

Zur isomorphen Vertretbarkeit von H, OH, NH₂, CH₃, Cl in der m-Dinitrobenzolgruppe.*

Von

M. Brandstätter.

Aus dem Pharmakognostischen Institut der Universität Innsbruck.

Mit 10 Abbildungen.

(Eingelangt am 27. März 1946. Vorgelegt in der Sitzung am 27. Juni 1946.)

Im Zusammenhang mit Studien über die isomorphe Vertretbarkeit von H, OH, NH₂, CH₃ und Cl wurden die Beziehungen der betreffenden 2,4-Dinitrokörper geprüft. Analoge Untersuchungen bei Nitro-¹ und Trinitroverbindungen² liegen bereits zum Teil vor.

Mit Hilfe der Mikromethoden von A. Kofler³ wurden die Zustandsdiagramme zwischen den Stoffen: 2,4-Dinitrobenzol, 2,4-Dinitrophenol, 2,4-Dinitroanilin, 2,4-Dinitrotoluol und 2,4-Dinitrochlorbenzol aufgestellt. Dabei zeigte sich, daß alle diese Substanzen di- bzw. polymorph sind. Es mußten daher zunächst die Polymorphieverhältnisse geklärt werden.

2,4-Dinitrobenzol (B): I 91°, II ~ 75° und III. — Nach K. Schaum und Mitarbeitern⁴ ist die Verbindung dimorph. Die eigenen Beobachtungen zeigten drei Modifikationen. Wenn man ein geschmolzenes Präparat auf einen eisgekühlten Metallblock legt, so entsteht eine sehr insta-

* Diese Arbeit wurde in der vorliegenden Form im Jänner 1944 in der Z. physik. Chem. eingereicht und konnte aus kriegsbedingten Gründen nicht erscheinen.

¹ H. G. Grimm, M. Günther und H. Tittus, Z. physik. Chem., Abt. B 14, 169 (1931).

² A. Kofler, Z. physik. Chem., Abt. A 188, 201 (1941).

³ A. Kofler, Z. physik. Chem., Abt. A 187, 363 (1941); Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 47, 810 (1941); Naturwiss. 31, 555 (1943). — L. und A. Kofler, Mikromethoden zur Kennzeichnung organischer Substanzen. Z. Ver. dtsh. Chem. 1942, Beiheft 46.

⁴ K. Schaum, K. Schäling und F. Klausning, Liebigs Ann. Chem. 411, 161 (1916).

bile Modifikation III, die sofort aus vielen Zentren in I umgewandelt wird, so daß sie gar nicht zur Ansicht kommt und nur aus dem Sekundärgefüge zu schließen ist. Läßt man das Präparat dagegen auf einem Metallblock bei Zimmertemperatur erstarren, so bildet sich meist eine andere Modifikation, und zwar II, deren Umwandlung in die stabile viel langsamer und vor allem mit fortschreitender Umwandlungsfront vor sich geht. Es läßt sich jedoch für die Entstehung der einen oder anderen instabilen kein sicherer Weg angeben, bei besonders reinen Präparaten bildet sich sehr häufig auch bei Abkühlen auf Zimmertemperatur Modifikation III, die sofort diffus in I umgewandelt wird.

2,4-Dinitrophenol (P): Die Substanz ist ebenfalls dimorph. Der Schmelzpunkt der stabilen Modifikation liegt bei 114° , der Schmelzpunkt der instabilen konnte nicht bestimmt werden. Legt man ein geschmolzenes Präparat auf Eis, so bilden sich instabile und stabile Form nebeneinander. Die Umwandlung in die stabile Form geht langsam vor sich, steigt aber bei zunehmender Temperatur rasch an. Nach erfolgter Umwandlung hat das Präparat ein fleckiges Aussehen.

2,4-Dinitroanilin (A): Die Substanz wurde dimorph befunden. Die stabile Form schmilzt bei 179° , der Schmelzpunkt der instabilen konnte infolge rascher Umwandlung nicht festgestellt werden. Bringt man die Schmelze auf einem Kühlblock zum Erstarren, so bilden sich beide Modifikationen, die stabile wandelt die instabile gleich teilweise um. Bei neuerlichem Auflegen des Präparats unter der Temperatur des Schmelzpunktes sieht man dann die Umwandlung zu Ende gehen.

