Chlorplatinat. In kaltem Wasser ziemlich schwer, in heißem ziemlich leicht, in siedendem Aceton sehr leicht, in kaltem beträchtlich löslich. Hieraus krystallisiert es in derben, vierseitigen Tafeln, aus Wasser in zugespitzten Prismen. Schmp. 127—128°.

0.0803 g Sbst.: 0.0249 g Pt.

$C_{14}H_{16}N_2Cl_6Pt$. Ber. Pt 31.15. Gef. Pt 31.01.

Jodmethylat. Nadeln vom Schmp. 222—223°, sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und warmem Chloroform.

0.3360 g Sbst.: 0.3058 g AgJ.

$(C_3H_7O)_2N_2$. Ber. J 49.37. Gef. J 49.19.

182. Cecil Reginald Crymble, Alfred Walter Stewart und Robert Wright: Studien über Absorptionsspektren. I. Gesättigte Jodverbindungen.

[Aus dem Sir Donald Currie-Laboratorium der Universität Belfast.]

(Eingegangen am 8. April 1910.)

Aus den Arbeiten von Hartley und anderen ist seit langem bekannt, daß organische Verbindungen allgemein in zwei Hauptklassen geteilt werden können, solche mit selektiver Absorption und solche, deren Spektrum keine Absorptionsbänder aufweist. Ferner wurde festgestellt, daß die Körper, welche selektive Absorption zeigen, fast stets Glieder ungesättigter Reihen sind; sie enthalten doppelte Bindungen zwischen zwei Kohlenstoffatomen oder zwischen einem Kohlenstoff- und einem andern mehrwertigen Atom. Gesättigte Verbindungen, z. B. die Paraffine, zeigen in den üblichen Lösungen kein Absorptionsband; selbst Körper, wie die Fettsäuren, die die ungesättigte Gruppe CO_2 enthalten, besitzen keine merkliche selektive Absorption. Weiter hat man beobachtet, daß bis zu einem gewissen Grade selektive Absorption und tautomere Umwandlung mit einander in Zusammenhang stehen. Dadurch wird das Problem in beträchtlichem Maße kompliziert; denn man kann annehmen, daß die Farbe der Verbindung auf das Vorliegen der einen oder der anderen Form zurückzuführen ist, oder daß sie verursacht wird durch den Übergang der einen isomeren Modifikation in die zweite.

Um dieser Komplikation so weit wie möglich aus dem Wege zu gehen, haben wir eine Untersuchung der einfachen Jodderivate begonnen. Nach den üblichen Anschauungen über chemische Struktur bietet sich in diesen Verbindungen kaum die Möglichkeit tautomerer

Veränderung innerhalb des Moleküls; die selektive Absorption, welche die Substanzen zeigen, ist allein den Elektronenschwingungen zuzuschreiben, die in den Jodatomen vor sich gehen. Natürlich werden diese Schwingungen gestört oder beeinflußt durch die Elektronen in den anderen Atomen desselben Moleküls; in vorliegender Arbeit haben wir uns das Ziel gesteckt, diese Frage bezüglich der Kohlenstoffverbindungen zu untersuchen. Später wollen wir den Einfluß ungesättigter Bindungen auf das Elektronensystem des Jods feststellen und ferner auch die Spektren verschiedener Metalljodide, Doppeljodide und Verbindungen mit mehrwertigem Jod untersuchen. Auf Grund der gewonnenen Resultate hoffen wir dann in der Lage zu sein, die Frage der Substitution überhaupt einigermaßen aufzuklären.

Fig. 1.

Figur 1 zeigt die Spektren verschiedener Alkyljodide. Man sieht, daß allen diesen Substanzen das gleiche, charakteristische Band eigen ist, welches sein Maximum ungefähr bei der Schwingungszahl 3900 hat. Dies berechtigt zu dem Schluß, daß jenes Band dem System $R \cdot CH_2 \cdot J$ zukommt, und daß es charakteristisch ist für Verbindungen mit einem Jodatome.

Wenden wir uns nun der Frage der Dijodverbindungen zu, so haben wir hier zwei Möglichkeiten; denn die zwei Jodatome können an demselben Kohlenstoffatom hängen oder sie können durch zwei oder mehr Kohlenstoffatome getrennt sein. Wir nehmen der größeren

Deutlichkeit halber einen bestimmten Fall und unterwerfen das Äthylenjodid und Methylenjodid näherer Betrachtung.

Wie aus Figur 2 ersichtlich, hat das Spektrum des Äthylenjodids ein Band, dessen Maximum bei der Schwingungszahl 3900 liegt, genau wie bei demjenigen einer Monojodverbindung. Der Hauptunterschied zwischen den beiden Kurven (Äthyljodid und Äthylen-

Fig. 2.
Schwingungszahlen.

jodid) liegt in der verschiedenen Verdünnung, bei welcher die beiden Bänder auftreten. Beim Äthyljodid muß man eine weit konzentriertere Lösung anwenden, um das Band im Spektrum zu erhalten; beim Äthylenjodid zeigt bereits eine verhältnismäßig verdünnte Lösung selektive Absorption. Zieht man die Verhältnisse bei einem Klavier zum Vergleich heran, so kann man sagen, daß Äthyljodid und Äthylenjodid denselben Ton geben, aber daß Äthyljodid so klingt, als wenn das Dämpfungspedal betätigt wird, während Äthylenjodid, auf Grund seiner zwei Jodatome, wie mit heruntergedrücktem lautem Pedal ertönt. Mit anderen Worten, der in beiden Molekülen stattfindende Vorgang ist derselbe, aber er ist weit intensiver in der Äthylenverbindung, da ja hier die banderzeugende Gruppe $R\cdot CH_2\cdot J$ zweimal im selben Molekül auftritt.

