

TADEUSZ URBAŃSKI.

## Analiza termiczna mieszanin dwuskładnikowych, zawierających azotany organiczne.

Analyse thermique de systèmes contenant quelques nitrates organiques.

(Otrzymano 20.III.1933).

W S T Ę P.

Dokładna analiza termiczna układów, zawierających substancje wybuchowe, stanowi bardzo ważny dział chemii materiałów wybuchowych, gdyż posiada nie tylko teoretyczne, ale zarazem niezmiernie duże praktyczne znaczenie. Z jednej strony pogłębia bowiem znajomość fizykochemicznych własności badanych substancyj, z drugiej zaś — umożliwia dobieranie układów o pożądanym punkcie topnienia.

W literaturze, traktującej o wyższych nitrozwiązkach aromatycznych, t. j. mających co najmniej dwie grupy  $\text{NO}_2$  w pierścieniu, spotykamy liczne badania z zakresu analizy termicznej układów zawierających te substancje. Tak więc Holleman bada układ, złożony z izomerycznych dwunitroanizoli<sup>1)</sup>, dwunitro- i *p*-nitrofluorobenzenu<sup>2)</sup>, dwunitro- i *p*-nitroacetanilidu<sup>3)</sup>, zaś Kremann i Rodinis<sup>4)</sup> analizują układ złożony z kwasu pikrynowego i izomerycznych nitrofenoli. Obszerniejsze badania poświęcone już ściśle materiałom wybuchowym należą do Giua, który w szeregu prac<sup>5)</sup> opisuje układy, zawierające: *p*-nitrotoluen, dwunitro-

<sup>1)</sup> A. F. Holleman, Rec. trav. chim. 22, 267 (1903).

<sup>2)</sup> A. F. Holleman i Beekman, Rec. trav. chim. 24, 144 (1905).

<sup>3)</sup> A. F. Holleman i C. H. Sluiter, Rec. trav. chim. 25, 212 (1906).

<sup>4)</sup> R. Kremann i Rodinis, Monatsh. 27, 125 (1906).

<sup>5)</sup> M. Giua, Ber. 47, 1718 (1914); Gazz. chim. ital. 45, I, 339, 356, 359, 557 (1915); 45, II, 32 (1915); 46, II, 272 (1916).

benzen, 1,2,4 i 1,2,6-dwunitrotoluen, trójnitrotoluen symetryczny oraz niesymetryczne jego izomery, kwas pikrynowy, trójnitrofenylo-metylo-nitroaminę i sześciinitrodwufenyloaminę. Lehmstedt<sup>1)</sup> bada układ, złożony z dwunitro- i jednonitrobenzenu. Wogrinz i Vári<sup>2)</sup> studjują układy dwuskładnikowe z kwasu pikrynowego, trójnitrotoluenu, dwunitrotoluenu i jednonitronaftalenu. Bell ze współpracownikami w szeregu prac<sup>3)</sup> poddaje analizie termicznej układy dwu- oraz trójskładnikowe, złożone z nitropochodnych toluenu. Szczególnie obszerne badania były dokonane przez Jefremowa<sup>4)</sup> i współpracowników<sup>5)</sup>. Autorzy przeprowadzili doświadczenia nad układami, zawierającymi kwas pikrynowy, kwas styfniowy, chlorek pikrylu, pikramid, trójnitro-fenylometylonitroaminę, trójnitrobenzen, trójnitrotoluen, trójnitroksylen, trójnitrokrezol, trójnitroanizol, dwunitrofenol, dwunitrobenzen, nitrofenol, izomeryczne nitroaniliny. Pascal<sup>6)</sup> wszechstronnie studjuje mieszaniny dwu- i trójskładnikowe, złożone z izomerycznych trój- i dwunitronaftalenów oraz zawierające jednonitronaftalen i naftalen. Taylor i Rinkenbach<sup>7)</sup> podają układy, złożone z kwasu pikrynowego i trójnitrotoluenu oraz trójnitrofenylometylonitroaminy<sup>8)</sup>. Jovinet<sup>9)</sup> bada układ: kwas pikrynowy - jednonitronaftalen; Hammick, Andrew i Hampson<sup>10)</sup> — układy, zawierające trójnitrotoluen, trójnitro-, dwunitro- i jednonitrobenzen.

Poza temi pracami, traktującymi wyłącznie o układach, złożonych z samych nitrozwiązków aromatycznych, znajdujemy liczne badania, dotyczące układów, w których substancje takie, jak dwunitrobenzen, dwunitrotoluen, trójnitrobenzen, trójnitrotoluen, dwunitrofenol, kwas pikrynowy, kwas styfniowy i inne występują obok związków niewybuchowych.

1) K. Lehmstedt, Z. ges. Schiess-Sprengstoffw. **13**, 118 (1918).

2) Wogrinz i Vári, Z. ges. Schiess-Sprengstoffw. **14**, 249 (1919).

3) J. M. Bell i J. P. Sawyer, J. Ind. Eng. Chem. **11**, 1025 (1919); J. M. Bell i Ch. H. Herty jr., J. Ind. Eng. Chem. **11**, 1124, 1128 (1919); J. M. Bell, E. B. Cordon, F. H. Spry i W. White, J. Ind. Eng. Chem. **13**, 59 (1920); J. M. Bell i E. B. Cordon, J. Ind. Eng. Chem. **13**, 307 (1920); J. M. Bell i F. H. Spry, J. Ind. Chem. **13**, 308 (1920); J. M. Bell i J. L. McEwen., J. Ind. Eng. Chem. **14**, 536 (1927).

4) N. Jefremow, J. Rus. Phys. Chem. Soc. **50**, 421, 441 (1917); **51**, 353 (1918); **59**, 391 (1927).

5) N. Jefremow i A. Tichomirowa, Ann. Inst. Analyse physico-chim., Leningrad **3**, 269 (1926); **4**, 65, 92 (1928). J. Rus. Phys. Chem. Soc. **59**, 373 (1927). N. Jefremow i Bogojawlenski. Ann. Inst. Analys. physico-chim., Leningrad **3**, 269 (1926).

6) Pascal, Bull. soc. chim. [4], **27**, 388 (1920).

7) C. A. Taylor i W. H. Rinkenbach, J. Ind. Eng. Chem. **15**, 795 (1923).

8) C. A. Taylor i W. H. Rinkenbach, J. Ind. Eng. Chem. **15**, 1070 (1923).

9) Jovinet, Mém. des poudres. **23**, 36 (1928).

10) D. L. Hammick, L. W. Andrew, J. Hampson, J. Chem. Soc. 171 (1932).

Szczególnie obszerne są tu badania Kremanna i współpracowników<sup>1)</sup>. Poza to do zanotowania są prace Cromptona i Whiteleya<sup>2)</sup>, Bogojawlensky'ego<sup>3)</sup>, Sapożnikowa i współpracowników<sup>4)</sup>, Philipa i Smitha<sup>5)</sup>, Bugueta<sup>6)</sup>, Rudolfiego<sup>7)</sup>, Olivariiego<sup>8)</sup>, Kendalla<sup>9)</sup>, Puschina i współpracowników<sup>10)</sup>, Kitrama<sup>11)</sup>, Rheinboldta i współpracowników<sup>12)</sup>, Tammanna i Botschwara<sup>13)</sup>, Hertela i współpracowników<sup>14)</sup>, Skaua<sup>15)</sup> oraz cytowane już prace Giua, Jefremowa i Tichomirowej.

Pomimo tak obszernej literatury, traktującej o analizie termicznej

<sup>1)</sup> R. Kremann i Grasser, *Monatsh.* **37**, 723 (1916); R. Kremann i Petritschek, *Monatsh.* **38**, 385 (1917); R. Kremann i Strohschneider, *Monatsh.* **39**, 505 (1918); R. Kremann i Schädinger, *Monatsh.* **40**, 35 (1919); R. Kremann i Haas, *Monatsh.* **40**, 189 (1919); R. Kremann i Slovak, *Monatsh.* **41**, 23 (1920); R. Kremann i Marktl, *Monatsh.* **41**, 43 (1920); R. Kremann, Lupfer i Zawodsky, *Monatsh.* **41**, 499 (1920); R. Kremann i Fritsch, *Monatsh.* **41**, 631 (1920); R. Kremann, Odelga i Zawodsky, *Monatsh.* **42**, 117 (1921); R. Kremann i Strzelba, *Monatsh.* **42**, 167 (1921); R. Kremann i R. Müller II, *Monatsh.* **42**, 181 (1921); R. Kremann, Hohl i R. Müller II, *Monatsh.* **42**, 199 (1921); R. Kremann, Sutter, Sitte, Strzelba i Dobotzky, *Monatsh.* **43**, 269 (1922); R. Kremann i Mauermann, *Monatsh.* **43**, 315 (1922); R. Kremann, Mauermann, R. Müller II i Rösler, *Monatsh.* **43**, 321 (1922); R. Kremann, Hönigsberg i Mauermann, *Monatsh.* **44**, 65 (1923); R. Kremann i Pogantsch, *Monatsh.* **44**, 163 (1923); R. Kremann i Dietrich, *Monatsh.* **44**, 151 (1923); R. Kremann, K. Zechner i Weber, *Monatsh.* **45**, 305 (1924); R. Kremann i Drazil, *Monatsh.* **45**, 345 (1924); R. Kremann, Ed. Zechner i Drazil, *Monatsh.* **45**, 355 (1924); R. Kremann i Ed. Zechner, *Monatsh.* **46**, 177 (1925).

<sup>2)</sup> H. Crompton i M. A. Whiteley, *J. Chem. Soc.* **67**, 327 (1895).

<sup>3)</sup> Bogojawlensky, *Z. physik. chem.* **27**, 585 (1898).

<sup>4)</sup> A. Sapożnikow i R. Dutlowsky, *J. Rus. Chem. Soc.* **35**, 1073 (1903); A. Sapożnikow i P. Gelwich, *J. Rus. Chem. Soc.* **35**, 1075 (1903); A. Sapożnikow, *Z. physik. chem.* **49**, 688 (1904).

<sup>5)</sup> J. C. Philip i S. H. Smith, *J. Chem. Soc.* **87**, 1735 (1905).

<sup>6)</sup> A. Buguet, *Compt. rend.* **149**, 857 (1909).

<sup>7)</sup> Rudolfi, *Z. physik. Chem.* **66**, 729 (1909).

<sup>8)</sup> Olivari, *Rend. Soc. chim. Ital.* [2], **3**, 90 (1911).

<sup>9)</sup> Kendall, *J. Am. Chem. Soc.* **38**, 1319 (1916).

<sup>10)</sup> N. A. Puschin i A. Fioletowa, *J. Chem. Soc.* **121**, 2822 (1922); N. A. Puschin, *Z. physik. Chem.* **124**, 16 (1926).

<sup>11)</sup> B. E. Kitram, *Farmaceutski Vjestnik*, **14**, 777 (1924).

<sup>12)</sup> H. Rheinboldt, K. Henning i M. Kirchsen, *J. prakt. Chem.* [2], **111**, 242 (1925); H. Rheinboldt i M. Kirchsen, *J. prakt. Chem.* [2], **112**, 187 (1926); H. Rheinboldt, *Z. angew. chem.* **39**, 765 (1926).

<sup>13)</sup> G. Tammann i A. A. Botschwar, *Z. anorg. allgem. chem.* **157**, 28 (1926).

<sup>14)</sup> E. Hertel i J. Mischnat, *Ann.* **451**, 179 (1926); E. Hertel i Römer, *Ber.* **63**, 2446 (1930).

<sup>15)</sup> E. L. Skau, *J. Amer. Soc.* **52**, 945 (1930).

mieszanek, zawierających nitrozwiązki aromatyczne, nie spotykamy danych o układach, któreby zawierały inną grupę substancyj wybuchowych — estry kwasu azotowego, a mianowicie te spośród nich, które posiadają zdolność krystalizowania. Jedyną wzmianką jest tu praca Tamburriniego<sup>1)</sup>, w której autor opisuje układ: trójnitrotoluen-trójazotan gliceryny (nitrogliceryna). Natomiast niema żadnych prac, dotyczących azotanów takich jak czteroazotan pentaerytrytu (t. zw. czteronitropentaerytryt, nitropentaerytryt<sup>2)</sup>, pentryt, niperyt), czteroazotan erytrytu t. zw. nitroerytryt<sup>2)</sup>, sześćoazotan mannitu (t. zw. nitromannit)<sup>2)</sup>.

Doświadczenia przeprowadzone przez autora pracy niniejszej nad różnymi własnościami nitropentaerytrytu oraz nitromannitu i nitroerytrytu doprowadziły w końcu 1929 roku do spostrzeżenia, że wszystkie te azotany wybuchowe rozpuszczają się względnie łatwo w stopionych nitrozwiązkach aromatycznych. Spostrzeżenie to było w tym samym czasie dokonane przez Ph. Naoúma i zgłoszone do patentu przez fabrykę Dynamit A. G. vorm. A. Nobel, jako sposób przyrządzania topliwego materiału wybuchowego<sup>3)</sup>. W dalszym ciągu doświadczeń, autor pracy niniejszej dostrzegł, że i nitropentaerytryt i nitromannit i nitroerytryt rozpuszcza się w stopionych substancjach takich jak dwufenyloamina, kamfora, czteropodstawione pochodne mocznika (t. zw. centrality), nadtalen i inne węglowodory o pierścieniu skondensowanym i t. p.

Dokładna analiza termiczna takich układów dwuskładnikowych, zawierających nitropentaerytryt, nitromannit lub nitroerytryt z jednej a szeregiem substancyj organicznych, z nitrozwiązkami aromatycznymi na czele, z drugiej strony, była *celem pracy niniejszej*.

## CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA.

### M e t o d a .

Klasyczna metoda analizy termicznej, polegająca na wykreślaniu krzywych temperatury stygnięcia stopionej mieszaniny substancyj, nie zawsze daje wyniki dostatecznie ściśle w przypadku badania układów złożonych z substancyj organicznych. Główne trudności wywoływane są tem, że układy takie zdradzają wielką łatwość przechłodzenia, dużą lepkość krzepnącej mieszaniny i małe przewodnictwo cieplne. Odbija się to ujemnie przedewszystkiem na określeniu punktu krzepnięcia eutektyki, jak również czasu trwania jej krzepnięcia. Uzyskiwane przytem liczby są mało

<sup>1)</sup> V. Tamburrini, Ann. chim. appl. 17, 275 (1927).

