

Die Einwirkung von Alkyljodiden auf Kupferoxyd.

Von

HENRY G. DENHAM.¹

Die Existenz von Kupferjodid (CuJ_2) in wässriger Lösung wurde zuerst nachgewiesen von TRAUTZ,² während CARNEGIE³ zeigte, daß jeder Versuch, festes Kupferjodid durch Verdampfen einer Lösung von Cu^{++} und J^- zu erhalten, immer zur Abscheidung von Jod und Kupferjodür führte. WALKER und DOVER⁴ konnten eine Verbindung der Zusammensetzung CuJ_4 herstellen, der nach FEDOTÉFF⁵ die Konstitutionsformel $\text{Cu} \begin{smallmatrix} \text{J} \\ \text{J}_3 \end{smallmatrix}$ zukommt. Bis jetzt haben jedoch alle Versuche zur Darstellung von normalem Cuprijodid fehlgeschlagen.

Die Einwirkung von trockenem Methyljodiddampf auf erhitztes Kupferoxyd schien mir ein Erfolg versprechendes Verfahren zur Darstellung dieses unbeständigen Salzes zu sein. Aber die Reaktion verläuft nicht in der erhofften Richtung, wenngleich sie einige interessante Resultate ergibt.

Der Apparat bestand aus einem Destillationskolben, in dem sich sorgfältig getrocknetes Alkyljodid befand, dem einige Gramme Phosphorpentoxyd beigemischt waren. An den Kolben schlossen sich zwei U-Rohre mit Phosphorpentoxyd sowie ein weiteres U-Rohr mit trockenem Kupferoxyd, und ein Rückflußkühler, der mit einer Vorlage in Verbindung stand, deren Auslaß geschützt war durch Röhren mit Phosphorpentoxyd und Calciumchlorid. Zwischen den Destillationskolben und dem ersten Trockenrohr war ein T-Stück angebracht, durch das trockene Kohlensäure eingeleitet werden konnte. Nachdem der ganze Apparat zusammengeschmolzen war, erhitzte man die verschiedenen U-Röhren auf die erforderlichen Temperaturen und pumpte den Apparat leer. Sodann füllte man ihn mit trockener

¹ Aus dem Manuskript ins Deutsche übertragen von I. KOPPEL-Berlin.

² *Ber. deutsch. chem. Ges.* **17** (1884), 1666.

³ *Chem. News* **59** (1889), 57.

⁴ *Journ. chem. Soc.* **87** (1905), 1584.

⁵ *Z. anorg. Chem.* **69** (1910), 22.

Kohlensäure, und um Sauerstoff und Feuchtigkeit vollständig auszuschliessen, wiederholte man diese Operation mehrere Male.

Ein vorläufiger Versuch zeigte, daß bei 310° das Oxyd mit dem Jodiddampf reagierte, während bei Fehlen des Oxyds keine Spur einer Zersetzung des Dampfes eintrat. Die Geschwindigkeit, mit der das Jodid destillierte, konnte leicht reguliert werden und war meistens so gewählt, daß etwa 80 g in 45 Minuten übergingen.

Wenige Versuche genügten zu zeigen, daß die Reaktion nicht den der Gleichung



entsprechenden Weg ging, sondern viel verwickelter war, und daß das auftretende feste Produkt immer aus Cuprojodid bestand. Da man nicht die geringste Spur von Jod bemerkte — was der Fall hätte sein müssen, wenn sich Cuprojodid durch Zersetzung des unbeständigen Cuprisalzes gebildet hätte —, so muß man schließen, daß Cuprojodid das primäre Produkt der Reaktion ist.

Es traten noch zahlreiche andere Produkte auf. Das Destillat gab starke Aldehydreaktion und es bildete sich auch immer eine beträchtliche Gasmenge. Diese Gase bestanden aus Sauerstoff, Kohlenoxyd, Äthylen, Methan und seinen Homologen. Bei Anwendung von Methyljodid waren die ersten drei Gase bis zu etwa 3% vorhanden, während die Methanreihe einen beträchtlichen Teil der Gesamtmenge ausmachte; benutzte man Äthyljodid an Stelle von Methyljodid, so fand eine erhebliche Änderung im Verhältnis der gesättigten und ungesättigten Kohlenwasserstoffe statt, so daß der Gehalt an Äthylen auf etwa 50% stieg, während die Menge der Grenzkohlenwasserstoffe in gleichem Maße sank.

New Zealand, Canterbury College, Christchurch.

Bei der Redaktion eingegangen am 11. Mai 1911.
