

Wenn wir also die Chromophore  $\nu_1, \alpha_1, \beta_1$  und  $\nu_2, \alpha_2, \beta_2$  zusammen in einer Molekel haben, wird man die Absorptionskurve durch folgende Formel darstellen können:

$$\varepsilon = n \cdot \alpha_1 \cdot \nu \cdot e^{-\beta_1(\nu - \nu_1 - \Delta\nu)^2} + n \cdot \alpha_2 \cdot \nu \cdot e^{-\beta_2(\nu - \nu_2 - \Delta\nu)^2}.$$

Hier bedeutet  $n$  den Faktor, um welchen die Höhe der Absorption vergrößert ist, also den Faktor der Hyperchromie, und  $\Delta\nu$  den Faktor der Hypsochromie, d. h. um wieviel Schwingungen die Absorption nach Rot verschoben ist.

Wir haben gezeigt, daß bei der konjugierten Stellung zweier Chromophore  $n$  klein und  $\Delta\nu$  groß ist, und wenn die Chromophore weit voneinander entfernt sind, ist  $n$  groß und  $\Delta\nu$  klein.

Diese Darstellung ist als erster Vorschlag aufzufassen. Es müssen noch viele quantitative Messungen und Berechnungen vorgenommen werden, bis man endgültig zu einer Tabelle der charakteristischen Konstanten für jedes Chromophor gelangen wird. Wir glauben aber schon jetzt behaupten zu dürfen, daß eine numerische Behandlung der Absorption und eine vollständige Vorausberechnung der ganzen Absorptionskurve jedes gegebenen Körpers möglich ist und in kurzer Zeit realisiert werden wird. Wir stehen schon jetzt auf einem sicheren Wege, der zu derselben Ausarbeitung der Absorptionslehre führen wird, wie sie die Refraktometrie erreicht hat.

Paris, Sorbonne, April 1914.

**247. Michele Giua: Untersuchungen über aromatische Nitroverbindungen. I. Mitteilung: Löslichkeit einiger Nitroderivate des Toluols im festen Zustande.**

(Eingegangen am 4. Mai 1914.)

Bei der Darstellung von Dinitro-toluol 1:2:4 durch direkte Nitrierung des Toluols erhält man außer dem Hauptprodukte der Reaktion das sogenannte »Tropföl« mit einem niedrigen Gefrierpunkt. Es ist wahrscheinlich, daß die Bildung dieses Öls und seine Flüssigkeit bei gewöhnlicher Temperatur der gegenseitigen Löslichkeit vieler in ihm enthaltenen Nitroderivaten zuzuschreiben ist, die sich immer in größerer oder kleinerer Menge, je nach den Bedingungen, unter welchen die Nitrierung des Toluols stattfand, bilden<sup>1)</sup>.

Im Jahre 1896 untersuchte Lepsius<sup>2)</sup> dieses Öl, er bemerkte die beträchtliche Temperaturerniedrigung des Schmelzpunktes bei

<sup>1)</sup> Vergl. Molinari und Giua, Rendiconti del R. Istituto Lombardo 46, 522 [1913].

<sup>2)</sup> Ch. Z. 1896, 839.

einigen Gemischen aus Dinitro-toluol 1:2:6 und 1:2:4 und aus symmetrischem Trinitro-toluol; er untersuchte aber diesen Gegenstand nicht systematisch.

Wegen des wissenschaftlichen Interesses der Frage — die außerdem auch ein praktisches Interesse besitzt — habe ich mit Hilfe der thermischen Analyse die folgenden binären Systeme untersucht: *Mono-nitro-toluol(para)* — *Dinitro-toluol* 1:2:4; *Dinitro-toluol* 1:2:6 — *Dinitro-toluol* 1:2:4; *Dinitro-toluol* 1:2:6 — *Trinitro-toluol* 1:2:4:6; *Dinitro-toluol* 1:2:4 — *Trinitro-toluol* 1:2:4:6.