<sup>2)</sup> Nazwy te, aczkolwiek nieściśle, utworzone przez analogję do utartych nazw — nitrogliceryna, nitroceluloza, nitroskrobia i t. p. będziemy dalej stale używali narówni z nazwami właściwymi — azotany.

<sup>3)</sup> Dynamit A. G. vorm. Alfred Nobel, DRP. 500884 (1930).

dokładne szczególnie wówczas, gdy badamy mieszanki, leżące pod względem składu daleko od mieszanki eutektycznej. Początek krystalizacji jest znacznie łatwiejszy do uchwycenia, gdyż prócz wskazań termometru obserwujemy również okiem ukazanie się pierwszych kryształów. O ile udało się uniknąć przechłodzenia, to temperaturę, odpowiadającą tworzeniu się pierwszych kryształów, możemy przyjąć za temperaturę początku krzepnięcia stopu.

Kreman<sup>1)</sup>, chcąc usunąć wpływ czynnika przechłodzenia stopu, określa z jednej strony temperaturę ukazania się pierwszych kryształów przy stygnięciu stopu, z drugiej zaś — temperaturę kompletnego stopienia się układu, zestalonego w poprzednim doświadczeniu. Za temperaturę krzepnięcia przyjmuje on przeciętną z obu tak oznaczonych temperatur<sup>2)</sup>. W analizie termicznej badanych przez siebie układów Kreman podaje tylko temperaturę początku krzepnięcia układu, nie zaznaczając końca krzepnięcia (krzepnięcia eutektyki). Ten sam w zasadzie sposób stosuje Jovinet<sup>3)</sup> a za nim Médard<sup>4)</sup>. Pascal uzyskuje obraz pełniejszy, określając nie tylko punkty początku krzepnięcia stopu lecz i punkty początku ich topnienia<sup>5)</sup>. Rheinboldt<sup>6)</sup> osiąga to samo, wprowadzając w życie nową metodę, polegającą na określeniu początku i końca topnienia, znajdującej się w kapilarnej rurce mieszaniny substancyj. Pozatem większość autorów zadowala się wykreślaniem krzywych krzepnięcia stopionych mieszanin<sup>7)</sup>. Bell i współpracownicy<sup>8)</sup>, a za nimi Taylor i Rinkenbach<sup>9)</sup> starają się przytem zmniejszyć błąd doświadczenia przez wprowadzenie poprawki drogą ekstrapolacji.

Wstępne doświadczenia, dokonane przez autora pracy niniejszej wykazały, że w większości badanych układów, przy oznaczeniu początku krzepnięcia można uniknąć przechłodzenia stopu, stosując energiczne

<sup>1)</sup> R. Kreman, Die Anwendung d. thermischen Analyse zum Nachweis chem. Verbindungen, Stuttgart (1909).

<sup>2)</sup> Należy przytem uwzględnić taki czynnik, jakim może być mała prędkość rozpuszczania się kryształów w stopionej substancji. Podobnie jak przy stygnięciu stopu, przechłodzenie powoduje niskie wyniki dla punktu krzepnięcia, przy ogrzewaniu punkt topnienia leży nieraz za wysoko wskutek ograniczonej prędkości rozpuszczania się części zestalonej w części stopionej.

<sup>3)</sup> Jovinet, l. c.

<sup>4)</sup> L. Médard, Mém. des poudres, 24, 182 (1930/31).

<sup>5)</sup> Pascal, l. c.

<sup>6)</sup> H. Rheinboldt, Henning i M. Kircheisen, J. prakt. Chem. [2], 111, 270 (1925). H. Rheinboldt i M. Kircheisen, J. prakt. Chem. [2], 113, 348 (1926).

<sup>7)</sup> Sapożnikow i Rdulowsky, l. c.; M. Glua, l. c.; Wogrlnz i Vári, l. c. J. M. Bell i inni, l. c.; N. Jefremow l. c.

<sup>8)</sup> J. M. Bell i inni, l. c.

<sup>9)</sup> C. A. Taylor i W. H. Rinkenbach, l. c.

mieszanie oraz zaszczepianie stopu kryształem, pochodzącym z próbki badanej mieszanek uprzednio zestalonej. Obserwacja ta znalazła potwierdzenie w całokształcie dokonanych szczegółowych badań. Za temperaturę początku krystalizacji przyjmowano temperaturę, przy której ukazywała się faza stała. Wydaje się, że przy tym sposobie obserwacji osiągamy największą dokładność pomiaru<sup>1)</sup>. Punkty odpowiadające temperaturze krzepnięcia eutektyki, t. j. końcowi krzepnięcia, układają się dla mieszanek danego układu, mających rozmaity skład w linję, która w pobliżu składu eutektycznego jest równoległa do osi procentowego składu (osi odciętych). Dla mieszanek, mających skład zbliżony do czystych składników, zauważamy w większości przypadków wyraźne przechłodzenie i zagięcie linii eutektycznych w dół. Niejednokrotnie też dla mieszanek mających skład bardzo oddalony od eutektycznego, krystalizacji eutektyki wogóle nie dawało się uchwycić, wskutek zbyt małej jej ilości. Ponieważ ten ostatni przypadek mógł również wskazywać na obecność roztworów stałych, należących do typu V R o o z e b o o m a, mieszanek takie były dodatkowo badane na temperaturę początku topnienia.

*Wykonanie doświadczenia* było następujące: próbkę średnicy wewnętrznej 12 m/m napełniano mieszaną, wziętą w ilości 2,5 g. Probówkę tę wstawiono w inną — średnicy wewnętrznej 16 mm, ta zaś była umieszczana w jeszcze jednej — średnicy 35 mm, służącej za łaźnię glicerynową. Probówkę, zawierającą badaną mieszaną zaopatrywano w mieszało i sprawdzony termometr z podziałką na 0,1°. Łaźnia glicerynowa miała również mieszało. Mieszaną stapiano przez ogrzanie łaźni glicerynowej do temperatury przewyższającej punkt krzepnięcia o 5–10°, poczem, przy powolnem stygnięciu łaźni glicerynowej i energicznem mieszaniu zawartości próbki, notowano pokazy termometru co 1/2 min. Jak wiadomo, krzywa stygnięcia z tych pokazań wykreślona, daje załamanie, odpowiadające początkowi krystalizacji jednego składnika i dalej punkt krzepnięcia eutektyki, charakteryzujący się większym zagięciem krzywej. Długość tego zagięcia, określona w zwykły sposób (przez wyidealizowanie krzywej) daje pojęcie o czasie trwania krzepnięcia eutektyki. Jak wiadomo, wielkość ta okazuje duże usługi przy analizie termicznej metali. W przypadkach badanych przez autora pracy niniejszej, możliwość posługiwania się tą wielkością była znacznie mniejsza, gdyż małe przewodnictwo cieplne stopu i duża jego lepkość w pobliżu krzepnięcia eutektyki uniemożliwia równomierne chłodzenie stopu i daje wyniki bardzo niedokładne. Jedną i tą samą mieszaną była używana do pomiaru dwu- a nieraz trzykrotnie. W tych przypadkach, gdy punkt krzepnięcia leżał powyżej 110° (dla mieszanek z nitromannitem powyżej 100°) i trzeba było tempe-

<sup>1)</sup> Również E. L. S k a u, J. Am. Chem. Soc. 52, 945 (1930).

aturę stopu podnosić do  $120^{\circ}$  (dla mieszanek z nitromannitem— $110^{\circ}$ ), zazwyczaj przy osiągnięciu tej temperatury rozpoczynał się widoczny rozkład substancji, charakteryzujący się wydzieleniem tlenków azotu. W takich razach do ponownego przeprowadzenia pomiaru trzeba było stosować świeżą mieszanę. Oczywiście nie było mowy o wprowadzeniu ekonomii materiału, stosowanej przez pewnych autorów<sup>1)</sup>, polegającej na tem, że daną mieszanę otrzymywano z innej (która już służyła do poprzedniego doświadczenia) przez dodanie jednego ze składników. Sposób stosowany przez autora pracy niniejszej, polegający na użyciu każdorazowo mieszanki świeżej, daje, nawet w przypadku badania substancji nie ulegających łatwemu rozkładowi, rękojmię większej dokładności<sup>2)</sup>.

Dokładność określenia początku krzepnięcia przy opisanym sposobie postępowania wynosiła normalnie  $0,2^{\circ}$ . Tę samą dokładność osiągnano przy oznaczaniu punktu krzepnięcia eutektyki w pobliżu składu mieszanki odpowiadającego eutektyce. Dla mieszanek znacznie oddalonych od składu eutektycznego dokładność oznaczenia tego punktu była mniejsza, zależna od całego szeregu czynników (zdolności do przechłodzenia, lepkości, twardości stopu i t. p.). Do liczb uzyskanych dodawano poprawkę na wystającą część słupa rtęci. Poprawki, obliczone według znanego wzoru były następnie, na propozycję p. Prof. Świętosławskiego, sprawdzone w ebullioskopie (syst. Świętosławskiego) przez bezpośredni pomiar temperatury wrzenia wody i benzenu. Okazało się, że zgodność obliczenia z pomiarem bezpośrednim jest zupełna.

Poprawka wynosiła:

|           |       |     |     |     |     |                  |
|-----------|-------|-----|-----|-----|-----|------------------|
| dla temp. | 40    | 60  | 80  | 100 | 120 | 140 <sup>o</sup> |
|           | + 0,1 | 0,3 | 0,7 | 1,2 | 1,9 | 2,6 <sup>o</sup> |

Wprowadzenie innych poprawek było zbędne, gdyż nie przekraczają one błędu doświadczenia.

Przy oznaczaniu *punktu topnienia* postępowanie było następujące. Mieszanki przyrządzano w tyglu porcelanowym przez stopienie i wymieszanie składników, poczem zawartość tygla wylewano do moździerza i tam rozcierano je na proszek. Następnie mieszanę umieszczano w rurce kapilarnej zwykłego typu i przymocowywano ją do termometru z podziałką co  $0,2^{\circ}$ . Termometr z kapilarą umieszczano w probówce pogrążonej w łaźni glicerynowej. Ostrożnie ogrzewając łaźnię glicerynową, znajdowano początek topnienia, dosyć łatwo dający się uchwycić przez obserwowanie zawartości kapilary w świetle odbitem. Dokładność takiego oznaczenia wahała się w pobliżu  $0,5^{\circ}$ .

<sup>1)</sup> M. Glua. l. c.

<sup>2)</sup> R. Kremann. Die Restfeldtheorie d. Valenz, str. 44, 48 Stuttgart (1923).

## SUBSTANCJE WYJŚCIOWE.

## Azotany.

*Nitromannit* otrzymano przez nitrację<sup>1)</sup> mannitu Kahlbauma kryształowanego alkoholu. T. topnienia tej substancji wynosiła 166°. Otrzymany azotan przekrystalizowano naprzód z acetonu i wody, celem usunięcia resztek kwasu z kryształów, poczem dwukrotnie przekrystalizowano z alkoholu. Otrzymany produkt wykazywał (w nitrometrze) zawartość azotu 18,50%, t. topnienia — 112°.

*Nitroerytryt* otrzymano z erytrytu Kahlbauma, oczyszczonego przez jednokrotną krystalizację z alkoholu, wykazującego t. topnienia 120°, przez nitrację metodą podaną przez Stenhouse'a<sup>2)</sup>. Azotan rozpuszczono w acetonie i wytrącono wodą, poczem przekrystalizowano dwukrotnie z alkoholu. Zawartość azotu (w nitrometrze) tak oczyszczonego produktu wynosiła 18,50% N, t. topnienia — 62°.

*Nitropentaerytryt* otrzymano przez nitrację czystego pentaerytrytu, wolnego od dwupentaerytrytu, przyrządzonego zgodnie z metodą podaną przez W. Friedricha i W. Brüna<sup>3)</sup>. Do 1000 g 30% roztworu formaldehydu dodawano 75 g wapna, poczem mieszaninę oziębiano do 15° i w tej temperaturze dodawano aldehyd octowy. Po dodaniu całej ilości aldehydu temperaturę podnoszono do 45°. Po skończonej reakcji wapno wytrącano kwasem szczawiowym, roztwór zagęszczano pod próżnią. Wykryształizowany pentaerytryt oddzielano od syropu, przemywano alkoholem i ostrożnie przekrystalizowano z wody. Produkt otrzymany tą drogą wykazywał teoretyczną t. topnienia—260°. Po nitracji, czteroazotan przekrystalizowywano z acetonu i wody (dla odkwaszenia), a następnie dwukrotnie z acetonu. Zawartość azotu oznaczona w nitrometrze wynosiła 17,70%, t. topnienia — 140°.

T a b l i c a I.

| Nitrozwiązek                | Pochodzenie    | Topn. <sup>4)</sup> |
|-----------------------------|----------------|---------------------|
| <i>p</i> -Nitrotoluen       | Merck          | 52°                 |
| <i>p</i> -Nitroanizol       | Riedel-de Haën | 53°                 |
| <i>p</i> -Nitrofenetol      | Kahlbaum       | 58°                 |
| <i>o</i> -Chloronitrobenzen | "              | 32°                 |
| $\alpha$ -Nitronaftalen     | "              | 59°5,               |
| <i>m</i> -Dwunitrobenzen    | Merck          | 90°                 |
| 1,2,4-Chlorodwunitrobenzen  | Kahlbaum       | 51°                 |
| 1,3,5-Dwunitroanizol        | "              | 104°                |

## Nitrozwiązki aromatyczne.

Podany obok szereg preparatów handlowych oczyszczono przez dwukrotną krystalizację z alkoholu.

*$\alpha$ -Trójnitrotoluen* pochodzi z fabryki „Nitrat“ oczyszczono przez trzykrotne wymycie 5%-owym roztworem Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> na zimno i następnie

<sup>1)</sup> Ph. Naoum, Nitroglycerin u. Nitroglycerinsprengstoffe, str. 227 Berlin (1924).

<sup>2)</sup> Stenhouse, Ann. 70, 226 (1849).

<sup>3)</sup> W. Friedrich i W. Brün, Ber. 63, 2681 (1930).