2,4-Dinitrotoluol (T): Es wurden zwei Modifikationen beobachtet, I 71° , II 50° . Die instabile Modifikation ist sehr unbeständig und in reinen Präparaten schwer zu sehen. Man legt am besten das geschmolzene Präparat erst kurz auf einen Metallblock bei Raumtemperatur und dann auf einen eisgekühlten Block. Dabei bilden sich einzelne kleine Rosetten der instabilen Form, die aber bald von den stabilen Kristallen umgewandelt werden, nur bei sehr raschem Arbeiten kann man den Umwandlungsvorgang unter dem Mikroskop verfolgen. Bei Zugabe von einigen Prozenten B bilden sich sehr viel mehr Herde dieser Modifikation und es läßt sich die Umwandlung gut beobachten. Der Schmelzpunkt von II (50°) konnte im Kontaktpräparat (A. Kofler³) mit B bestimmt werden, da B bei vorsichtigem Abkühlen auf etwa 35° induzierend auf T II wirkt.

Die Substanz zeigt außerdem noch ein sonderbares Verhalten beim Erhitzen. Wenn man ein in der Kälte erstarrtes Präparat bei einer Temperatur über 50° auf den Heiztisch legt, so bilden sich viele neue Prismen in den ursprünglichen feinen Strahlenbüscheln von I, die quer zu den ursprünglichen Kristallen stehen und nicht über ein bestimmtes Maß hinauswachsen. Es liegen dann die alten und die neugebildeten Kristalle

nebeneinander und schmelzen gleichzeitig ab. Es handelt sich hier vermutlich um keine Modifikation, sondern um eine Umlagerung.

2,4-Dinitrochlorbenzol (C): Nach der Literatur⁵ existieren drei Modifikationen, die eigenen Untersuchungen ergaben sieben.

C I	51°	C V	28°
C II	44°	C VI	27°
C III	40°	C VII	22°
C IV	35°		

Die Schmelzpunkte konnten größtenteils leicht bestimmt werden. Wenn man ein Präparat auf einen eisgekühlten Block legt, bildet sich Modifikation VII, daneben schon Kristalle von VI und III. Erwärmt man, so können die Schmelzpunkte dieser Formen bestimmt werden. Häufig tritt aber auch C II auf, das die instabileren Formen rasch umwandelt. C IV entsteht meist, wenn man ein kaltgelegtes Präparat mit der Nadel kratzt oder sicherer, wenn man mit B impft. Es bilden sich auf den Kristallen sofort viele Zentren von C II. C V wurde nur im Kontaktpräparat³ mit T beobachtet. Diese Modifikation kristallisiert sehr träge und ist relativ beständig.

Bei den zehn, zwischen den oben beschriebenen Stoffen möglichen Zweistoffsystemen wurde in keinem Fall lückenlose Mischkristallbildung zwischen den stabilen Formen gefunden (wie sie bei der Vertretung von H, OH, NH₂, CH₃, Cl beobachtet wurde), hingegen wurden drei lückenlose Mischkristallreihen zwischen je einer stabilen und einer instabilen Modifikation festgestellt, von denen eine im System 2,4-Dinitrochlorbenzol : 2,4-Dinitrobenzol und zwei im System 2,4-Dinitrochlorbenzol : 2,4-Dinitrotoluol bestehen. Letzteres System, in dem es sich um die Vertretung von Cl durch CH₃ handelt, zeigt also durch das Auftreten zweier lückenloser und dimorpher Mischkristallreihen auch in dieser Stoffgruppe den höchsten Verwandtschaftsgrad, was mit den Erfahrungen der isomorphen Vertretbarkeit an anderen Stoffgruppen in Übereinstimmung steht (Groth⁶).

Besonders hervorzuheben ist das in drei Systemen beobachtete Auftreten von stabilisierten Zwischenphasen (A. Kofler⁷), das sind Mischphasen, die aus instabilen Modifikationen hervorgehen, in bestimmten Konzentrationsbereichen aber stabil werden. Ein besonders bevorzugter Strukturtypus tritt in der m-Dinitrobenzolgruppe nicht in Erscheinung. Die Reihenfolge der bearbeiteten Zweistoffsysteme lehnt sich an den Hybridverschiebungssatz von Grimm⁸ an.