In den vier oben genannten binären Systemen habe ich die Bildung von Additionsverbindungen, die im flüssigen Zustande vollständig dissoziiert sind, bemerkt<sup>1)</sup>. Der Gang der Löslichkeitskurve im festen Zustande verläuft bei einer um etwa 8—12% schwankenden Zusammensetzung eine Strecke parallel der Abszissenachse, ohne Maximum zu zeigen, das experimentell bestimmt werden kann. In der Literatur sind solche Fälle von binären Gemischen organischer Substanzen nicht häufig, aber sie sind doch schon von vielen Forschern untersucht worden<sup>2)</sup>.

So ist die Bildung von Verbindungen, die im flüssigen Zustande vollständig dissoziiert sind, zwischen Dinitro-benzol (*para*) und Dinitro-benzol (*meta*) und Naphthalin oder Phenanthren von R. Kreman und einigen seiner Mitarbeiter untersucht worden<sup>3)</sup>.

Außerdem war es wegen der Langsamkeit, mit welcher sich diese Verbindungen bilden, möglich gewesen, die Gefrierkurven der untersuchten Systeme bei Temperaturen zu ermitteln, die unterhalb der eutektischen Temperaturen liegen, so haben wir für jedes binäre System ein metastabiles Feld erhalten.

Die Löslichkeitskurve zeigt daher ein Minimum; dieses aber entspricht in Wirklichkeit nicht einem eutektischen Gemisch; es ist wegen der Bildung einer Verbindung ganz unbeständig.

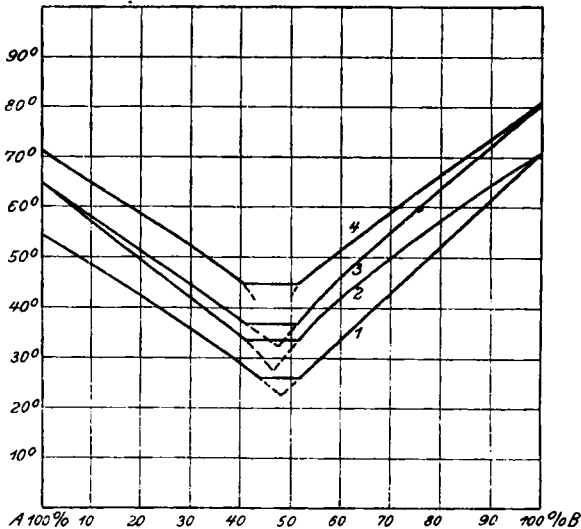
Ich habe aber den Gang dieses metastabilen Feldes ermittelt, indem ich zu einem binären Gemische von gegebener Zusammensetzung immer neue Mengen des zweiten Bestandteiles zusetzte. Bei dem thermischen Studium der verschiedenen Systeme habe ich immer mit 10 g des Gemisches gearbeitet, welches sich in einem Wasserbade mit einer 10—15° höheren Temperatur als die Gefrieretemperatur dieses Gemisches befand. Auch bei den Ermittlungen der metastabilen Ober-

<sup>1)</sup> Vergl. W. Nernst, Theoretische Chemie, S. 626, 5. Aufl. 1907.

<sup>2)</sup> Für die Bibliographie vergl. Nernst, loc. cit.

<sup>3)</sup> M. 25, 1215 [1904]; 29, 877 [1908]. Siehe auch Landolt-Börnstein-Roth, Phys.-chem. Tabellen, S. 528, 534. 4. Aufl. 1912.

fläche habe ich immer mit Gemischen, die im ganzen 10 g der Bestandteile enthielten, gearbeitet. Das gebrauchte Thermometer war in Zehntel von Graden geteilt und streng kontrolliert.



System *p*-Mononitro-toluol — Dinitro-toluol 1:2:4  
(Tafel Nr. 1).