<sup>4)</sup> Oznaczona w kapilarze z dokładn. do 0,5°.

czterokrotne przekrystalizowanie w alkoholu. Tą drogą osiągnięto temp. topnienia 81°.

*s-Trójnitrobenzen* otrzymano z trójnitrotoluenu metodą Griesheim-Elektron<sup>1)</sup> przez utlenienie czystego trójnitrotoluenu (1-2-4-6) mieszaniną chromową. Surowy trójnitrobenzen przekrystalizowano trzykrotnie z alkoholu. T. topnienia wyniosła 123°.

### Inne substancje organiczne.

*Naftalen* (Mercka) przekrystalizowano 3-krotnie z alkoholu. T. t.—81°.

*Dwumetylodwufenylocznik* i *dwuetylodwufenylocznik* z J. G. für Farbenindustrie przekrystalizowano dwukrotnie z alkoholu. T. topnienia wynosiły: 123° i 72°.

### I. UKŁADY Z NITROMANNITEM.

#### 1. *p*-Nitrotoluen — Nitromannit (Tabl. I, rys. 1).

T a b l i c a II.

| Nr. | % wagowe<br><i>p</i> -Nitrotoluenu | % wagowe<br>Nitromannitu | P. K. <sup>2)</sup> | K. E. <sup>2)</sup>  |
|-----|------------------------------------|--------------------------|---------------------|----------------------|
| 1   | 100                                | 0                        | 51,2                | —                    |
| 2   | 95                                 | 5                        | 50,2                | 48,6                 |
| 3   | 90                                 | 10                       | 49,7                | 48,9                 |
| 4   | 87,5                               | 12,5                     | —                   | 49,2                 |
| 5   | 85                                 | 15                       | 51,2                | 49,1                 |
| 6   | 80                                 | 20                       | 55,4                | 48,9                 |
| 7   | 70                                 | 30                       | 62,6                | 48,9                 |
| 8   | 60                                 | 40                       | 67,5                | 48,8                 |
| 9   | 50                                 | 50                       | 70,8                | 48,1                 |
| 10  | 47,7                               | 52,3                     | 70,9                | (46,2) <sup>1)</sup> |
| 11  | 46                                 | 54                       | 71,1                | (45,1)               |
| 12  | 45                                 | 55                       | 72,5                | 71,0—(44,6)          |
| 13  | 40                                 | 60                       | 75,7                | 70,9—(41,8)          |
| 14  | 35                                 | 65                       | 82,5                | 70,8                 |
| 15  | 30                                 | 70                       | 89,6                | 70,6                 |
| 16  | 20                                 | 80                       | 97,5                | 70,5                 |
| 17  | 10                                 | 90                       | 104,7               | 69,7                 |
| 18  | 0                                  | 100                      | 112,0               | —                    |

<sup>1)</sup> DRP-79477 (1893).

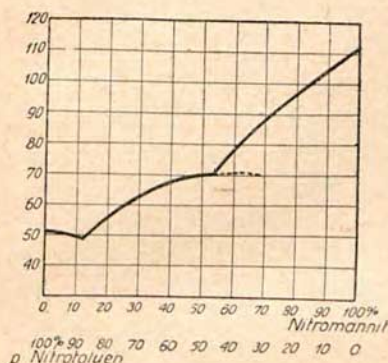
<sup>2)</sup> Oznacza początek krzepnięcia stopu (początek wydzielania się kryształów jednego ze składników).

<sup>3)</sup> Oznacza temperaturę, w której krzepnie eutektyka (koniec krzepnięcia mieszanek).

<sup>4)</sup> W nawiasach podane są liczby wykazujące duże przechłodzenie i wskutek tego znacznie odbiegające od liczb właściwych.

Jak widać z wykresu (rys 1)<sup>1)</sup> układ powyższy należy do układów, w których obydwie składniki dają połączenie cząsteczkowe topiące się niejednorodnie.

Układ taki powstaje, jak wiadomo, wówczas, gdy połączenie cząsteczkowe AmBn utworzone ze składników A i B dysocjuje przy stopnieniu i z trzech substancji (A, B i AmBn) znajdujących się w stopie, jedna (np. składnik B)<sup>2)</sup> jest trudno rozpuszczalna w stopionej masie.



Rys. 1.

Przy stygnięciu stopu, mającego skład odpowiadający połączeniu cząsteczkowemu AmBn, wykryszalizowuje wskutek tego naprzód substancja B i stop wzbogaca się w drugi składnik A. Przy dalszym studzeniu naprzód wykryszalizowuje z tego stopu połączenie AmBn, przy końcu zaś nadmiar składnika A krzepnie razem z połączeniem AmBn pod postacią eutektyki. Krzywa stygnięcia zawiera więc 3 punkty załgęcia. Obecność połączenia cząsteczkowego charakteryzuje się tu obecnością punktu załamania (punktu przegięcia-Umwandlungspunkt), odpowiadającego do pewnego stopnia punktowi eutektycznemu substancji B i połączenia AmBn.

Maksimum, odpowiadające temperaturze krzepnięcia połączenia AmBn, jest ukryte i może być znalezione w dwojaki sposób: albo przez ekstrapolację, albo sposobem Tammana, stosowanym przez tego autora do badania stopów metalli. Tamman oznacza czas trwania krzepnięcia połączenia AmBn dla mieszanek o rozmaitym składzie; maksimum czasu odpowiada mieszance mającej skład połączenia AmBn. Za przykłady takich układów mogą służyć następujące: kwas pikrynowy z antracem<sup>3)</sup>, z dwufenyloaminą<sup>4)</sup>, anilina z *m*-dwunitrobenzenem<sup>5)</sup>, z *m*- i *p*-nitrofenolem<sup>6)</sup>, oraz 1,2,4-dwunitrofenolem<sup>6)</sup>, mocznika z *m*-nitrofenolem<sup>7)</sup> i inne.

Że w przypadku przez nas badanym mamy do czynienia właśnie z takim układem i punkt załamania nie jest bynajmniej spowodowany niedokładnością pomiaru, widać z krzywych krzepnięcia, z których kilka podaje rys. 2. Krzywe te odpowiadają mieszankom: Nr. 10 (52,3/47,7%), Nr. 12 (55/45%) i Nr. 15 (70/30%). Na krzywych oznaczono nast. punkty: I—odpowiadający początkowi krystalizacji składnika trudniej rozpuszczalnego (nitromannitu), II—krystalizacji połączenia cząsteczkowego, III—krystalizacji eutektyki, złożonej z tego połączenia i drugiego ze składników. Wszystkie te trzy punkty występują zupełnie wyraźnie dla obszaru mieszanek, zawartego w granicach 54—60% nitromannitu.

<sup>1)</sup> Dla większej przejrzystości rysunku na wszystkich wykresach pominięto linie eutektyczne. Skład mieszanek, oznaczony na osi odciętych, wyrażono wszędzie procentami wagowymi.

<sup>2)</sup> W naszym przypadku nitromannit.

<sup>3)</sup> R. Kremann, Wien. Ber. 113, [2b], 1085 (1904).

<sup>4)</sup> R. Kremann i Schädinger, Monatsh. 40, 41 (1919).

<sup>5)</sup> R. Kremann, Monatsh. 25, 1271 (1904).

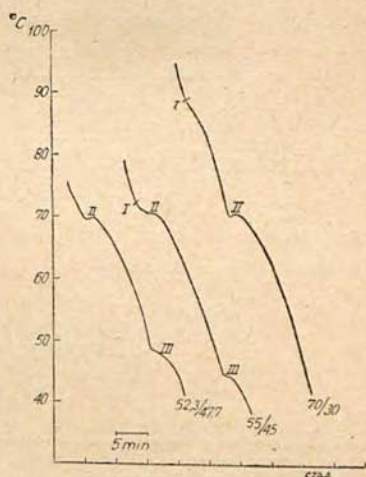
<sup>6)</sup> R. Kremann i O. Rodinis, Monatsh. 27, 125 (1906).

<sup>7)</sup> R. Kremann, Monatsh. 27, 627 (1906).

Próba określenia składu połączenia przez oznaczenie czasu trwania jego krzepnięcia dała wyniki niejasne: małe przewodnictwo cieplne układu nie pozwala na osiągnięcie dokładnych liczb wówczas, gdy stop częściowo już zakrzepnie i mieszanie staje się niemożliwe. Dlatego też określono skład połączenia cząsteczkowego przez ekstrapolację, jak to podano na rys. 1. Ukryte maksimum zdaje się najlepiej odpowiadać połączeniu złożonemu z 1 cząsteczki nitromannitu i 2 cząsteczek *p*-nitrotoluenu, (mieszanka o 62,2% nitromannitu).

Punkty, odpowiadające temperaturze krzepnięcia eutekty, układają się dosyć dobrze na prostej równoległej do osi odciętych poza przypadkami mieszanek znacznie odbiegających od składu eutektycznego. W takich przypadkach krzepnięcie eutektyki przebiega z dużym przechłodzeniem. Liczby te są podane w nawiasach (np. mieszanki N.Nr.10—13).

Eutektyka utworzona z połączenia cząsteczkowego i *p*-nitrotoluenu ma skład ostateczny, odpowiadający zawartości 12,5% nitromannitu P. K. eutektyki — 49,2°.

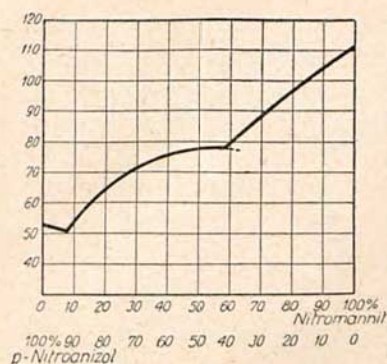


Rys. 2.

## 2. *p*-Nitroanizol — Nitromannit (Tabl. III. rys. 3).

T a b l i c a III.

| Nr. | % <i>p</i> -Nitroanizolu | % Nitromannitu | P. K. | K. E.  |
|-----|--------------------------|----------------|-------|--------|
| 1   | 100                      | 0              | 52,7  | —      |
| 2   | 95                       | 5              | 51,1  | 50,6   |
| 3   | 92                       | 8              | —     | 50,8   |
| 4   | 90                       | 10             | 53,1  | 50,8   |
| 5   | 84                       | 16             | 59,5  | 50,7   |
| 6   | 80                       | 20             | 64,3  | 50,6   |
| 7   | 70                       | 30             | 72,1  | 50,2   |
| 8   | 60                       | 40             | 75,0  | 49,7   |
| 9   | 50                       | 50             | 78,1  | 48,6   |
| 10  | 45                       | 55             | 78,2  | (47,3) |
| 11  | 42,5                     | 57,5           | 78,5  | (42,4) |
| 12  | 40                       | 60             | 80,0  | 78,0   |
| 13  | 30                       | 70             | 89,0  | 77,7   |
| 14  | 20                       | 80             | 97,0  | 77,6   |
| 15  | 10                       | 90             | 104,2 | (71,7) |
| 16  | 0                        | 100            | 112,0 | —      |



Rys. 3.

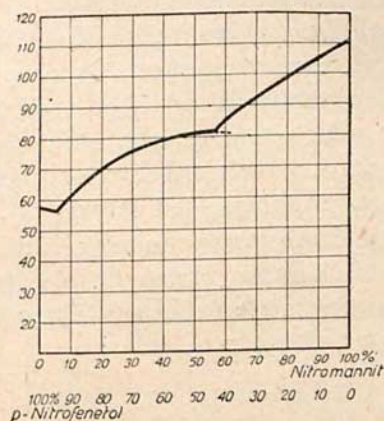
Układ analogiczny w zasadzie do poprzedniego. Obserwujemy również obecność połączenia cząsteczkowego z ukrytym maksimum. Połączenie to prawdopodobnie ma stosunek molowy taki sam jak w układzie poprzednim: 1 cząsteczka nitromannitu i 2 cząsteczki *p*-nitroanizolu, co odpowiada 59,6% nitromannitu. Krzywe krzepnięcia mają ten sam zarys, co i w przypadku *p*-nitrofenetolu z nitromannitem. Eutektyka zawiera ostatecznie 8% nitromannitu i ma P. K. 50,8°.

### 3. *p*-Nitrofenetol — Nitromannit (Tabl. IV. rys. 4).

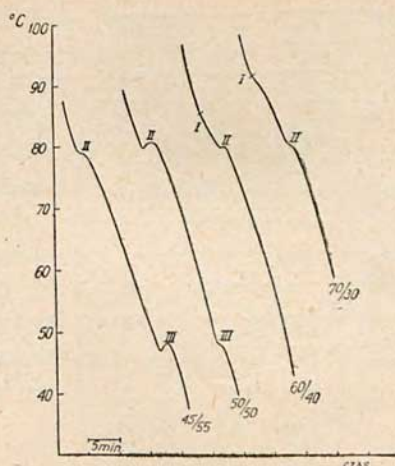
T a b l i c a IV.

| Nr. | % <i>p</i> -Nitrofenetolu | % Nitromannitu | P. K. | K. E.  |
|-----|---------------------------|----------------|-------|--------|
| 1   | 100                       | 0              | 58,1  | —      |
| 2   | 95                        | 5              | —     | 56,8   |
| 3   | 90                        | 10             | 61,3  | 56,8   |
| 4   | 80                        | 20             | 69,5  | 56,2   |
| 5   | 70                        | 30             | 76,7  | 55,2   |
| 6   | 60                        | 40             | 79,3  | 54,1   |
| 7   | 55                        | 45             | 79,7  | (48,7) |
| 8   | 50                        | 50             | 81,7  | (48,7) |
| 9   | 45                        | 55             | 81,9  | (45,2) |
| 10  | 43                        | 57             | 82,7  | 81,8   |
| 11  | 42,5                      | 57,5           | 83,6  | 81,4   |
| 12  | 40                        | 60             | 86,2  | 81,0   |
| 13  | 30                        | 70             | 92,9  | 80,8   |
| 14  | 20                        | 80             | 99,1  | (79,7) |
| 15  | 10                        | 90             | 104,9 | (79,1) |
| 16  | 0                         | 100            | 112,0 | —      |

Tego samego rodzaju, co i dwa poprzednie, jest obraz układu złożonego z *p*-nitrofenetolu i nitromannitu. Kilka krzywych krzepnięcia podaje rys. 5 (mieszanki Nr. 7, 8, 11 i 12). Również jak na rys. 2 krzepnięcie jednego ze składników oznaczone jest znakiem I, II — oznacza krzepnięcie połączenia, III — eutektyki. Krzywa, posiadająca wszystkie trzy punkty, leżeć powinna w bardzo wąskiej granicy mieszanek, zawierających ponad 55 i mniej niż 57% nitromannitu. Przy 57% nitromannitu punktu III nie udało się uchwycić, wskutek bardzo małej ilości mieszanki eutektycznej, tworzącej się przy stygnięciu.



