war. Bei Raumtemperatur erfolgte weitere Zersetzung des Rückstandes unter Bildung von elementarem Jod. Weiterhin waren J_2O_5 , JF_5 und N_2O_5 bzw. Folgeprodukte nachweisbar.

DANKSAGUNG

Herrn Professor Dr. M. Schmeißer danken wir für seine stets großzügige Förderung und sein Interesse am Fortgang dieser Arbeit. Herrn P. Reinelt danken wir für seine Mithilfe bei der Untersuchung des $\text{CF}_3\text{JO-N}_2\text{O}_5$ -Systems.

LITERATUR

- 1 M. Schmeißer und E. Scharf, Angew. Chem. 71 (1959) 524.
- 2 J. Baumanns, L. Deneken, D. Naumann und M. Schmeißer, J. Fluorine Chem. 3 (1973/74) 323.
- 3 D. Naumann, M. Schmeißer und L. Deneken, J. inorg. nucl. Chem., im Druck (eingereicht 7.3.74).
- 4 C.S. Rondestvedt, Jr., J. Amer. Chem. Soc. 91 (1969) 3054.
- 5 V.V. Lyalin, V.V. Orda, L.A. Alekseeva und L.M. Yagupol'skii, Zh. Org. Khim. 6 (1970) 329.
- 6 O.R. Chambers, G. Oates und J.M. Winfield, J.C.S. Chem. Comm. (1972) 839.
- 7 D. Naumann, L. Deneken und E. Renk, J. Fluorine Chem. 5 (1975) 509.
- 8 C.J. Schack, D. Pilipovich und K.O. Christe, Inorg. Chem. 14 (1975) 145.
- 9 D. Naumann und J. Baumanns, J. Fluorine Chem., zur Veröffentlichung eingereicht.
- 10 K.O. Christe, C.J. Schack und R.D. Wilson, Inorg. Chem. 13 (1974) 2811.
- 11 M. Schmeißer, K. Dahmen und P. Sartori, Chem. Ber. 103 (1970) 307.
- 12 E. Lehmann, D. Naumann und H.H. Heinsen, unveröffentlicht.
- 13 R.N. Haszeldine, J. Chem. Soc. (1951) 584.
- 14 M. Schmeißer, W. Fink und K. Brändle, Angew. Chem. 69 (1957) 780; M. Schmeißer, Inorg. Synthesis 9 (1967) 127.
- 15 R. Steudel und P.W. Schenk in G. Brauer, Handbuch der Präp. Anorg. Chemie, 1. Band, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart 1975, S. 473.
- 16 D.L. Bernitt, R.H. Miller und I.C. Hisatsune, Spectrochim. Acta 23A (1967) 237.