Mononitro-toluol %	Dinitro-toluol %	Beginn der Krystallisation	Eutektische Temperatur	Zeit des eutektisch. Haltepunktes in Sekunden
100	0	54.0°	—	—
95	5	50.95	—	—
90	10	48.0	—	—
80	20	41.8	26.3°	74
70	30	35.4	26.3	124
65	35	32.2	26.35	280
60	40	29.05	26.3	420
56.86	43.14	27.1	26.35	480
55	45	(25.1)	26.3	292
53.1	46.9	(24.2)	26.5	240
50	50	(23.8)	26.45	420
47	53	26.5	26.5	540
45	55	28.9	26.5	250
40	60	34.0	26.5	120
30	70	43.0	26.5	82
20	80	52.15	—	—
10	90	61.5	—	—
5	95	66.4	—	—
0	100	71.0	—	—

In diesem Systeme bemerken wir die Bildung einer Verbindung, die beim Schmelzen in ihre Bestandteile dissoziiert: sie entsteht aus drei Molekülen Mononitro-toluol und aus zwei Dinitro-toluol 1:2:4. Berechnet 53.1 % Mononitro-toluol und 46.9 % Dinitro-toluol. Das Eutektikum zwischen der Verbindung und *p*-Mononitro-toluol schmilzt bei 26.35°, jenes zwischen der Verbindung und Dinitro-toluol 1:2:4 bei 26.5°.

In der folgenden Tabelle sind die experimentellen Ergebnisse wiedergegeben, die bei der Ermittlung des metastabilen Feldes erhalten worden sind.

% Dinitro-toluol									
1:2:4 . . .	41.84	43.40	45.06	46.35	48.01	48.87	50.68	51.84	53.90
Krystallisations-									
beginn . . .	27.8°	25.9°	25.1°	24.1°	23.2°	22.2°	—	—	27°
Kryst.-Ende . .	26.35°	26.35°	26.35°	26.30°	26.45°	26.5°	26.45°	26.45°	26.4°

System Dinitro-toluol 1:2:6 — Dinitro-toluol 1:2:4  
(Tafel Nr. 2).

Dinitro-toluol 1:2:6 %	Dinitro-toluol 1:2:4 %	Beginn der Krystallisation	Eutektische Temperatur	Zeit des eutektisch. Haltepunktes in Sekunden
100	0	65.0°	—	—
95	5	60.85	—	—
90	10	56.7	—	—
80	20	49.45	—	—
70	30	40.15	33.7°	182
65	35	37.9	33.55	228
60	40	34.5	33.5	300
55	45	(29.45)	33.6	120
50	50	(31.2)	33.65	40
45	55	37.0	33.65	105
40	60	41.25	33.7	45
30	70	49.8	—	—
20	80	57.55	—	—
10	90	64.0	—	—
5	95	67.05	—	—
0	100	71.0	—	—

In diesem Systeme zweier isomerer Dinitro-toluole haben wir ein Anzeichen für die Bildung einer molekularen Verbindung. Das Eutektikum zwischen der Verbindung und Dinitro-toluol 1:2:6 schmilzt bei 33.5°, jenes zwischen der Verbindung und Dinitro-toluol 1:2:4 bei 33.65°.

Das metastabile Feld, welches unterhalb der Linie parallel der Abszissenachse liegt, haben wir vollständig ermitteln können, wie man in der folgenden Tabelle sieht.

% Dinitro- toluol 1:2:4	}	36.93	39.90	40.99	42.36	44.44	45.19	46.2	47.94	51.57	56.58
Krystallis.- Beginn . .		36.35°	33.5°	34.1°	32.5°	30.9°	29.3°	—	28.9°	33.8°	39.4°
Krystallis.- Ende . . .		33.55°	33.45°	33.55°	33.55°	33.65°	33.6°	33.6°	33.65°	33.7°	33.65°

System Dinitro-toluol 1:2:6 — Trinitro-toluol 1:2:4:6

(Tafel Nr. 3).