Rys. 4.



Rys. 5.

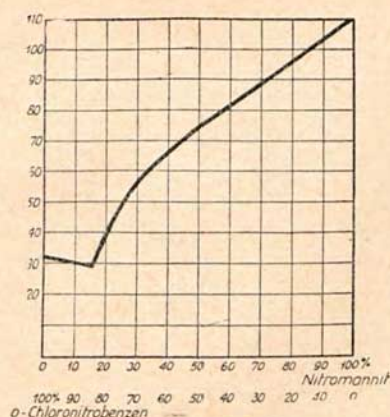
Połączenie cząsteczkowe prawdopodobnie odpowiada 57,5% nitromannitu, t. j. 1 cząsteczce nitromannitu z 2 cząsteczkami *p*-nitrofenetolu. Eutektyka utworzona z tego połączenia i *p*-nitrofenetolu zawiera 5% nitromannitu i ma P. K. 56,8°.

#### 4. *o*-Chloronitrobenzen — Nitromannit (Tabl. V. rys. 6).

T a b l i c a V.

| Nr. | % <i>o</i> -Chloronitrobenzenu | % Nitromannitu | P. K. | K. E.  | P. T. |
|-----|--------------------------------|----------------|-------|--------|-------|
| 1   | 100                            | 0              | 32,0  | —      |       |
| 2   | 90                             | 10             | 30,1  | 29,7   |       |
| 3   | 84,5                           | 15,5           | —     | 29,7   |       |
| 4   | 83                             | 17             | 32,3  | 29,6   |       |
| 5   | 80                             | 20             | 38,0  | 29,6   |       |
| 6   | 70                             | 30             | 56,7  | 29,3   |       |
| 7   | 60                             | 40             | 66,0  | 29,0   |       |
| 8   | 50                             | 50             | 75,1  | 28,6   |       |
| 9   | 45                             | 55             | 78,1  | (27,8) |       |
| 10  | 40                             | 60             | 81,6  | (27,8) |       |
| 11  | 30                             | 70             | 89,9  | (26,2) | 30,0  |
| 12  | 20                             | 80             | 96,5  | (25,9) | 30,0  |
| 13  | 10                             | 90             | 104,5 | —      | 30,5  |
| 14  | 0                              | 100            | 112,0 | —      |       |

Obie substancje dają tylko zwykłą eutektykę, przy zawartości nitromannitu wynoszącej ok. 15,5% bez połączenia cząsteczkowego. P. K. eutektyki — 29,7°. Ponieważ mieszanki ubogie w chloronitrobenzen (mieszanka Nr. 13) nie dały wyraźnego punktu krzepnięcia eutektyki, lub też dały



Rys. 6.

znacznie poniżej właściwego punktu (miesz. Nr. 11, 12), sprawdzono t. początku topnienia mieszanek zawierających 70 — 90% nitromannitu. Liczby uzyskane tą drogą podane są w tablicy V w rubryce oznaczonej P. T. Jak widać z tych danych, początek topnienia badanych mieszanin odpowiada t. topnienia eutektyki t. j. leży w okolicy 30°. Stąd możemy wnioskować, że w układzie badanym nie występują roztwory stałe (odpowiadające typowi V Roozebooma).

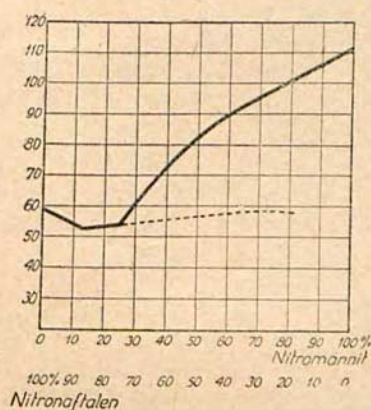
### 5. $\alpha$ -Nitronaftalen — Nitromannit. (Tabl. VI. rys. 7).

T a b l i c a VI.

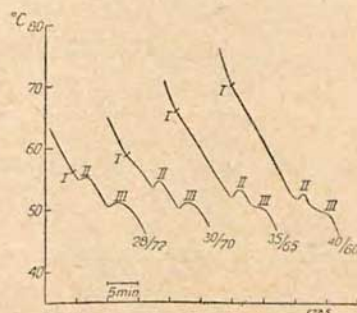
| Nr. | % $\alpha$ -Nitronaftalenu | % Nitromannitu | P. K. | K. E.           |
|-----|----------------------------|----------------|-------|-----------------|
| 1   | 100                        | 0              | 59,3  | —               |
| 2   | 95                         | 5              | 55,7  | 41,8            |
| 3   | 90                         | 10             | 54,3  | 52,1            |
| 4   | 86                         | 14             | —     | 52,5            |
| 5   | 84                         | 16             | 52,2  | 51,9            |
| 6   | 80                         | 20             | 52,6  | 51,7            |
| 7   | 77,5                       | 22,5           | 53,2  | 51,7            |
| 8   | 75                         | 25             | 54,0  | 51,7            |
| 9   | 74                         | 26             | 55,2  | 51,7            |
| 10  | 72                         | 28             | 57,7  | 55,6 — 51,5     |
| 11  | 70                         | 30             | 59,4  | 54,9 — 51,5     |
| 12  | 65                         | 35             | 66,7  | 53,7 — 50,8     |
| 13  | 60                         | 40             | 72,5  | 53,4 — 50,2     |
| 14  | 50                         | 50             | 82,4  | 53,4 — (49,2)   |
| 15  | 40                         | 60             | 90,1  | 52,4 — (48,2)   |
| 16  | 30                         | 70             | 96,3  | (49,4) — (46,9) |
| 17  | 20                         | 80             | 100,4 | (45,2)          |
| 18  | 11                         | 89             | 105,0 | —               |
| 19  | 10                         | 90             | 106,2 | —               |
| 20  | 8                          | 92             | 107,1 | —               |
| 21  | 0                          | 100            | 112,0 | —               |

Układ ten wykazuje obecność połączenia cząsteczkowego, lecz podobnie do układów z *p*-nitrotoluenem, -nitroanizolem i -nitrofenetolem, mamy do czynienia z ukrytym maksimum. Bardzo mała rozpuszczalność nitromannitu w stopionym połączeniu powoduje obecność wszystkich

3-ch punktów (I, II i III), charakteryzujących krzepnięcie kolejne jednego ze składników (nitromannitu), połączenia i eutektyki, na dużej przestrzeni składu mieszanek, zawierających nitromannit w ilości od 28 do 60% i ewent. nieco więcej. Kilka krzywych krzepnięcia takich mieszanek podaje rys. 8 (mieszkanki NNr. 9—12). Opierając się na tej obserwacji, możemy przypuszczać, że połączenie cząsteczkowe zawiera więcej niż 60% nitromannitu. Pomocnicze określenie czasu trwania krzepnięcia połączenia i eutektyki potwierdza tę obserwację: maksimum czasu trwania krzepnięcia połączenia odpowiada mieszanke o zawartości ok. 70% nitromannitu. Na podstawie tych danych można przypuścić, że skład połączenia odpowiada równocząsteczkowym ilościom nitromannitu i  $\alpha$ -nitronaftalenu, co wynosi 72,3% nitromannitu.



Rys. 7.



Rys. 8.

Wprawdzie, już w przypadku mieszkanki o 70% nitromannitu spostrzegamy znaczne przechłodzenie przy krzepnięciu częściowo zdysocjowanego połączenia cząsteczkowego. Duże przechłodzenie spowodowane jest tem, że wskutek bardzo nieznacznej rozpuszczalności nitromannitu w tem połączeniu, krystalizacja tego składnika jest bardzo intensywna i zawartość połączenia w stopie ogromnie maleje. Mała zaś ilość substancji krystalizującej, jak wiadomo, bardzo łatwo ulega przechłodzeniu. Bardzo małą rozpuszczalnością nitromannitu w stopionym połączeniu cząsteczkowym tłumaczy się też zarys krzywej, różniący się od podobnych w zasadzie krzywych podanych na rys. 1—3.

Eutektyka utworzona z połączenia cząsteczkowego i  $\alpha$ -nitronaftalenu zawiera 14% nitromannitu i ma P. K. 52,5°.

#### 6. *m*-Dwunitrobenzen — Nitromannit (Tabl. VII. rys. 9).

Przy mieszaninie, zawierającej 52,5% nitromannitu tworzy się zwykła eutektyka o P. K. 65,5°. Oznaczenie początku topnienia mieszanek, w któ-

rych eutektyka krystalizowała z dużym przechłodzeniem (Nr. 2 i Nr. 13) wykazuje nadto, że nie mamy do czynienia z tworzeniem się stałych roztworów.

T a b l i c a VII.

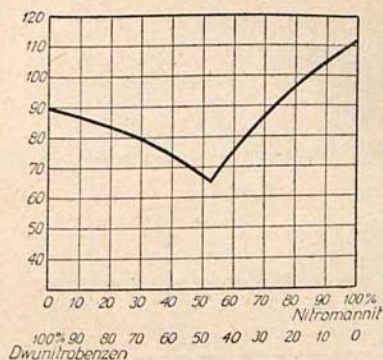
| Nr. | % <i>m</i> -Dwunitro-<br>benzenu | % Nitromannitu | P. K. | K. E.  | P. T. |
|-----|----------------------------------|----------------|-------|--------|-------|
| 1   | 100                              | 0              | 89,9  | —      | 65,5  |
| 2   | 90                               | 10             | 86,6  | (54,7) |       |
| 3   | 80                               | 20             | 83,6  | (60,5) |       |
| 4   | 70                               | 30             | 79,5  | 64,4   |       |
| 5   | 60                               | 40             | 73,9  | 65,4   |       |
| 6   | 50                               | 50             | 67,1  | 65,4   |       |
| 7   | 47,5                             | 52,5           | —     | 65,5   |       |
| 8   | 45                               | 55             | 68,4  | 65,3   | 66,0  |
| 9   | 40                               | 60             | 73,7  | 64,1   |       |
| 10  | 30                               | 70             | 85,6  | 63,8   |       |
| 11  | 25                               | 75             | 91,0  | 62,5   |       |
| 12  | 20                               | 80             | 97,1  | (60,5) |       |
| 13  | 10                               | 90             | 102,7 | (50,6) |       |
| 14  | 0                                | 100            | 112,0 | —      |       |

7. *1,3,5-Dwunitroanizol — Nitromannit* (Tabl. VIII. rys. 10).

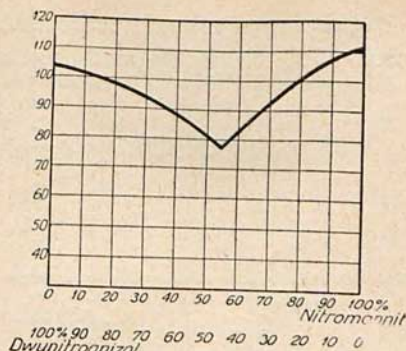
T a b l i c a VIII.

| Nr. | % 1, 3, 5. Dwuni-<br>tro-anizolu | % Nitromannitu | P. K. | K. E.  | P. T. |
|-----|----------------------------------|----------------|-------|--------|-------|
| 1   | 100                              | 0              | 103,7 | —      | 77,0  |
| 2   | 90                               | 10             | —     | —      |       |
| 3   | 87                               | 13             | 101,6 | (65,6) |       |
| 4   | 80                               | 20             | 98,5  | (70,5) |       |
| 5   | 70                               | 30             | 93,5  | (75,1) |       |
| 6   | 60                               | 40             | 89,4  | 77,5   |       |
| 7   | 50                               | 50             | 82,3  | 77,5   |       |
| 8   | 47                               | 53             | 79,9  | 77,5   | 76,5  |
| 9   | 45                               | 55             | —     | 77,6   |       |
| 10  | 40                               | 60             | 84,0  | 77,2   |       |
| 11  | 30                               | 70             | 92,9  | 75,2   |       |
| 12  | 20                               | 80             | 101,4 | (73,2) |       |
| 13  | 10                               | 90             | 108,2 | —      |       |
| 14  | 0                                | 100            | 112,0 | —      |       |

Obie substancje tworzą zwykłą eutektykę, zawierającą 55% nitromannitu o P. K. 77,6°. Sądząc z początku topnienia skrajnych mieszanek, stałe roztwory nie występują.



Rys. 9.

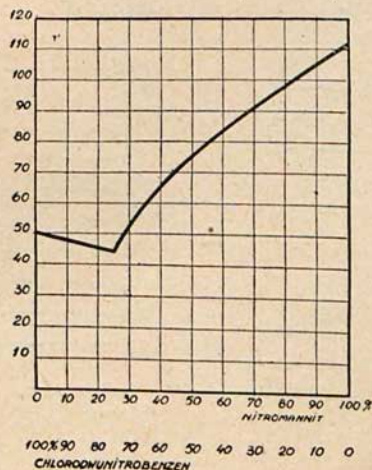


Rys. 10.

8. 1,2,4-Chlorodwunitrobenzen — Nitromannit (Tabl. IX, rys. 11).

T a b l i c a IX.

| Nr. | % 1, 2, 4-Chloro-<br>dwunitrobenzenu | % Nitromannitu | P. K. | K. E.  | P. T. |
|-----|--------------------------------------|----------------|-------|--------|-------|
| 1   | 100                                  | 0              | 50,3  | —      |       |
| 2   | 90                                   | 10             | 47,7  | (39,7) | 44,0  |
| 3   | 85                                   | 15             | 46,4  | 41,0   |       |
| 4   | 80                                   | 20             | 45,5  | 44,0   |       |
| 5   | 75                                   | 25             | —     | 44,5   |       |
| 6   | 73                                   | 27             | 46,2  | 44,3   |       |
| 7   | 70                                   | 30             | 50,5  | 44,1   |       |
| 8   | 60                                   | 40             | 65,3  | 43,1   |       |
| 9   | 50                                   | 50             | 75,0  | 41,0   |       |
| 10  | 40                                   | 60             | 83,2  | (36,5) |       |
| 11  | 30                                   | 70             | 90,9  | (27,1) | 45,0  |
| 12  | 25                                   | 75             | 94,7  | —      |       |
| 13  | 20                                   | 80             | 98,4  | —      | 45,0  |
| 14  | 10                                   | 90             | 105,5 | —      | 45,0  |
| 15  | 0                                    | 100            | 112,0 | —      |       |



Rys. 11.