⁵ A. H. R. Müller, Z. physik. Chem. **86**, 177 (1914).

⁶ P. Groth, Elemente der physikalischen und chemischen Kristallographie. München und Berlin. 1921.

⁷ Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **50**, 200 (1944).

⁸ H. G. Grimm, Naturwiss. **7**, 335 (1929).

1. *2,4-Dinitrobenzol* (B) : *2,4-Dinitrophenol* (P) (Abb. 1). Die beiden Substanzen zeigen Mischkristallbildung nach Typus V (*Roozeboom*). Die von B I ausgehende Mischungsreihe kann über den Schnittpunkt (E = 70°, 34% P) hinaus bis 50% Gehalt an P verfolgt werden. Außerdem existieren noch zwei Mischungsreihen im instabilen Gebiet. B II bildet eine Reihe, die bis 40% bestimmt werden kann (auf Eis erstarren). Bei weiterem Zusatz von P wird diese von einer Mischungsreihe überlagert, die von einer instabilen Form von P ausgeht, aber infolge Um-

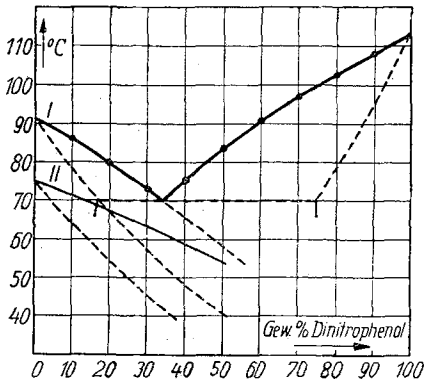


Abb. 1. 2,4-Dinitrobenzol : 2,4-Dinitrophenol.

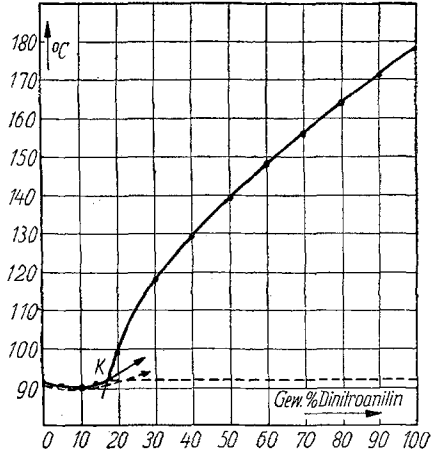


Abb. 2. 2,4-Dinitrobenzol : 2,4-Dinitroanilin.

wandlung in P I nicht zu bestimmen war. Sie ist besonders durch ihre niederen Interferenzfarben charakterisiert.

Gew.-% P	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
Schmp.	91	86	80	73	76	84	91	97	103	108	114

Im Kontaktpräparat³ ist nur das Eutektikum zwischen den Mischkristallen P I und B I festzustellen.

2. *2,4-Dinitrobenzol* (B) : *2,4-Dinitroanilin* (A) (Abb. 2). Bei diesem System wurde Mischkristallbildung bis zu 18% Gehalt an A festgestellt. B I ist mit einer instabilen Modifikation von A nach Typus III mischbar, das Minimum liegt bei 90° und 10% Gehalt A. Steigende Konzentration von A läßt den Schmelzpunkt bis zu 92° ansteigen. Bei mehr als 18% Gehalt an A fallen bei 92° Körner aus, die dem Typ des stabilen A angehören. Auf der Seite von A konnte keine Mischbarkeit beobachtet werden.

Gew.-% A	0	5	10	15	20	30	40	50	60	70	80	90	100
Schmp.	91	90,5	90	91	98	117	129	139	147	156	164	172	179

Beim Erwärmen eines erstarrten Kontaktpräparats beobachtet man bei 90° das Schmelzen des Minimumstreifens innerhalb der Mischkristalle

von B, bei 91° das Schmelzen des reinen B und bei 92° das Verschwinden der Mischkristalle gegen A hin.