Dinitro-toluol 1:2:6 %	Trinitro-toluol 1:2:4:6 %	Beginn der Krystallisation	Eutektische Temperatur	Zeit des eutektisch. Haltepunktes in Sekunden
100	0	65.00°	—	—
95	5	61.65	—	—
90	10	58.30	—	—
80	20	51.25	36.65°	37
70	30	44.90	36.75	65
65	35	41.50	36.65	83
61	39	38.30	37.05	135
60	40	37.70	36.60	121
55	45	(34.00)	36.85	30
54.6	45.4	—	37.05	20
50	50	(35.05)	37.45	124
47	53	38.70	36.85	210
45	55	40.90	37.45	167
40	60	46.30	37.60	98
30	70	55.25	37.60	25
20	80	63.69	—	—
10	90	72.00	—	—
5	95	76.35	—	—
0	100	80.65	—	—

In diesem System haben wir für eine Zusammensetzung von 59.05 % Dinitro-toluol und 48 % desselben eine Strecke parallel der Abszissenachse; sie zeigt die Bildung einer Verbindung an, die aus 3 Molekülen Dinitro-toluol und 2 Molekülen Trinitro-toluol besteht (für das erste Produkt 54.6 % und für das zweite 45.4 % berechnet). Die Verbindung dissoziiert beim Schmelzen vollständig in ihre Bestandteile. Das Eutektikum zwischen Dinitro-toluol und der Verbindung schmilzt bei 36.6°, während jenes zwischen Trinitro-toluol und der Verbindung bei 37.45° schmilzt.

Wegen der Langsamkeit, mit welcher sich die Verbindung bildet, ist es möglich gewesen, experimentell das metastabile Gefrierfeld zu ermitteln, welches unterhalb der Bildungslinie der Verbindung liegt. In der folgenden Tabelle sind die erhaltenen Ergebnisse gegeben.

% Trinitro-toluol . .	38.0	39.43	42.22	43.56	45.80	48.84	51.43	56.52
Krystallisationsbeginn	38.5°	35.3°	35.25°	35.1°	—	32.9°	36.6°	42.8°
Krystallisationsende	36.8°	36.55°	36.90°	36.55°	36.85°	37.5°	37.45°	37.50°

System Dinitro-toluol 1:2:4 — Trinitro-toluol 1:2:4:6  
(Tafel Nr. 4).

Dinitro-toluol 1:2:4 %	Trinitro-toluol 1:2:4:6 %	Beginn der Krystallisation	Eutektische Temperatur	Zeit des eutektisch. Haltepunktes in Sekunden
100	0	71.0°	—	—
95	5	67.6	—	—
90	10	63.95	—	—
80	20	57.7	45.1°	50
70	30	51.1	45.2	96
65	35	48.0	45.2	145
60	40	45.7	44.55	180
55	45	—	45.2	30
54.6	45.4	—	45.4	12
50	50	—	45.2	120
47	53	44.8	45.1	109
45	55	47.85	45.4	102
40	60	51.7	45.5	80
30	70	59.1	45.5	30
20	80	67.0	—	—
10	90	72.0	—	—
5	95	77.8	—	—
0	100	80.65	—	—

Die Ergebnisse zeigen die Bildung einer Verbindung aus 3 Molekülen Dinitro-toluol und 2 Trinitro-toluol: die Verbindung ist im flüssigen Zustande vollständig in ihre Bestandteile dissoziiert. Das Eutektikum zwischen der Verbindung und Dinitro-toluol schmilzt bei 44.55°, jenes zwischen der Verbindung und Trinitro-toluol bei 25.1°.

In diesem System konnten wegen der Langsamkeit, mit welcher sich die Verbindung bildet, einige Temperaturen der ersten Krystallisation ermittelt werden, die unterhalb der Linie parallel der Abszissenachse der Verbindung liegen; aber im Gegensatz zu den oben zitierten Fällen ist es hier nicht möglich gewesen, bis an den Begegnungspunkt der beiden Kurvenzweige zu kommen. Die Ergebnisse sind die folgenden:

% Trinitro-toluol . .	41.27	43.13	45.09	46.42	48.19	50.38	52.22	57.9
Krystallisationsbeginn	44.8°	43.15°	—	—	—	43.2°	44.7°	50.55°
Krystallisationsende .	44.55°	44.75°	45.2°	45.2°	44.8°	45.2°	45.0°	45.8°

Mailand, Chem. Laborat. der Societá di Incoraggiamento.