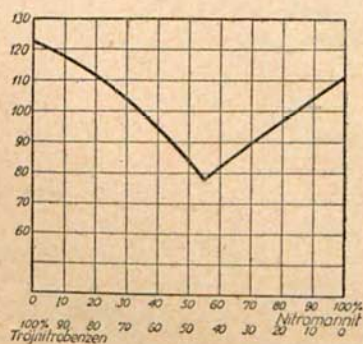
Zwykła eutektyka, bez roztworów stałych, mająca skład: 25% nitromannitu i 75% chlorodwunitrobenzenu i P. K. 44,5°.

9. *s*-Trójnitrobenzen — Nitromannit (Tabl. X, rys. 12).

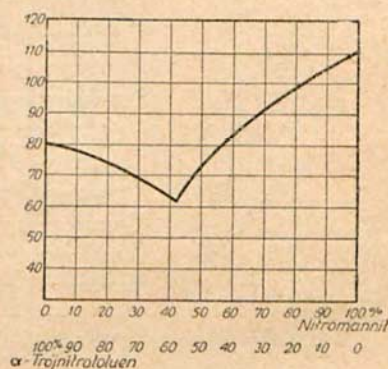
T a b l i c a X.

| Nr. | % <i>s</i> -Trójnitrobenzenu | % Nitromannitu | P. K. | K. E.  | P. T. |
|-----|------------------------------|----------------|-------|--------|-------|
| 1   | 100                          | 0              | 123,4 | —      |       |
| 2   | 89,9                         | 10,1           | 119,1 | (71,6) | 76,0  |
| 3   | 80,1                         | 19,9           | 113,2 | 74,6   | 76,5  |
| 4   | 70                           | 30             | 105,2 | 77,8   |       |
| 5   | 60                           | 40             | 96,3  | 77,9   |       |
| 6   | 50                           | 50             | 83,5  | 78,1   |       |
| 7   | 47,5                         | 52,5           | 81,7  | 78,4   |       |
| 8   | 47                           | 53             | 80,3  | 78,7   |       |
| 9   | 45                           | 55             | —     | 78,7   |       |
| 10  | 44                           | 56             | 79,2  | 78,5   |       |
| 11  | 42,5                         | 57,5           | 80,2  | 78,2   |       |
| 12  | 41,4                         | 58,6           | 81,7  | 78,2   |       |
| 13  | 38                           | 62             | 83,9  | 77,5   |       |
| 14  | 35                           | 65             | 86,3  | 77,4   |       |
| 15  | 29                           | 71             | 90,3  | 77,4   |       |
| 16  | 20                           | 80             | 95,5  | 77,4   | 78,5  |
| 17  | 10,1                         | 89,9           | 104,7 | (70,6) | 78,5  |
| 18  | 0                            | 100            | 112,0 | —      |       |

Substancje nie dają połączeń, ani roztworów stałych. Eutektyka zawiera 55% nitromannitu. Jej P. K. wynosi 78,7°.



Rys. 12.



Rys. 13.

10.  $\alpha$ -Trójnitrotoluen — Nitromannit (Tabl. XI, rys. 13).

T a b l i c a X I.

| Nr. | % $\alpha$ -Trójnitrotoluenu | % Nitromannitu | P. K. | K. E.  | P. T. |
|-----|------------------------------|----------------|-------|--------|-------|
| 1   | 100                          | 0              | 80,5  | —      | 62,5  |
| 2   | 90                           | 10             | 77,7  | (55,7) |       |
| 3   | 80                           | 20             | 74,4  | 59,9   |       |
| 4   | 70                           | 30             | 70,5  | 62,3   |       |
| 5   | 60                           | 40             | 65,1  | 62,5   |       |
| 6   | 57,5                         | 42,5           | —     | 62,8   |       |
| 7   | 50                           | 50             | 73,0  | 62,3   | 63,0  |
| 8   | 40                           | 60             | 84,3  | 62,3   |       |
| 9   | 30                           | 70             | 91,0  | (58,7) |       |
| 10  | 20                           | 80             | 98,2  | (52,6) |       |
| 11  | 10                           | 90             | 105,6 | —      |       |
| 12  | 0                            | 100            | 112,0 | —      |       |

Zwykła eutektyka, bez stałych roztworów. Skład eutektyki 42,5% nitromannitu, P. K. — 62,8°.

## 11. Naftalen — Nitromannit (Tabl. XII, rys. 14).

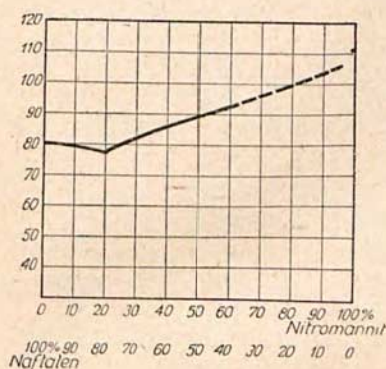
T a b l i c a X I I.

| Nr. | % Naftalenu | % Nitromannitu | P. K. | K. E.  |
|-----|-------------|----------------|-------|--------|
| 1   | 100         | 0              | 81,0  | —      |
| 2   | 90          | 10             | 79,4  | 76,8   |
| 3   | 81          | 19             | 77,7  | 77,2   |
| 4   | 80          | 20             | —     | 77,3   |
| 5   | 73          | 27             | 81,2  | 77,3   |
| 6   | 60          | 40             | 85,4  | 77,3   |
| 7   | 50          | 50             | 88,4  | 77,0   |
| 8   | 40          | 60             | 93,2  | 76,9   |
| 9   | 30          | 70             | 97,0  | 76,6   |
| 10  | 20          | 80             | 100,0 | 75,9   |
| 11  | 15          | 85             | 102,0 | 75,1   |
| 12  | 13,5        | 86,5           | 102,4 | 75,0   |
| 13  | 10          | 90             | 104,7 | (73,8) |
| 14  | 0           | 100            | 112,0 | —      |

Badane substancje dają zwykłą eutektykę bez stałych roztworów. Skład eutektyki: 20% nitromannitu, P. K. 77,3°.

Charakterystyczne dla tego układu jest bardzo nieznaczne przechłodzenie przy krzepnięciu eutektyki, co też wyraźnie odróżnia ten układ od opisanych poprzednio, zawierających nitrozwiązki aromatyczne. Z drugiej strony w układzie naftalen — nitromannit dostrzegamy w przypadku mieszanek, mających ponad 60% nitromannitu, znaczne obniżenie temperatury początku krzepnięcia stopu. Odcinek krzywej, odpowiadający tym

liczbom, oznaczony jest na wykresie linią przerywaną. Leży on poniżej normalnej krzywej, obserwowanej w układach badanych poprzednio, łączącej punkty krzepnięcia mieszanek z punktem krzepnięcia czystego nitromannitu. Takie obniżenie punktów krzepnięcia tłumaczymy sobie tworzeniem się w tych mieszkankach produktów ubocznych w wyniku pewnych reakcyj wtórnych. Reakcje takie przebiegają w mieszkankach



Rys. 14.

naftalenu i nitromannitu przy ogrzaniu ich do temp. powyżej 90°. Widocznym dowodem tego, że reakcje rzeczywiście zachodzą jest zciemnienie stopu ogrzanego do tej temperatury. Stopiona mieszanina zmienia przytem barwę z bezbarwnej lub jasno-słomkowej do ciemno-żółtej i nawet brunatnej. Ponieważ powyżej 100° nitromannit ulega już dosyć wyraźnemu rozkładowi z wydzieleniem tlenków azotu, można przypuszczać, że reakcje wtórne polegają na działaniu tlenku azotu na naftalen. Powstać przytem może nitronaftalen

(i ewent. nitrozonaftalen), co udało się potwierdzić w sposób następujący: stop nitromannitu z naftalenenem ogrzewano powyżej 100° aż do wyraźnego zbrunatnienia, poczem próbkę tak otrzymanej mieszaniny po sproszkowaniu poddano działaniu metalicznej cyny i kwasu solnego.

Tak otrzymaną przypuszczalną  $\alpha$ -naftyloaminę zdwuazowano i sprzęgnięto w środowisku alkalicznym z kwasem naftionowym. Powstał czerwony barwnik, który wykazał w spektroskopie widmo absorpcji bardzo zbliżone do widma, jakie daje barwnik utworzony w ten sam sposób z czystej  $\alpha$ -naftyloaminy.

## 12. Dwumetylo-dwufenylo-mocznik — Nitromannit (Tabl. XIII, rys. 15).

T a b l i c a XIII.

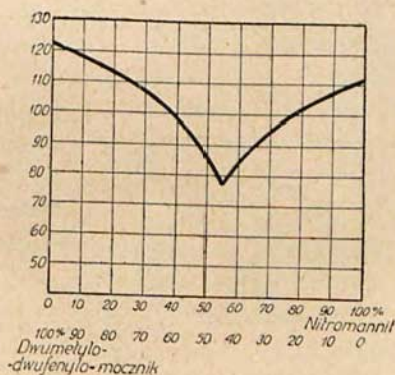
| Nr. | % Dwumetylodwu-fenylo-mocznika | % Nitromannitu | P. K. | K. E. | P. T. |
|-----|--------------------------------|----------------|-------|-------|-------|
| 1   | 100                            | 0              | 122,7 | —     | 78,5  |
| 2   | 90                             | 10             | 117,7 | —     |       |
| 3   | 80                             | 20             | 114,0 | 70,8  |       |
| 4   | 70                             | 30             | 108,0 | 75,6  |       |
| 5   | 60                             | 40             | 97,2  | 76,6  |       |
| 6   | 50                             | 50             | 86,3  | 76,9  |       |
| 7   | 44                             | 56             | 81,4  | 77,4  |       |
| 8   | 40                             | 60             | 86,7  | 76,1  |       |
| 9   | 30                             | 70             | 94,2  | 76,0  |       |
| 10  | 20                             | 80             | 102,5 | 69,4  | 77,5  |
| 11  | 10                             | 90             |       |       | 78,0  |
| 12  | 0                              | 100            | 112,0 | —     | 78,5  |

Obserwujemy tu powstanie zwykłej eutektyki o P. K. ok.  $77,4^{\circ}$  przy zawartości nitromannitu, wynoszącej ok. 57%. Równie, jak w przypadku opisanym poprzednio, przy ogrzaniu mieszaniny obu substancji do temperatury powyżej  $90^{\circ}$  przebiegają reakcje uboczne, powodujące zciemnienie stopu do barwy ciemnożółtej. I tutaj prawdopodobnie mamy do czynienia z oddziaływaniem produktów rozkładu nitromannitu na dwumetylo-dwufenylo-mocznik (centralit). Nie jest wykluczone, że tworzy się tu t. zw. nitrocentralit, na którego istnienie wskazuje literatura <sup>1)</sup>. Identyczną obserwację dokonano w przypadku następnego badanego układu.

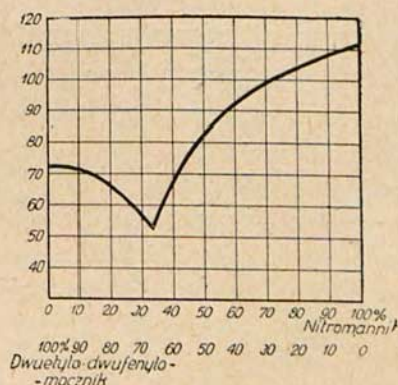
13. *Dwuetylo-dwufenylo-mocznik — Nitromannit* (Tabl. XIV, rys. 16).

T a b l i c a XIV.

| Nr. | % Dwuetylodwu-fenylo-mocznika | % Nitromannitu | P. K. | K. E.  | P. T. |
|-----|-------------------------------|----------------|-------|--------|-------|
| 1   | 100                           | 0              | 71,8  | —      |       |
| 2   | 90                            | 10             | 71,5  | (40,3) |       |
| 3   | 80                            | 20             | 66,4  | 52,1   |       |
| 4   | 70                            | 30             | 56,5  | 52,1   |       |
| 5   | 66                            | 34             | 54,2  | 52,1   |       |
| 6   | 60                            | 40             | 64,6  | 52,1   |       |
| 7   | 50                            | 50             | 81,2  | 52,1   |       |
| 8   | 40                            | 60             | 93,6  | 51,1   | 52,5  |
| 9   | 30                            | 70             | 99,6  | 51,3   | 52,5  |
| 10  | 20                            | 80             | 106,0 | (46,8) | 53,0  |
| 11  | 10                            | 90             |       |        | 53,5  |
| 12  | 0                             | 100            | 112,0 | —      |       |



Rys. 15.



Rys. 16.

<sup>1)</sup> Lécorché i Jovinet, Mém. des Poudres. 23, 69 (1928).

Podobnie jak w poprzednim układzie, mamy do czynienia ze zwykłą eutektyką o zawartości 53—54% nitromannitu i P. K. ok. 52,1°.

## II. UKŁADY Z NITROERYTRYTEM.

### 1. *p*-Nitrotoluen — Nitroerytryt (Tabl. XV, rys. 17).

T a b l i c a X V.