3. *2,4-Dinitrotoluol* (T): *2,4-Dinitrobenzol* (B) (Abb. 3). Nach *K. Hrynakowski* und *Zb. Kapuscinski*⁹ liegt ein einfaches Eutektikum vor. Eigene Untersuchungen ergaben teilweise Mischbarkeit auf der Seite von B. Das Eutektikum E_1 liegt bei 45° und 43% Gehalt B.

Gew.-% B	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
Schmp. I	71	65	60	53	47	53	61	71	78	85	91
Schmp. II	50	45	41	38							

Auf der Seite von T wurden Mischkristalle im instabilen Gebiet beobachtet. Die T_{II} -Reihe schneidet die B_I -Reihe bei 36°. Im Kontakt-

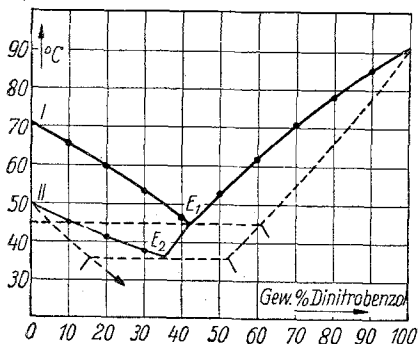


Abb. 3. *2,4-Dinitrotoluol* : *2,4-Dinitrobenzol*.

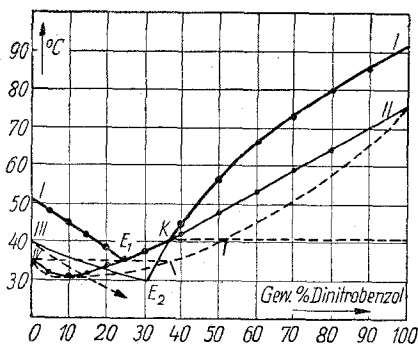


Abb. 4. *2,4-Dinitrochlorbenzol* : *2,4-Dinitrobenzol*.

präparat kann man bei vorsichtigem Unterkühlen bis ungefähr 35° nach Erstarren von B eine Induktion von T_{II} an der Kristallisationsfront von B erreichen. So konnte $T_{II} = 50°$ und $E_2 = 36°$ bestimmt werden. Die Kristallisation der Mischphasen von T_{II} wurden ebenfalls durch Kontakt mit B erreicht.

4. *2,4-Dinitrochlorbenzol* (C): *2,4-Dinitrobenzol* (B) (Abb. 4). Das System ist durch das Auftreten einer stabilisierten Zwischenphase⁷ ausgezeichnet. Es liegt also ein kombiniertes Zustandsdiagramm vor, das aus drei Teilkurven besteht. Der vom stabilen C ausgehende Kurvenast schneidet bei $E = 35°$ und 25% Gehalt B eine Kurve von Mischkristallen, die C IV mit B II bildet. Der rechte Ast vom stabilen B ausgehend, schneidet dieselbe Mischkristallreihe bei $K = 41°$ und 37% Gehalt an B, so daß im Bereich von 25 bis 37% Gehalt an B Mischkristalle stabil sind, die dem Kristalltyp C IV angehören. An beiden Hauptkurven konnte jedoch keine Mischbarkeit festgestellt werden.

⁹ *Roczniki Chem.* **14**, 115 (1933).

Gew.-% B	0	5	10	15	20	25	30	40	50	60	70	80	90	100
Schmp. I	51	48	45	42	39			45	56	66	73	80	85	91
C IV = B II	35	32	31	32	33	35	37	42	48	53	59	64		

Gemische bis etwa 80% Gehalt B erstarren auf Eis in den einheitlichen Mischkristallen von C IV. Erst über 50% Gehalt an B tritt die Umwandlung von selbst ein. Bei den übrigen Gemischen wurde die stabile Modifikation durch Impfen bzw. durch Kontaktpräparate der Gemische mit der Reinsubstanz erzeugt, um die Punkte der stabilen Anteile der beiden Hauptkurvenäste bestimmen zu können.

