

Eine rote Doppelverbindung des Kupferjodürs mit dem Chinolinjodmethylat

von

Moritz Kohn.

Aus dem chemischen Laboratorium der Wiener Handelsakademie.

(Vorgelegt in der Sitzung am 17. Mai 1912.)

Beim Übergießen von Kupferjodür mit wässerigen Lösungen von Chinolinjodmethylat habe ich beobachtet, daß das Kupferjodür sich mit einer rötlichen Schichte überzieht. Es wurde festgestellt, daß diese Farbenänderung auf der Bildung eines sehr schön rot gefärbten Doppelsalzes des Kupferjodürs mit dem Chinolinmethyljodid beruht. Dieses Doppelsalz erscheint nicht nur seiner charakteristischen Färbung wegen interessant, sondern auch wegen seiner verhältnismäßig beträchtlichen Beständigkeit gegen Wasser.

Während Auflösungen des Kupferjodürs in wässerigen Jodkaliumlösungen auf Wasserzusatz sehr leicht Kupferjodür abscheiden, kann die Doppelverbindung mit Chinolinjodmethylat sogar auf dem Filter mit Wasser gewaschen werden, ohne einen beträchtlichen Zerfall in ihre Bestandteile zu erleiden.

Die im folgenden mitgeteilten Analysenzahlen führen zu der Formel $\text{CuJ} \cdot \text{C}_9\text{H}_7\text{N} \cdot \text{CH}_3\text{J}$. Man verfährt zur Darstellung der Substanz in folgender Weise:

8 g Chinolinjodmethylat werden in 40 g Wasser gelöst. Diese Lösung wird in eine auf dem Wasserbad erhitzte Lösung von 5 g Kupferjodür und 50 g Jodkalium in 25 g Wasser unter stetem Umrühren eingetragen. Die Flüssigkeit, welche durch die große Menge des krystallinisch ausgeschiedenen Doppelsalzes eine breiige Konsistenz angenommen hat, wird unter

häufigem Umrühren im siedenden Wasserbade noch eine halbe Stunde erhitzt. Man läßt hierauf erkalten, saugt ab, wäscht zunächst mit wenig Wasser, hierauf mit Methylalkohol nach und trocknet schließlich bei 125°. Man erhält so ein sehr schön rotes Pulver, das etwa die Farbe des Antimonzinnobers besitzt. Nur ist die Nuance ein wenig dunkler. Unter dem Mikroskop sieht man nadelige Kryställchen. Nach den Ergebnissen der Analyse ist schon dieses Rohprodukt fast rein.

Die Jodbestimmung in der Substanz bot anfangs Schwierigkeiten. Als sehr zweckmäßig hat sich jedoch eine kleine Abänderung der neuerdings warm empfohlenen Methode von Baubigny und Chavanne¹ erwiesen. Es wurden 1 bis 1·5 g Silbernitrat in der gleichen Gewichtsmenge Wassers gelöst und hierauf die gewogene Substanzmenge zugegeben. Hierbei scheidet sich Jodsilber nebst metallischem Silber aus. Dann wurde die Chromsäure-Schwefelsäuremischung zugefügt und weiter nach der Vorschrift von Baubigny und Chavanne verfahren.

Für die Kupferbestimmung wurde die Substanz in verdünnte Salpetersäure (1 : 1) eingetragen, durch Aufkochen im offenen Kolben das in Freiheit gesetzte Jod verflüchtigt und sodann die Kupfernitrat enthaltende Lösung auf dem Wasserbad eingedampft. Der Abdampfrückstand wurde mit verdünnter Schwefelsäure übergossen und neuerlich eingedampft. Das Kupfer wurde schließlich mit Schwefelwasserstoff gefällt und in der üblichen Weise als Kupfersulfür gewogen.

I. 0·4675 g Substanz lieferten 0·4792 g AgJ.

II. 0·7707 g Substanz lieferten 0·1358 g Cu₂S.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für CuJ·C ₉ H ₇ N·CH ₃ J
	I	II	
J	55·38	—	54·96
Cu	—	14·07	13·78

¹ Vgl. H. Emde, Chemikerzeitung, 1911, 450 u. f.

In absolut reinem Zustande und in schön krystallisierter Form erhält man das Doppelsalz durch Umkrystallisieren aus heißer, 50prozentiger, wässriger Jodkaliumlösung. In 100 g 50prozentiger Jodkaliumlösung lösen sich bei der Siedetemperatur etwa 2 g des Doppelsalzes. Beim Erkalten scheidet es sich in prächtigen Krystallen aus. Dieselben werden abgesaugt, mit einer Mischung von 25prozentiger wässriger Jodkaliumlösung, mit dem gleichen Volum Methylalkohol und sodann mit reinem Methylalkohol gewaschen.

Das umkrystallisierte Doppelsalz bildet glänzende Nadelchen von dunkel karminroter Farbe. Für die Analysen wurde es bei 125° getrocknet.

- I. 0·3524 g lieferten 0·3598 g AgJ.
 II. 0·3877 g lieferten 0·3960 g AgJ.
 III. 0·2780 g lieferten 0·2829 g AgJ.¹
 IV. 0·6529 g lieferten 0·1134 g Cu₂S.
 V. 0·6566 g lieferten 0·1145 g Cu₂S.

In 100 Teilen:

	Gefunden					Berechnet für
	I	II	III ¹	IV	V	CuJ·C ₉ H ₇ N·CH ₃ J
J	55·16	55·19	55·01	—	—	54·96
Cu	—	—	—	13·87	13·92	13·78

Man kann das Chinolinmethyljodidkupferjodür auch bei Ausschluß von Wasser darstellen. Zu diesem Zwecke werden 6 g trockenes Kupferjodür mit 29 g Chinolin erwärmt, bis völlige Lösung des Kupferjodürs erfolgt ist. Man fügt hierauf 29 g Toluol hinzu. Die braun gefärbte, filtrierte Lösung setzt beim Erkalten bräunlichgelbe Krystalle eines Additionsproduktes von Chinolin und Kupferjodür ab. Dasselbe wird abgesaugt und ohne weitere Reinigung in einer gut schließenden Stöpsel- flasche mit 70 g Jodmethyl übergossen. Nach kurzer Zeit nimmt die Mischung die charakteristische rote Farbe an. Man läßt das Jodmethyl etwa 48 Stunden bei Zimmertemperatur wirken.

¹ Nach der Methode von Baubigny und Chavanne ohne Anwendung der beschriebenen Abänderung ausgeführt.

Sodann wird Methylalkohol zugegeben, abgesaugt und mit Methylalkohol nachgewaschen. Für die Analysen trocknet man bei 125° .

- I. $0\cdot7135\text{ g}$ lieferten $0\cdot1230\text{ g Cu}_2\text{S}$.
 II. $0\cdot7533\text{ g}$ lieferten $0\cdot1302\text{ g Cu}_2\text{S}$.
 III. $0\cdot7196\text{ g}$ lieferten $0\cdot1242\text{ g Cu}_2\text{S}$.

In 100 Teilen:

	Gefunden			Berechnet für
	I	II	III	CuJ. C ₉ H ₇ N. CH ₃ J
Cu	13·77	13·80	13·78	13·78

Die Farbe des bei Ausschluß von Wasser bereiteten Doppelsalzes ist etwa die gleiche wie die des durch Fällung aus wässriger Lösung dargestellten Doppelsalzes. Auch die Kristallform der nach beiden Verfahren gewonnenen Doppelverbindung stimmt völlig überein.

Herrn Dr. F. Bum habe ich für seine eifrige Mitarbeit bestens zu danken.