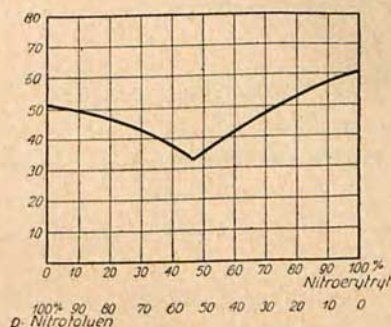
| Nr. | % <i>p</i> -Nitrotoluenu | % Nitroerytrytu | P. K. | K. E. |
|-----|--------------------------|-----------------|-------|-------|
| 1   | 100                      | 0               | 51,2  | —     |
| 2   | 90                       | 10              | 49,0  | 30,9  |
| 3   | 80                       | 20              | 45,9  | 32,1  |
| 4   | 70                       | 30              | 42,1  | 32,2  |
| 5   | 60                       | 40              | 36,8  | 32,3  |
| 6   | 53                       | 47              | —     | 32,4  |
| 7   | 50                       | 50              | 34,5  | 32,4  |
| 8   | 40                       | 60              | 42,1  | 32,3  |
| 9   | 30                       | 70              | 47,9  | 32,3  |
| 10  | 20                       | 80              | 52,5  | 32,0  |
| 11  | 10                       | 90              | 57,5  | 31,8  |
| 12  | 0                        | 100             | 60,5  | —     |

### 2. *m*-Dwunitrobenzen — Nitroerytryt (Tabl. XVI, rys. 18).

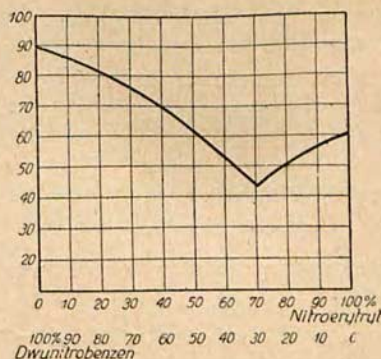
T a b l i c a X V I.

| Nr. | % <i>m</i> -Dwunitrobenzenu | % Nitroerytrytu | P. K. | K. E.  |
|-----|-----------------------------|-----------------|-------|--------|
| 1   | 100                         | 0               | 89,9  | —      |
| 2   | 90                          | 10              | 85,9  | (34,7) |
| 3   | 80                          | 20              | 81,0  | 37,3   |
| 4   | 70                          | 30              | 77,5  | 40,9   |
| 5   | 60                          | 40              | 69,6  | 41,3   |
| 6   | 50                          | 50              | 61,3  | 42,4   |
| 7   | 40                          | 60              | 51,5  | 42,4   |
| 8   | 30                          | 70              | 43,5  | 42,4   |
| 9   | 20                          | 80              | 50,8  | 40,4   |
| 10  | 10                          | 90              | 56,1  | 38,0   |
| 11  | 0                           | 100             | 60,5  | —      |

W obu układach mamy do czynienia ze zwykłą eutektyką bez tworzenia roztworu stałego. Skład eutektyk: 1. Nitroerytrytu 47%, P. K. 32,4°  
2. Nitroerytrytu około 70%, P. K. 42,4°.



Rys. 17.



Rys. 18.

### III. UKŁADY Z NITROPENTAERYTRYTEM.

Żaden ze zbadanych układów nie wykazał obecności połączenia cząsteczkowego, ani stałego roztworu. Dane ogólne, otrzymane dla poszczególnych układów, są zestawione w tabl. XXVIII.

W większości załączonych badań unikano analizy mieszanek, zawierających więcej niż 80% nitropentaerytrytu ze względu na to, że kompletne stopnienie składników wymagało tu ogrzania do temperatury powyżej 130°, czyli w pobliżu granicy, w której zachodzi wyraźny rozkład nitropentaerytrytu, charakteryzujący się obfitem wydzieleniem tlenków azotu i ogólnym zciemnieniem stopu. Dlatego też w większości układów mamy lukę między mieszkanką zawierającą 80% nitropentaerytrytu, a czystą substancją, co jednak bynajmniej nie wpłynęło na dokładność badań.

W wypadku mieszanek złożonych z naftalenu i nitropentaerytrytu oraz dwumetylo- (i dwuetylo) dwufenylomocznika z nitropentaerytrytem obserwujemy te same zjawiska, co i przy mieszaninach tychże substancji z nitromannitem. Ogrzanie masy powyżej 120° powoduje zciemnienie stopionej mieszaniny z powstaniem zabarwienia żółtego. Równie jak w przypadku mieszanin zawierających nitromannit, mamy tu prawdopodobnie do czynienia z oddziaływaniem tlenków azotu, wydzielających się z ogrzanego do tej temperatury nitropentaerytrytu, na naftalen i czteropodstawiony mocznik, z wprowadzeniem grupy nitrowej (lub nitrozowej). Rzeczywiście, redukcja otrzymanych produktów cyną w kwasie solnym i sprzęgnięcie ich po zdwuazowaniu z różnymi amino-sulfonowymi pochodnymi naftalenu w środowisku alkalicznym daje podobnie jak w opisanych poprzednio wypadkach wyraźne czerwone zabarwienie.

W przypadku układu: naftalen-nitropentaerytryt, dostrzegamy podobnie jak przy układzie naftalen-nitromannit znaczne obniżenie temperatury, odpowiadającej początkowi krzepnięcia mieszanin, zawierających

ponad 70% nitropentaerytrytu. Zaznaczone to jest na wykresie (rys. 27) zapomocą linii przerywanej, nie łączącej się z punktem krzepnięcia czystego nitropentaerytrytu.

1. *p*-Nitrotoluen — Nitropentaerytryt (Tabl. XVII, rys. 19).

T a b l i c a XVII.

| Nr. | % <i>p</i> -Nitrotoluenu | % Nitropentaerytrytu | P. K. | K. E.  |
|-----|--------------------------|----------------------|-------|--------|
| 1   | 100                      | 0                    | 51,2  | —      |
| 2   | 90                       | 10                   | —     | 50,2   |
| 3   | 88                       | 12                   | 70,9  | 50,1   |
| 4   | 85                       | 15                   | 80,3  | 50,0   |
| 5   | 80                       | 20                   | 85,5  | 50,1   |
| 6   | 75                       | 25                   | 90,4  | 50,0   |
| 7   | 70                       | 30                   | 95,5  | 49,8   |
| 8   | 60                       | 40                   | 105,4 | 49,7   |
| 9   | 50                       | 50                   | 112,4 | 49,7   |
| 10  | 40                       | 60                   | 120,0 | 49,4   |
| 11  | 30                       | 70                   | 123,9 | 47,7   |
| 12  | 20                       | 80                   | 129,4 | (42,2) |
| 13  | 0                        | 100                  | 140,5 | —      |

2. *p*-Nitroanizol — Nitropentaerytryt (Tabl. XVIII, rys. 20).

T a b l i c a XVIII.

| Nr. | % <i>p</i> -Nitroanizolu | % Nitropentaerytrytu | P. K. | K. E.  | P. T. |
|-----|--------------------------|----------------------|-------|--------|-------|
| 1   | 100                      | 0                    | 51,8  |        |       |
| 2   | 95                       | 5                    | —     | 50,8   |       |
| 3   | 94                       | 6                    | 58,0  | 50,8   |       |
| 4   | 90                       | 10                   | 68,3  | 50,7   |       |
| 5   | 87                       | 13                   | 72,5  | 50,7   |       |
| 6   | 85                       | 15                   | 76,8  | 50,7   |       |
| 7   | 80                       | 20                   | 86,0  | 50,7   |       |
| 8   | 77,5                     | 22,5                 | 87,7  | 50,8   |       |
| 9   | 76,5                     | 23,5                 | 88,9  | 50,6   |       |
| 10  | 73                       | 27                   | 93,5  | 50,7   |       |
| 11  | 70                       | 30                   | 96,7  | 50,6   |       |
| 12  | 67,5                     | 32,5                 | 98,2  | 50,6   |       |
| 13  | 65                       | 35                   | 101,8 | 50,4   |       |
| 14  | 60                       | 40                   | 107,6 | 50,4   |       |
| 15  | 50                       | 50                   | 112,5 | 49,9   |       |
| 16  | 40                       | 60                   | 119,7 | (47,3) |       |
| 17  | 30                       | 70                   | 125,0 | (45,3) | 50,5  |
| 18  | 20                       | 80                   | 129,2 | (41,8) | 50,5  |
| 19  | 10                       | 90                   |       |        | 51,0  |
| 20  | 0                        | 100                  | 140,5 | —      |       |

3.  $\alpha$ -Nitronaftalen — Nitropentaerytryt (Tabl. XIX, rys. 21).

T a b l i c a XIX.

| Nr. | % $\alpha$ -Nitronaftalenu | % Nitropentaerytrytu | P. K. | K. E.  |
|-----|----------------------------|----------------------|-------|--------|
| 1   | 100                        | 0                    | 59,3  |        |
| 2   | 96                         | 4                    | —     | 55,1   |
| 3   | 95                         | 5                    | 57,9  | 55,0   |
| 4   | 92,5                       | 7,5                  | 69,9  | 55,0   |
| 5   | 90                         | 10                   | 75,9  | 55,0   |
| 6   | 85                         | 15                   | 88,4  | 54,9   |
| 7   | 80                         | 20                   | 97,0  | 54,7   |
| 8   | 70                         | 30                   | 105,3 | 54,2   |
| 9   | 60                         | 40                   | 112,7 | 53,8   |
| 10  | 50                         | 50                   | 117,7 | 52,9   |
| 11  | 40                         | 60                   | 122,5 | (46,8) |
| 12  | 30                         | 70                   | 127,5 | (38,7) |
| 13  | 20                         | 80                   | 131,6 | (32,0) |
| 14  | 0                          | 100                  | 140,5 | —      |

4. *m*-Dwunitrobenzen — Nitropentaerytryt (Tabl. XX, rys. 22).

T a b l i c a XX.

| Nr. | % <i>m</i> -Dwunitrobenzenu | % Nitropentaerytrytu | P. K. | K. E.  | P. T. |
|-----|-----------------------------|----------------------|-------|--------|-------|
| 1   | 100                         | 0                    | 89,9  | —      |       |
| 2   | 90                          | 10                   | 86,4  | 82,3   | 82,0  |
| 3   | 83                          | 17                   | 83,5  | 82,4   |       |
| 4   | 80                          | 20                   | —     | 82,4   |       |
| 5   | 75                          | 25                   | 89,1  | 82,4   |       |
| 6   | 70                          | 30                   | 93,6  | 82,4   |       |
| 7   | 60                          | 40                   | 103,5 | 82,4   |       |
| 8   | 50                          | 50                   | 110,5 | 81,2   |       |
| 9   | 40                          | 60                   | 116,1 | 80,7   |       |
| 10  | 35                          | 65                   | 119,3 | 80,1   |       |
| 11  | 30                          | 70                   | 122,2 | 79,2   |       |
| 12  | 25                          | 75                   | 126,1 | (78,2) |       |
| 13  | 20                          | 80                   | 130,0 | (74,8) |       |
| 14  | 10                          | 90                   |       |        | 82,0  |
| 15  | 0                           | 100                  | 140,5 | —      |       |

5. *1,3,5-Dwunitroanizol — Nitropentaerytryt* (Tabl. XXI, rys. 23).

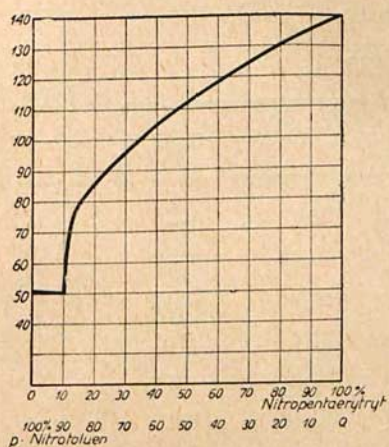
T a b l i c a XXI.

| Nr. | % 1, 3, 5- Dwunitroanizolu | % Nitropentaerytrytu | P. K. | K. E.  | P. T. |
|-----|----------------------------|----------------------|-------|--------|-------|
| 1   | 100                        | 0                    | 103,7 | —      | 95,0  |
| 2   | 90                         | 10                   | 98,5  | 93,0   |       |
| 3   | 82                         | 18                   | 95,8  | 94,4   |       |
| 4   | 80                         | 20                   | —     | 94,7   |       |
| 5   | 75,8                       | 24,2                 | 95,8  | 94,7   |       |
| 6   | 71                         | 29                   | 101,7 | 94,7   |       |
| 7   | 60                         | 40                   | 109,0 | 92,7   |       |
| 8   | 50                         | 50                   | 115,9 | 89,9   |       |
| 9   | 40                         | 60                   | 120,2 | (88,8) |       |
| 10  | 35                         | 65                   | 123,1 | (85,9) |       |
| 11  | 30                         | 70                   | 126,0 | (84,7) | 95,0  |
| 12  | 20                         | 80                   | 131,3 | (84,0) | 95,0  |
| 13  | 10                         | 90                   |       |        | 95,5  |
| 14  | 0                          | 100                  | 140,5 | —      |       |

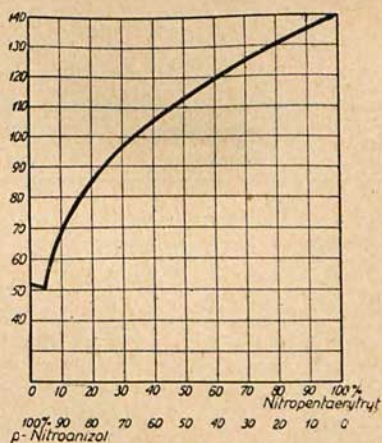
6. *1,2,4-Chlorodwunitrobenzen — Nitropentaerytryt* (Tabl. XXII, rys. 24).

T a b l i c a XXII.

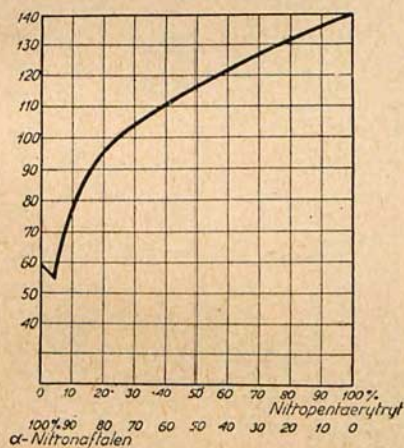
| Nr. | % 1, 2, 4- Chlorodwunitrobenzenu | % Nitropentaerytrytu | P. K. | K. E.  | P. T. |
|-----|----------------------------------|----------------------|-------|--------|-------|
| 1   | 100                              | 0                    | 50,3  | —      | 48,5  |
| 2   | 97                               | 3                    | —     | 49,0   |       |
| 3   | 96                               | 4                    | 51,2  | 48,9   |       |
| 4   | 95                               | 5                    | 55,1  | 48,8   |       |
| 5   | 90                               | 10                   | 69,6  | 48,6   |       |
| 6   | 85                               | 15                   | 82,1  | 48,7   |       |
| 7   | 80                               | 20                   | 88,8  | 48,6   |       |
| 8   | 70                               | 30                   | 98,9  | 48,4   |       |
| 9   | 60                               | 40                   | 108,5 | 48,3   |       |
| 10  | 50                               | 50                   | 115,9 | 47,3   |       |
| 11  | 40                               | 60                   | 120,5 | (46,0) |       |
| 12  | 35                               | 65                   | 123,5 | (44,2) |       |
| 13  | 30                               | 70                   | 127,5 | (38,4) |       |
| 14  | 20                               | 80                   | 130,8 | —      | 49,0  |
| 15  | 10                               | 90                   |       |        | 49,0  |
| 16  | 0                                | 100                  | 140,5 | —      |       |



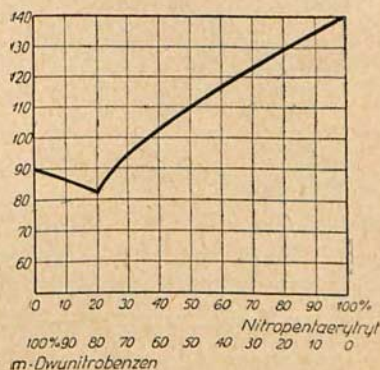
Rys. 19.