Die Kristallisationsfreudigkeit des stabilen C und B ist zwischen 10 und 50% äußerst gering, der Schnittpunkt der beiden Kurven, der im instabilen Gebiet liegt, konnte nicht bestimmt werden. Dagegen konnte die nach Typus III isomorphe Reihe, die von C IV ausgeht, bis zu 80% Gehalt an B bestimmt werden. Ihr Minimum liegt bei 31° und 10%. Aus der Verlängerung dieser Kurve ergibt sich für B II der ungefähre Schmelzpunkt von 75°.

Bei verschiedenen Versuchsbedingungen können in den Präparaten der Gemische auch noch andere Modifikationen auftreten, von ihnen wurden nur die Mischkristalle von C II noch ins Diagramm eingetragen. Das Kontaktpräparat gibt eine anschauliche Bestätigung der bei der thermischen Analyse gefundenen Beziehungen. In einem geschmolzenen Kontaktpräparat wird B durch Auflegen auf einen Kühlblock zum Erstarren gebracht. Man impft nun mit C I und beobachtet, daß dieses nur ein Stück in die Mischzone vorwächst, die beiden Kristallisationsfronten sich aber nicht berühren, sondern Schmelze zwischen ihnen übrigbleibt. Kratzt man nun am Rande der Mischzone, so sieht man diese, ähnlich wie eine Molekülverbindung rasch erstarren. Es handelt sich um eine von den beiden Formen verschiedene Kristallart. Unter neuerlichem Erhitzen beobachtet man bei 35° das Schmelzen eines Eutektikums zwischen C I und den Mischkristallen C IV = B II. Bei 41° sieht man dann den Umwandlungspunkt gegen B I. Bei dieser Temperatur lösen sich die Restkristalle auf. An einem Kontaktpräparat, an dem nur B I erstarrt wurde, kratzt man vorsichtig an der Stelle, wo die Kristalle in die Schmelze übergehen. Es bilden sich wieder Mischkristalle des Typs C IV = B II, die als Streifen die Mischzone erstarren, dann aber ziemlich rasch isomorph in der Schmelze des reinen C weiterwachsen und diese in der Modifikation IV zum Erstarren bringen. Wie schon früher beschrieben, bilden sich auf C IV immer sofort viele Keime von C II. Man muß also sehr rasch arbeiten, um das bei 31° liegende Minimum beobachten zu können. An demselben Präparat kann man meist auch den Schnittpunkt von C II mit der Mischkristallreihe des C IV-Typs bei 31,5° feststellen.

Der Schnittpunkt C III gegen B I kann ebenfalls im Kontaktpräparat bestimmt werden. Man läßt wieder nur B erstarren und überläßt das Präparat sich selbst. An der Kristallisationsfront von B I induzieren sich die Kristalle von C III und bringen die restliche Schmelze zum Erstarren. Beim Erhitzen beobachtet man das Eutektikum E₂ bei 30°.

5. *2,4-Dinitrophenol* (P) : *2,4-Dinitroanilin* (A) (Abb. 5). Das Substanzpaar bildet ein Eutektikum bei 105° und 22% Gehalt an P mit einer Mischbarkeit bis zu etwa 10% auf der P-Seite. Die Bestimmung der Punkte des Schmelzens der Gemische war durch starke Zersetzung sehr erschwert, die eingetragenen Werte stellen Durchschnittswerte dar, da

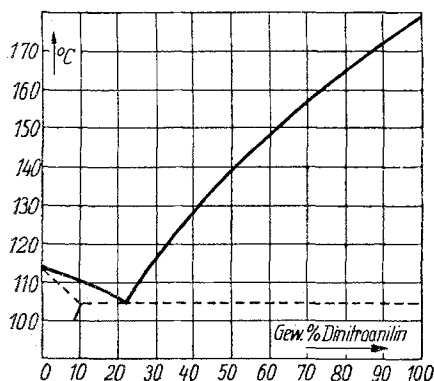


Abb. 5. 2,4-Dinitrophenol : 2,4-Dinitroanilin.