Zu einem ganz anderen Resultat führt die Untersuchung des Methylenjodids. Hier ist kein Band zu beobachten, das sein Maximum

bei einer Schwingungszahl von 3900 hat; an seiner Stelle erscheint ein neues Band, dessen Maximum bei ungefähr 3300 liegt. Daraus kann man schließen, daß die beiden Elektronensysteme des Jods hier so dicht bei einander liegen, daß sie sich gegenseitig beeinflussen, während sie im Äthylenjodid genügend weit von einander entfernt sind, um vollkommen unabhängig zu schwingen. Der Fall ist analog demjenigen, welchen der eine von uns in der Ketonreihe bereits untersuchte¹⁾. Für Aceton wurde damals ein Absorptionsband gefunden, dessen Maximum bei der Schwingungszahl 3800 lag, und dessen Ursprung nachweislich auf die Carbonylgruppe zurückzuführen war. Bei zwei benachbarten Carbonylgruppen — wie im Diacetyl — beobachtete man das Auftreten eines neuen Bandes mit einem Maximum bei der Schwingungszahl 2400. Wir sind deshalb berechtigt, weiter zu fragen, ob dieses neue Band im Spektrum des Methylenjodids nicht auf die Anwesenheit zweier benachbarter Jodatome im Molekül zurückzuführen ist.

Um diese Frage zu beantworten, haben wir die Spektren mehrerer Körper untersucht, die sicher eine derartige Atomgruppe enthalten, und zwar wählten wir für die Versuche die weit von einander abweichenden Substanzen: Jod, Jodoform und Kaliumtrijodid. Eine Betrachtung der Kurven in Figur 2 zeigt sofort, daß das Absorptionsspektrum jedes dieser Körper ein Absorptionsband enthält, dessen Maximum etwa bei der Schwingungszahl 3300 liegt. Damit ist es klar, daß zwei benachbarte Jodatome in einer Verbindung das Entstehen dieses besonderen Bandes bedingen, vorausgesetzt, daß sie nahe genug bei einander liegen, um eine gegenseitige Einwirkung ihrer Elektronensysteme zu gestatten.

Ferner ersieht man aus den Kurven, daß die Spektren von Jodoform und Kaliumtrijodid ein Band mit einem Maximum bei der Schwingungszahl 2800 enthalten. Das Auftreten dieses Bandes kann man der Wechselwirkung der drei Jodatome im Molekül zuschreiben, denn in den Spektren der Mono- oder Dijodverbindungen ist keine Spur eines solchen Bandes vorhanden.

Endlich erkennt man im Spektrum des Jods selbst ein Band mit dem Maximum bei der Schwingungszahl 2100. Bezüglich des Ursprungs dieses Bandes wollen wir zurzeit keine Hypothese aufstellen; doch hoffen wir, daß unsere weiteren Untersuchungen über die ungesättigten Jodverbindungen uns in den Stand setzen werden, die Frage zu beantworten.

Es ist wohl anzunehmen, daß durch die gegenwärtige Untersuchung die Frage nach dem Ursprung der Absorptionsspektren viel-

¹⁾ Stewart, Baly, Trans. Chem. Soc. 89, 493 ff. [1906].

leicht in ein neues Stadium getreten ist. Einstweilen war es uns möglich, definitiv die Bedingungen festzulegen, von denen das Auftreten eines bestimmten Absorptionsbandes in einem komplizierten Spektrum abhängt, ohne daß man eine besondere tautomere Umwandlung im Molekül annimmt. Wir haben zurzeit davon Abstand genommen, Schlüsse zu ziehen über die Anordnung der Affinität in den Molekülen der Körper, deren Spektren wir untersuchten. Es ist jedoch sicher, daß unsere weiteren Forschungen über die Spektren ungesättigter Jodderivate und vielwertiger Jodverbindungen zur weiteren Beantwortung der Frage beitragen werden. Wir richten an andere Forscher, die auf diesem Gebiet tätig sind, die Bitte, uns die Untersuchung der Jodderivate für einige Zeit zu überlassen.

Experimentelles.. Die Alkylmonojodide wurden sorgfältig getrocknet und mehrere Male über Kupfer destilliert, bis sie den richtigen und konstanten Siedepunkt hatten. Dann löste man sie in der erforderlichen Menge Alkohol und photographierte sofort, um vor einer beim Aufbewahren vielleicht eintretenden Zersetzung sicher zu sein. Die gleiche Vorsicht wurde auch bei den übrigen in dieser Abhandlung erwähnten Substanzen beobachtet.

Das verwendete Äthylenjodid wurde zweimal aus Äther umkrystallisiert; zur Entfernung freien Jods schüttelte man die ätherische Lösung vorher mit Kalilauge; der Schmelzpunkt war schließlich 81–82°.

Das Methylenjodid wurde mit Kaliumcarbonat geschüttelt, getrocknet und zweimal im Vakuum über Kupfer destilliert.

Zur Befreiung von Verunreinigungen wurde das Jod zuvor dreimal sublimiert.

Jodoform krystallisierte man zur Reinigung zweimal aus Alkohol um; schließlich lag der Schmelzpunkt bei 119°.

Die alkoholische Kaliumtrijodid-Lösung wurde auf folgende Weise bereitet: Man krystallisierte Kaliumjodid zweimal aus Wasser um, trocknete sorgfältig und löste 0.166 g davon in 100 ccm Alkohol, der 0.254 g dreimal sublimiertes Jod enthält.

Bei den Kurven der Monojodverbindungen stellt die punktierte Kurve das in $\frac{1}{100}$ -Lösungen auftretende Band dar, die andere das mit $\frac{1}{1000}$ -Lösung erhaltene. Der Unterschied ist auf eine Abweichung von Beers Gesetz zurückzuführen.