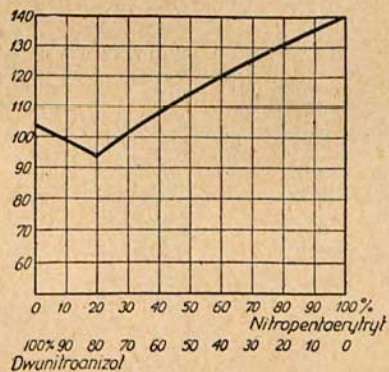
Rys. 20.



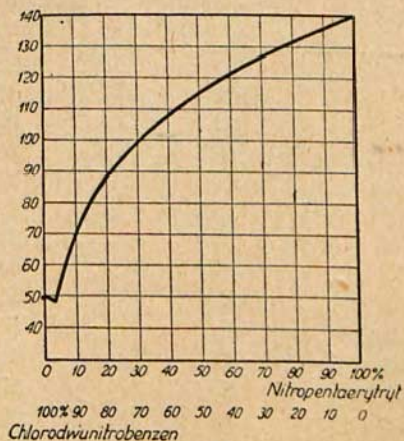
Rys. 21.



Rys. 22.



Rys. 23.



Rys. 24.

7. *s*-Trójnitrobenzen — Nitropentaerytryt (Tabl. XXIII, rys. 25).

T a b l i c a XXIII.

| Nr. | % <i>s</i> -Trójnitrobenzen | % Nitropentaerytrytu | P. K. | K. E.  | P. T. |
|-----|-----------------------------|----------------------|-------|--------|-------|
| 1   | 100                         | 0                    | 123,4 | —      |       |
| 2   | 90                          | 10                   | 116,7 | 98,3   |       |
| 3   | 80                          | 20                   | 110,5 | 99,9   |       |
| 4   | 70                          | 30                   | 101,4 | 101,1  |       |
| 5   | 69                          | 31                   | 102,2 | 101,1  |       |
| 6   | 67,5                        | 32,5                 | 103,4 | 101,1  |       |
| 7   | 60                          | 40                   | 107,9 | 101,1  |       |
| 8   | 50                          | 50                   | 114,7 | 101,1  |       |
| 9   | 45                          | 55                   | 116,5 | 99,6   |       |
| 10  | 43                          | 57                   | 118,0 | 98,3   |       |
| 11  | 40                          | 60                   | 119,4 | 97,6   |       |
| 12  | 35                          | 65                   | 123,0 | 97,4   |       |
| 13  | 30                          | 70                   | 125,5 | (91,4) | 99,0  |
| 14  | 20                          | 80                   | 130,6 | —      | 99,5  |
| 15  | 10                          | 90                   |       |        | 100,0 |
| 16  | 0                           | 100                  | 140,5 | —      |       |

8. *α*-Trójnitrotoluen — Nitropentaerytryt (Tabl. XXIV, rys. 26).

T a b l i c a XXIV.

| Nr. | % <i>α</i> -Trójnitrotoluen | % Nitropentaerytrytu | P. K. | K. E.  | P. T. |
|-----|-----------------------------|----------------------|-------|--------|-------|
| 1   | 100                         | 0                    | 80,5  | —      |       |
| 2   | 90                          | 10                   | 77,9  | 76,1   |       |
| 3   | 86,5                        | 13,5                 | 77,6  | 76,1   |       |
| 4   | 85                          | 15                   | 80,5  | 76,1   |       |
| 5   | 80                          | 20                   | 86,1  | 76,0   |       |
| 6   | 70                          | 30                   | 97,1  | 75,9   |       |
| 7   | 60                          | 40                   | 108,4 | 75,9   |       |
| 8   | 50                          | 50                   | 115,0 | 74,5   |       |
| 9   | 40                          | 60                   | 120,4 | 74,2   |       |
| 10  | 30                          | 70                   | 126,7 | 73,9   |       |
| 11  | 20                          | 80                   | 132,2 | (62,4) | 75,5  |
| 12  | 10                          | 90                   |       |        | 76,0  |
| 13  | 0                           | 100                  | 140,5 | —      |       |

## 9. Naftalen — Nitropentaerytryt (Tabl. XXV, rys. 27).

T a b l i c a XXV.

| Nr. | % Naftalenu | % Nitropentaerytrytu | P. K. | K. E. |
|-----|-------------|----------------------|-------|-------|
| 1   | 100         | 0                    | 81,0  | —     |
| 2   | 93          | 7                    | 79,9  | 79,1  |
| 3   | 90          | 10                   | 85,3  | 79,0  |
| 4   | 82          | 18                   | 96,9  | 79,0  |
| 5   | 80          | 20                   | 99,8  | 79,0  |
| 6   | 70          | 30                   | 107,6 | 79,0  |
| 7   | 60          | 40                   | 112,0 | 78,7  |
| 8   | 50          | 50                   | 116,9 | 78,4  |
| 9   | 40          | 60                   | 121,3 | 77,5  |
| 10  | 30          | 70                   | 125,7 | 77,2  |
| 11  | 20          | 80                   | 128,6 | 76,8  |
| 12  | 13          | 87                   | 132,2 | 76,4  |
| 13  | 10          | 90                   | 134,3 | 75,6  |
| 14  | 8           | 92                   | 134,8 | —     |
| 15  | 7           | 93                   | 134,9 | —     |
| 16  | 0           | 100                  | 140,5 | —     |

## 10. Dwumetylo-dwufenylo-mocznik—Nitropentaerytryt (Tabl. XXVI, rys. 28).

T a b l i c a XXVI.

| Nr. | %Dwumetylo-dwu-fenylo-mocznika | % Nitropentaerytrytu | P. K  | K. E.  | P. T. |
|-----|--------------------------------|----------------------|-------|--------|-------|
| 1   | 100                            | 0                    | 122,7 | —      | 100,5 |
| 2   | 95                             | 5                    |       |        |       |
| 3   | 90                             | 10                   | 115,8 | 101,4  |       |
| 4   | 80                             | 20                   | 109,8 | 102,6  |       |
| 5   | 67,5                           | 32,5                 | —     | 102,7  |       |
| 6   | 60                             | 40                   | 109,6 | 102,7  | 100,5 |
| 7   | 50                             | 50                   | 119,3 | 102,1  |       |
| 8   | 40                             | 60                   | 126,1 | 100,0  |       |
| 9   | 30                             | 70                   | 131,0 | (94,5) |       |
| 10  | 20                             | 80                   | 133,8 | —      |       |
| 11  | 10                             | 90                   | 137,5 | —      | 99,0  |
| 12  | 0                              | 100                  | 140,5 | —      |       |

11. *Dwuetylo-dwufenylo-mocznik—Nitropentaerytryt* (Tabl. XXVII, rys. 29).

T a b l i c a XXVII.

| Nr. | % Dwuetylo-dwu-<br>fenylo-mocznika | % Nitropenta-<br>erytrytu | P. K. | K. E. | P. T. |
|-----|------------------------------------|---------------------------|-------|-------|-------|
| 1   | 100                                | 0                         | 71,8  | —     | 67,5  |
| 2   | 95                                 | 5                         | 69,6  | —     |       |
| 3   | 90                                 | 10                        | 68,2  | 67,3  |       |
| 4   | 88                                 | 12                        | 68,8  | 68,0  |       |
| 5   | 85                                 | 15                        | 78,2  | 67,5  |       |
| 6   | 80                                 | 20                        | 88,7  | 67,2  |       |
| 7   | 70                                 | 30                        | 108,0 | 67,0  |       |
| 8   | 60                                 | 40                        | 119,5 | 66,2  |       |
| 9   | 50                                 | 50                        | 124,5 | 66,1  |       |
| 10  | 40                                 | 60                        | 130,0 | 65,5  |       |
| 11  | 30                                 | 70                        | 132,5 | —     | 67,0  |
| 12  | 20                                 | 80                        | 134,7 | —     | 67,0  |
| 13  | 10                                 | 90                        |       |       | 67,5  |
| 14  | 0                                  | 100                       | 140,5 | —     |       |

Wyniki tych badań dają się streścić, w zestawieniu, podanem w tabl. XXVIII.

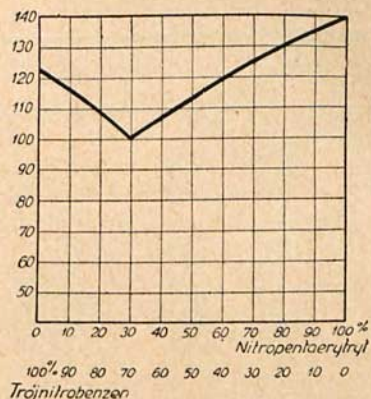
T a b l i c a XXVIII.

| Nr. | U k ł a d                                         | % nitropentaerytry-<br>tu w eutektyce | P. K.<br>eutektyki |
|-----|---------------------------------------------------|---------------------------------------|--------------------|
| 1   | <i>p</i> -Nitrotoluen-Nitropentaerytryt           | 10                                    | 50,2               |
| 2   | <i>p</i> -Nitroanizol- "                          | 5                                     | 50,8               |
| 3   | $\alpha$ -Nitronaftalen- "                        | 4                                     | 55,1               |
| 4   | <i>m</i> Dwunitrobenzen- "                        | 20                                    | 82,4               |
| 5   | 1,3,5-Dwunitroanizol- "                           | 20                                    | 94,7               |
| 6   | 1,2,4-Chlorodwunitrobenzen-Nitropenta-<br>erytryt | 3                                     | 49,0               |
| 7   | $\delta$ -Trójnitrobenzen- "                      | ok. 30                                | 101,1              |
| 8   | $\alpha$ -Trójnitrotoluen- "                      | " 13                                  | 76,1               |
| 9   | Naftalen- "                                       | " 7                                   | 79,1               |
| 10  | Dwumetylo-dwufenylomocznik-Nitropen-<br>taerytryt | 32,5                                  | 102,7              |
| 11  | Dwuetylo-dwufenylomocznik-Nitropenta-<br>erytryt  | " 12                                  | 68,0               |

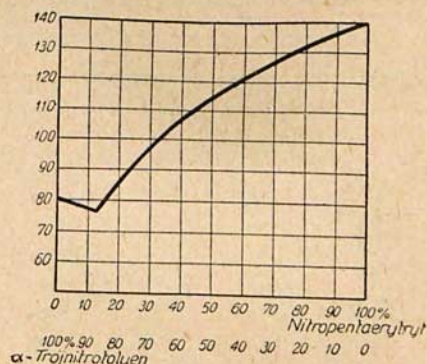
## IV. UKŁADY ZŁOŻONE Z SAMYCH AZOTANÓW.

Wszystkie trzy zbadane układy wykazują obecność zwykłych eutektyk bez stałych roztworów.

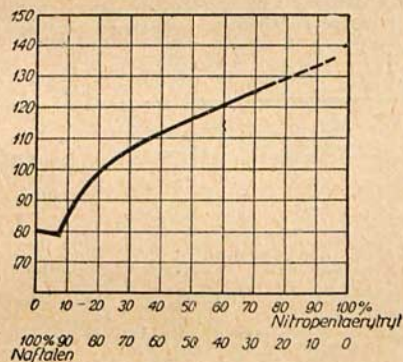
1. *Nitroerytryt — Nitromannit* (Tabl. XXIX, rys. 30), daje eutektykę, zawierającą 18,5% nitromannitu, o P. K. 57,6°.



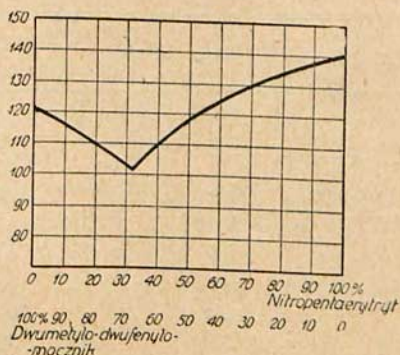
Rys. 25.



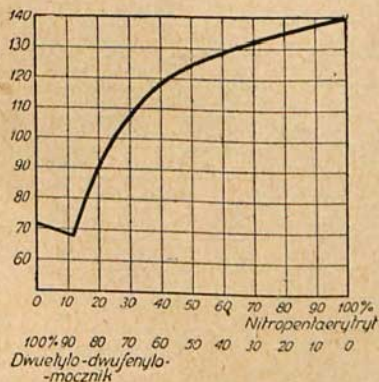
Rys. 26.



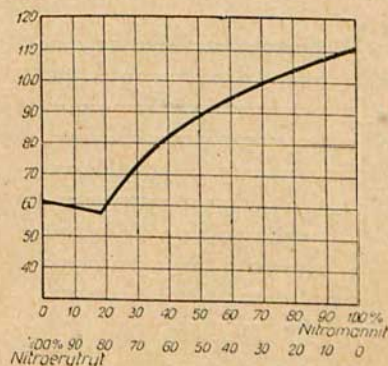
Rys. 27.



Rys. 28.



Rys. 29.



Rys. 30.