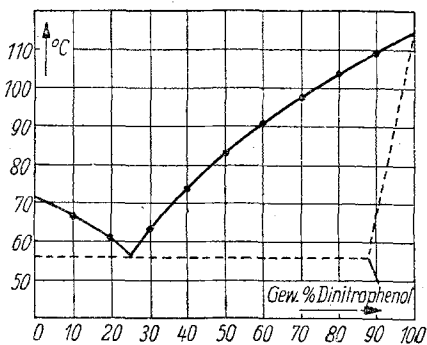


Abb. 6. 2,4-Dinitrotoluol : 2,4-Dinitrophenol.

die einzelnen Bestimmungen erheblich voneinander abweichen. Das Kontaktpräparat zeigt das Verhalten eines Eutektikums.

6. *2,4-Dinitrotoluol* (T) : *2,4-Dinitrophenol* (P) (Abb. 6). Bei dem System wurde nur sehr geringe Mischbarkeit beobachtet. Es wird ein Eutektikum gebildet bei 56° und 26% Gehalt an P.

Gew.-% P	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
Schmp.	71	66	61	64	74	83	91	98	104	109	114

Die Mischbarkeit liegt unter 15% Gehalt an T. Bei raschem Erstarren kann auch bei höherem Gehalt an T ein einheitliches Kristallisat erzielt werden. Es handelt sich dabei aber nicht um Mischkristalle, sondern um Synkristallisation (A. Kofler¹⁰). Im Kontaktpräparat wird ein einfaches Eutektikum beobachtet.

7. *2,4-Dinitrochlorbenzol* (C) : *2,4-Dinitrophenol* (P) (Abb. 7). Das System weist bei geringer Mischbarkeit auf der Seite von P ein Eutektikum

¹⁰ Ber. dtsh. chem. Ges. 76, 391 (1943); 77, 110 (1944).

von 40° und 17% Gehalt an P auf. An einem 10%igen Gemisch kann man verschiedene Modifikationen von C beobachten.

Gew.-% P	0	10	15	20	30	40	50	60	70	80	90	100
Schmp.	51	46	43	45	58	72	83	92	99	104	109	114

Im Kontaktpräparat sind je nach den gewählten Versuchsbedingungen die Eutektika der verschiedenen Modifikationen von C bestimmbar. Legt man ein vollständig geschmolzenes Präparat auf einen eisgekühlten Block, so erstarrt P spontan und in der Schmelze von C bildet sich

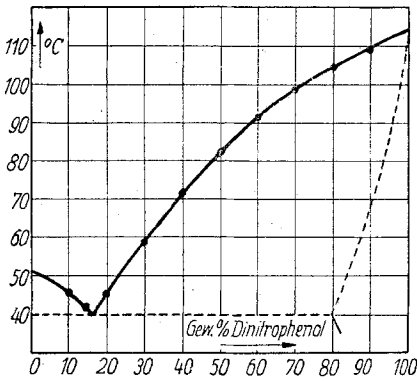


Abb. 7. 2,4-Dinitrochlorotoluol : 2,4-Dinitrophenol.

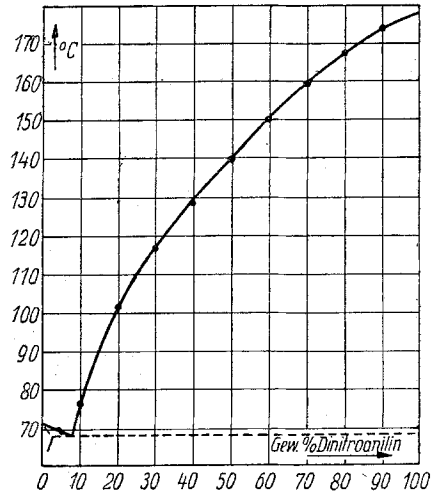


Abb. 8. 2,4-Dinitrotoluol : 2,4-Dinitroanilin.

C IV und darauf C II. Das Eutektikum zwischen P und C IV liegt bei 22°. C II wandelt C IV in der Mischzone nicht um. Vermutlich bildet C IV Mischkristalle, die stabiler sind als C II. Das Eutektikum mit C III liegt bei 32°.

8. 2,4-Dinitrotoluol (T) : 2,4-Dinitroanilin (A) (Abb. 8). Die beiden Substanzen bilden ein Eutektikum bei 68° und 8% Gehalt an A mit geringer Mischbarkeit.

Gew.-% A	0	5	8	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
Schmp.	71	69	68	76	102	117	128	140	150	159	167	174	179

Gemische über 8% sind deutlich zweiphasig, unter 8% jedoch einphasig. Es handelt sich also um geringe Mischbarkeit auf der T-Seite. Das Kontaktpräparat zeigt das übliche Verhalten eines Eutektikums.

9. 2,4-Dinitrochlorbenzol (C) : 2,4-Dinitroanilin (A) (Abb. 9). Die stabilen Formen der beiden Substanzen sind nicht mischbar. Mischbarkeit besteht dagegen zwischen C III und einer instabilen Form von A nach Typus I, und zwar sind diese Mischkristalle zwischen 2 und 6%

Gehalt an A stabil und bilden daher in diesem Bereich die Schmelzkurve. Es liegt also hier wieder eine stabilisierte Zwischenphase⁷ vor. Der Schnittpunkt K zwischen den Kristallen, die A I angehören und denen von C III, liegt bei 60° und 6% Gehalt an A. Das Eutektikum E liegt bei 2% und 49°.

Gew.-% A	0	2	4	8	10	15	20	30	40	50	60	70	80	90	10
Schmp.	51	49	55	70	82	98	110	124	135	144	152	161	168	174	179

Im Kontaktpräparat sieht man den Typus IV, den A mit C III bildet. C III induziert sich an der Kristallisationsfront von A und bringt die

Schmelze in dieser Form zum Erstarren. Erhitzen zeigt das Verhalten von Typus IV, der Schmelzbeginn liegt im reinen C. Durch Impfen erzeugte Kristalle von C I vermögen die Mischkristalle des C III-Typs nicht umzuwandeln.

10. 2,4-Dinitrochlorbenzol (C) : 2,4-Dinitrotoluol (T) (Abb. 10). Diese beiden Substanzen zeigten

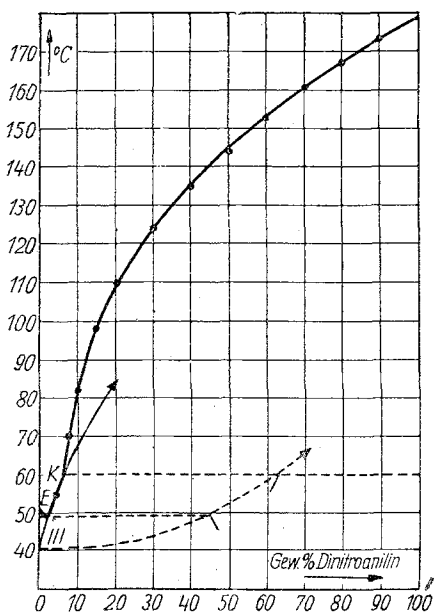


Abb. 9. 2,4-Dinitrochlorbenzol : 2,4-Dinitroanilin.

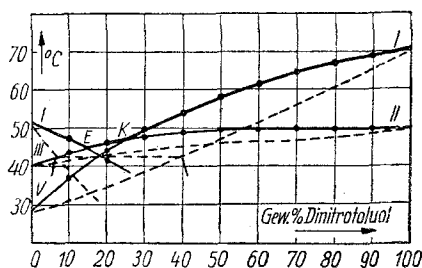


Abb. 10. 2,4-Dinitrochlorbenzol : 2,4-Dinitrotoluol.

von allen Paaren die engste Verwandtschaft. Es konnten zwei Mischkristallreihen vollständig realisiert werden. T I bildet mit C V und T II mit C III Mischkristalle. Außerdem existiert noch eine Reihe von C I ausgehend, die aber nur bis 20% verfolgt werden kann. Eigentümlich in dem System ist wieder das Auftreten einer stabilisierten Zwischenphase.⁷ Zwischen 15 und 24% Gehalt T werden nämlich die Kristalle der C III = T II-Reihe stabil. Die erwähnten Mischkristallreihen schneiden sich also derart, daß das Eutektikum (Typ V) zwischen den stabilen Formen unter der Mischkristallreihe liegt, die von den beiden instabilen gebildet wird.