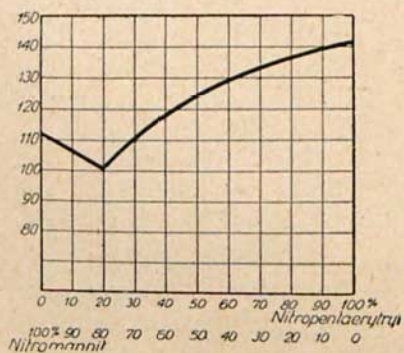
T a b l i c a XXIX.

| Nr. | % Nitroerytrytu | % Nitromannitu | P. K. | K. E. |
|-----|-----------------|----------------|-------|-------|
| 1   | 100             | 0              | 60,5  | —     |
| 2   | 90              | 10             | 59,4  | 57,2  |
| 3   | 81,5            | 18,5           | —     | 57,6  |
| 4   | 80              | 20             | 59,2  | 57,4  |
| 5   | 70              | 30             | 72,3  | 57,4  |
| 6   | 60              | 40             | 82,4  | 57,3  |
| 7   | 40              | 60             | 95,1  | 56,6  |
| 8   | 20              | 80             | 104,8 | 55,8  |
| 9   | 10              | 90             | 107,8 | 56,0  |
| 10  | 0               | 100            | 112,0 | —     |

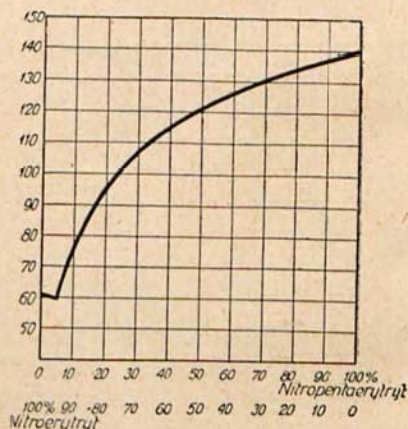
2. Nitromannit — Nitropentaerytryt (Tabl. XXX, rys. 31).  
Eutektyka o zawartości 20% nitropentaerytrytu i P. K. 101,3°.

T a b l i c a XXX.

| Nr. | % Nitromannitu | % Nitropentaerytrytu | P. K. | K. E.  | P. T. |
|-----|----------------|----------------------|-------|--------|-------|
| 1   | 100            | 0                    | 112,0 | —      | —     |
| 2   | 90             | 10                   | 106,5 | 99,8   | 101,0 |
| 3   | 80             | 20                   | —     | 101,3  | —     |
| 4   | 70             | 30                   | 111,0 | 100,7  | —     |
| 5   | 60             | 40                   | 118,0 | 100,3  | —     |
| 6   | 50             | 50                   | 123,4 | 100,2  | —     |
| 7   | 40             | 60                   | 128,6 | 98,4   | —     |
| 8   | 30             | 70                   | 132,7 | (90,7) | 101,0 |
| 9   | 20             | 80                   | 134,9 | (87,2) | 101,0 |
| 10  | 10             | 90                   | —     | —      | 101,0 |
| 11  | 0              | 100                  | 140,5 | —      | —     |



Rys. 31.



Rys. 32.

3. *Nitroerytryt — Nitropentaerytryt* (Tabl. XXXI, rys. 32).  
tworzy eutektykę o zawartości nitropentaerytrytu około 5% i P. K. 59,5°.

T a b l i c a XXXI.

| Nr. | % Nitroerytrytu | % Nitropentaerytrytu | P. K. | K. E. |
|-----|-----------------|----------------------|-------|-------|
| 1   | 100             | 0                    | 60,5  | —     |
| 2   | 95              | 5                    | 59,9  | 59,5  |
| 3   | 90              | 10                   | 77,5  | 59,5  |
| 4   | 80              | 20                   | 96,3  | 59,5  |
| 5   | 70              | 30                   | 107,9 | 59,5  |
| 6   | 60              | 40                   | 115,7 | 59,3  |
| 7   | 40              | 60                   | 126,5 | 58,5  |
| 8   | 20              | 80                   | 134,9 | 52,0  |
| 9   | 0               | 100                  | 140,5 | —     |

#### UWAGI OGÓLNE NAD REZULTATAMI BADAŃ.

Opisane doświadczenia dają możność poczynienia pewnych obserwacji, dotyczących własności zbadanych azotanów organicznych.

*Zdolność tworzenia połączeń cząsteczkowych z substancjami zbadanymi* występuje tylko u *sześcioazotanu mannitu*, który też daje połączenia z szeregiem jednonitropochodnych benzenu, zawierających w pozycji *para* grupę  $\text{CH}_3$ ,  $\text{OCH}_3$  lub  $\text{OC}_2\text{H}_5$  oraz z  $\alpha$ -nitronaftalenem. Z *o*-chlorobenzenem połączenia jednak nie daje<sup>1)</sup>, jak również z żadnym ze zbadanych dwu- i trójnitrowych pochodnych oraz naftalenem i czteropodstawionymi pochodnymi mocznika.

*Czteroazotan pentaerytrytu* nie wykazuje powinowactwa z żadną ze zbadanych substancji. *Czteroazotan erytrytu*, zbadany bardziej pobieżnie, zdaje się zbliżać pod tym względem do czteroazotanu pentaerytrytu. W układach dwuskładnikowych, złożonych tylko z azotanów nie obserwujemy obecności połączeń cząsteczkowych.

*Stale roztwory* nie występują, zdaje się, w żadnym ze zbadanych układów: nie powstają więc ani w układach złożonych z dwóch azotanów, ani w układach złożonych z azotanu i innej substancji.

Na podstawie porównania uzyskanych liczb można wyciągnąć wnioski o rozpuszczalności azotanów w poszczególnych badanych substancjach. Z zestawienia wynika, że *czteroazotan pentaerytrytu* jest ze wszystkich trzech badanych azotanów najmniej rozpuszczalny. *Sześcioazotan mannitu* jest nieco lepiej rozpuszczalny w jednonitrowych pochodnych, znacznie lepiej

<sup>1)</sup> Jak wiadomo *para* połączenia mają większą zdolność tworzenia połączeń cząsteczkowych niż *meta* a szczególnie *orto* — R. K r e m a n n, Die Restfeldtheorie d. Valenz, str. 62, Stuttgart (1923).

w dwunitrowych pochodnych oraz naftalenie i czteropodstawionych pochodnych mocznika. *Czteroazotan erytrytu* zdradza jeszcze większą rozpuszczalność, zbadaną jednak tylko w przypadku *p*-nitrotolueny i *m*-dwunitrobenzenu jako rozpuszczalników.

Korzystam ze sposobności aby wyrazić podziękowanie p. Prof. W. Świętosławskiemu, p. Prof. J. S. Turskiemu i p. Prof. J. Zawadzkiemu za stałe interesowanie się niniejszą pracą; p. Płk. M. Maciejowskiemu i p. Płk. inż. S. Witkowskiemu za udzielenie subsydjum na jej wydrukowanie.

### Streszczenie.

Stosując analizę termiczną, a mianowicie: oznaczenie krzywych stygnięcia stopionych mieszanin dwu substancyj oraz, jako doświadczenie pomocnicze, oznaczenie początku ich topnienia, autor zbadał układy dwuskładnikowe, zawierające azotany organiczne: sześćcioazotan mannitu (t. zw. nitromannit), czteroazotan erytrytu (t. zw. nitroerytryt) i czteroazotan pentaerytrytu (t. zw. nitropentaerytryt, pentryt).

Zbadano tą drogą mieszaniny następujące. I-Sześćcioazotan mannitu z *p*-nitrotoluenem, *p*-nitroanizolem, *p*-nitrofenetolem, *o*-chloronitrobenzenem,  $\alpha$ -nitronaftalenem, *m*-dwunitrobenzenem, 1,3,5-dwunitroanizolem, 1,2,4-chlorodwunitrobenzenem, *s*-trójnitrobenzenem,  $\alpha$ -trójnitrotoluenem, naftalenem, dwumetylo-dwufenylo- oraz dwuetylo-dwufenylo-mocznikiem. II-Czteroazotan erytrytu z *p*-nitrotoluenem i *m*-dwunitrobenzenem. III-Czteroazotan pentaerytrytu z *p*-nitrotoluenem, *p*-nitroanizolem,  $\alpha$ -nitronaftalenem, *m*-dwunitrobenzenem, 1,3,5-dwunitroanizolem, 1,2,4-chlorodwunitrobenzenem, *s*-trójnitrobenzenem,  $\alpha$ -trójnitrotoluenem, naftalenem, dwumetylo-dwufenylo i dwuetylo-dwufenylo-mocznikiem. IV-Sześćcioazotan mannitu z czteroazotanem erytrytu i czteroazotanem pentaerytrytu, czteroazotan pentaerytrytu z czteroazotanem erytrytu.

Doświadczenia te doprowadziły do spostrzeżeń następujących: 1) Jedynie sześćcioazotan mannitu daje połączenia cząsteczkowe z niektórymi z pośród badanych substancyj, a mianowicie *p*-nitrotoluenem, *p*-nitroanizolem, *p*-nitrofenetolem oraz  $\alpha$ -nitronaftalenem. Krzywe krzepnięcia mieszanin nie wykazują przytem maksimum, lecz tylko punkt załamania, co świadczy o tworzeniu się połączenia, topiącego się niejednorodnie. Przypuszczalny skład połączeń cząsteczkowych, określony przez ekstrapolację, jest następujący: 1 nitromannit . 2 *p*-nitrotoluen, 1 nitromannit . 2 *p*-nitroanizol, 1 nitromannit . 2 *p*-nitrofenetol, 1 nitromannit . 1  $\alpha$ -nitronaftalen. 2) Wszystkie pozostałe układy zawierające nitromannit, oraz

wszystkie zbadane układy zawierające nitroerytryt i nitropentaerytryt wykazują obecność zwykłej eutektyki. 3) W żadnym z badanych układów nie dostrzeżono powstawania roztworów stałych. 4) Spostrzeżono, że rozpuszczalność nitromannitu w badanych nitrozwiązkach, szczególnie zaś w dwu- i trójnitrowych pochodnych oraz naftalenie i czteropodstawionych pochodnych mocznika, jest większa niż rozpuszczalność nitropentaerytrytu w tychże substancjach. Rozpuszczalność nitroerytrytu w kilku zbadanych substancjach przewyższa znów rozpuszczalność nitromannitu. 5) Zauważono, że nitromannit i nitropentaerytryt oddziałują na naftalen i czteropodstawione pochodne mocznika przy stapianiu z temi substancjami w temperaturze powyżej 90° wzgl. 120° z utworzeniem produktów, zawierających grupę nitrową lub ewent. nitrozową.

Zakład Technologji Materiałów Wybuchowych  
Politechniki Warszawskiej.

### R é s u m é .

En appliquant la méthode d'analyse thermique qui consiste: 1° en une détermination des courbes de refroidissement de mélanges fondus composés de deux substituants et 2° en une détermination supplémentaire de quelques points du commencement de la fusion, l'auteur a étudié des mélanges qui contenaient les nitrates organiques suivants: l'hexanitate de mannite (nitromannite), le tétranitate d'érythrite (nitroérythrite), le tétranitate de pentaérythrite (nitropentaérythrite).

Au moyen de cette méthode on a examiné les mélanges suivants: I. l'hexanitate de mannite avec du *p*-nitrotoluène, du *p*-nitroanizol, du *p*-nitrophénétol, du *o*-chloronitrobenzène, du  $\alpha$ -nitronaphtalène, du *m*-dinitrobenzène, du 1,3,5-dinitroanizol, du 1,2,4-chlorodinitrobenzène, du *s*-trinitrobenzène, du  $\alpha$ -trinitrotoluène, du naphtalène, de la diméthyl-diphényl-urée, de la diéthyl-diphényl-urée; II. le tétranitate d'érythrite avec du *p*-nitrotoluène, du *m*-dinitrobenzène; III. le tétranitate de pentaérythrite avec du *p*-nitrotoluène, du *p*-nitroanizol, du  $\alpha$ -nitronaphtalène, du *m*-dinitrobenzène, du 1,3,5-dinitroanizol, du 1,2,4-chlorodinitrobenzène, du *s*-trinitrobenzène, du  $\alpha$ -trinitrotoluène, du naphtalène, de la diméthyl-diphényl-urée, de la diéthyl-diphényl-urée; IV. l'hexanitate de mannite avec du tétranitate d'érythrite, du tétranitate de pentaérythrite, du tétranitate de pentaérythrite avec du tétranitate d'érythrite.

Ces expériences ont permis de faire les observations suivantes: 1) Il n'y a que le nitrate de mannite qui seul parmi les nitrates examinés forme avec quelques substances des composés moléculaires d'addi-

tion, notamment: avec du *p*-nitrotoluène, du *p*-nitroanizol, du *p*-nitrophénétol, du  $\alpha$ -nitronaphtalène. Les courbes formées par les points de solidification de ces mélanges ne présentent cependant pas de maximum; elles passent pourtant par un point de transition.

La composition probable (déterminée par une extrapolation) de ces produits d'addition est la suivante: 1 nitromannite. 2 *p*-nitrotoluène; 1 nitromannite. 2 *p*-nitroanizol; 1 nitromannite. 2 *p*-nitrophénétol; 1 nitromannite. 1  $\alpha$ -nitronaphtalène. 2) Tous les autres systèmes étudiés qui contiennent de la nitromannite, ainsi que tous les systèmes étudiés qui contiennent de la nitroérythrite et de la nitropentaérythrite accusent l'existence d'eutectiques simples. 3) Dans aucun des systèmes qu'on a examinés on n'aperçoit de solutions solides. 4) On a trouvé que dans les nitrocomposés examinés, et surtout dans les di- et les trinitrocomposés, ainsi que dans le naphtalène et dans les urées tétrasubstituées (centralites) la solubilité de la nitromannite est plus grande que la solubilité de la nitropentaérythrite dans lesdites substances. La solubilité de la nitroérythrite est, dans les cas étudiés, encore plus grande que celle de la nitromannite. 5) On a trouvé que la nitromannite et la nitropentaérythrite exercent une influence notable sur le naphtalène et les centralites (I-re et II-me), lorsque ces mélanges sont chauffés à une température supérieure à 90° ou 120°. On a remarqué ainsi des réactions secondaires, surtout la réaction de la nitration (ou peut être de la nitro-zation) du naphtalène et des centralites.

Laboratoire des Explosifs de l'Ecole  
Polytechnique de Varsovie.

---