Gew.-% T	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
Schmp. T I = C V	28	37	45	50	54	58	61	64	67	69	71
T II = C III	40	44	46	48	49	50	50	50	50	50	50
C I	51	47	42								

Die Reihe T I = C V kann in allen Gemischen erhalten werden, indem man die unterkühlte Schmelze mit T impft bzw. Kontaktpräparate der Gemische mit T anfertigt. Mischkristalle der Reihe T II = C III kristallisieren träge und es dauert oft lang, bis spontane Kristallisation eintritt, besonders in T-armen Gemischen. Die Bestimmung der Punkte mit mehr als 50% Gehalt an T ist durch Umwandlung in T I erschwert, konnte jedoch bis zum Schmelzpunkt von reinem T II durchgeführt werden.

Im Kontaktpräparat kann man vor allem die nach Typus I isomorphe Mischkristallreihe T I = C V gut beobachten. Ein Kontaktpräparat mit erstarrtem T I und C als Schmelze zeigt unter dem kalten Mikroskop das isomorphe Durchwachsen der Mischzone und allmähliche Erstarren des reinen C in derselben Kristallart. Man kann nun an einem noch nicht vollständig erstarrten Präparat durch Kratzen am Deckglasrand C IV erzeugen, dessen Schnittpunkt gegen die T I-Reihe bei 33° liegt. Auf C IV bildet sich C II, dessen Schnittpunkt mit 37° bestimmt wurde. C I bildet sich häufig spontan auf C II oder wird durch Impfen erzeugt. C III entsteht nicht von selbst im Kontaktpräparat, obwohl seine Mischkristalle im Diagramm ein kurzes Stück stabil sind. Um den Typus IV, den C III mit T I bildet, zu sehen, läßt man am besten bei einem Kontaktpräparat an der Seite von C noch die Schmelze eines 30% T-haltigen Gemisches zufließen. Man schmilzt vollständig durch und legt kalt. Es kristallisiert einerseits sofort spontan T, nach einiger Zeit in dem Gemisch am Rande C III, welches auch die reine C-Schmelze in dieser Modifikation zum Erstarren bringt. Es kristallisiert nun auch die Mischzone gegen T hin in dieser Form aus, die bereits vorgewachsenen Kristalle der T-Reihe werden beim Erwärmen bis zur Konzentration des Umwandlungspunktes rückverwandelt. Bei 40° schmilzt das reine C III, anschließend Mischkristalle desselben Kristalltyps, deren Reste bei 47° unter Vorwachsen der T I-Mischkristalle verschwinden.

Zusammenfassung.

Die isomorphe Vertretbarkeit von H, OH, NH₂, CH₃ und Cl entsprechend dem *Grimmschen* Hydridverschiebungssatz wurde mit Hilfe der Mikromethoden von *A. Kofler* innerhalb der m-Dinitrobenzolgruppe geprüft.

Die Verwandtschaftsbeziehungen innerhalb dieser Gruppe erscheinen geringer als sie sonst im allgemeinen bei anderen Stoffgruppen mit denselben Substituenten beobachtet wurden. Bei den zehn untersuchten Systemen wurde in keinem Fall lückenlose Mischkristallbildung zwischen

den stabilen Modifikationen gefunden. Hingegen wurden drei lückenlose isodimorphe Mischkristallreihen festgestellt, von denen eine dem System 2,4-Dinitrochlorbenzol : 2,4-Dinitrobenzol und zwei dem System 2,4-Dinitrochlorbenzol : 2,4-Dinitrotoluol angehören. Letzteres System (Vertretung von Cl durch CH₃) zeigt daher in Übereinstimmung mit der isomorphen Vertretbarkeit bei anderen Stoffgruppen auch hier den höchsten beobachteten Verwandtschaftsgrad.

In drei Systemen treten stabilisierte Zwischenphasen auf. Ein besonders bevorzugter Strukturtypus tritt nicht in Erscheinung.

Die fünf untersuchten Stoffe sind di- oder polymorph.

2,4-Dinitrobenzol: I 91°, II 75°, III —.

2,4-Dinitrophenol: I 114°, II —.

2,4-Dinitroanilin: I 179°, II —.

2,4-Dinitrotoluol: I 71°, II 50°.

2,4-Dinitrochlorbenzol: I 51°, II 44°, III 40°, IV 35°, V 28°, VI 27° VII 22°.