

TADEUSZ URBAŃSKI.

Analiza termiczna mieszanin dwuskładnikowych, zawierających azotany organiczne.

Analyse thermique des systèmes contenant quelques nitrates organiques.

(Otrzymano 30.V. 34).

W pracy poprzedniej ¹⁾ autor zbadał szereg układów zawierających nitromannit (azotan mannitu), nitroerytryt (azotan erytrytu) i nitropentaerytryt (azotan pentaerytrytu).

W dalszym ciągu swych badań autor oznaczył krzywe krzepnięcia całego szeregu mieszanin, zawierających te same azotany organiczne. Zestawienie uzyskanych wyników stanowi treść pracy niniejszej.

I. UKŁADY Z NITROMANNITEM.

W pracy poprzedniej autor wykazał, że nitromannit może tworzyć połączenia cząsteczkowe, topiące się niejednorodnie, z substancjami takimi jak *p*-nitrotoluen, *p*-nitroanizol, *p*-nitrofenetol. W badaniach niniejszych chodziło o wyjaśnienie, czy nitromannit daje połączenie z substancjami takimi jak *p*-nitrofenol i *p*-nitrochlorobenzen, które różnią się od obu poprzednio zbadanych substancyj tem, że zamiast grupy metylowej lub metoksy- czy etoksylowej zawierają grupę hydroksylową lub chlorową.

Podobnie chodziło o wyjaśnienie, czy eter dwumetylowy hydrochinonu, różniący się od *p*-nitroanizolu tem, że zamiast grupy nitrowej występuje w nim druga grupa metoksylowa, posiada zdolność tworzenia połączenia z nitromannitem.

W dalszym ciągu pracy zbadano układy nitromannitu z szeregiem mononitrozwiązków aromatycznych, zawierających jeszcze jedną grupę, umieszczoną w pozycji *meta* lub *para* do grupy nitrowej. Wreszcie zbadano układ nitromannitu z dwunitrotoluenem.

¹⁾ T. Urbański, Roczniki Chem. 13, 399 (1933).

14 ¹⁾. *p*-Nitrofenol — Nitromannit

T a b l i c a 1.

Nr.	% <i>p</i> -nitrofenolu	% nitromannitu	<i>P.K.</i> ²⁾	<i>K.E.</i> ²⁾
1	100	0	114,7	—
2	90	10	110,6	(76,9) ²⁾
3	80	20	108,8	90,0
4	70	30	106,1	93,4
5	60	40	103,3	94,1
6	50	50	100,5	95,6
7	40	60	95,8	95,6
8	30	70	98,0	95,6
9	20	80	101,9	91,2
10	10	90	105,6	(87,0)
11	0	100	112,0	—

Tworzy się zwykła eutektyka przy zawartości ok. 62% nitromannitu;
i *P.K.* — 95,6°.

15. *p*-Nitrochlorobenzen — Nitromannit

T a b l i c a 2.

Nr.	% nitro- chlorobenzenu	% nitromannitu	<i>P.K.</i>	<i>K.E.</i>
1	100	0	82,8	—
2	90	10	80,1	(60,3)
3	80	20	76,7	64,9
4	70	30	73,6	65,4
5	65	35	69,5	65,6
6	57	43	65,5	65,6
7	55	45	66,8	65,6
8	50	50	72,0	65,5
9	45	55	76,6	65,2
10	40	60	78,8	63,5
11	30	70	87,9	62,8
12	20	80	94,6	61,2
13	10	90	103,2	59,6
14	0	100	112,0	—

Eutektyka o zawartości 43% nitromannitu i *P. K.* — 65,6°.

¹⁾ Numeracja stanowi dalszy ciąg numeracji pierwszej części pracy — Roczniki Chem. I c.

²⁾ Znaczenie skrótów i liczb w nawiasach — jak w pracy poprzedniej: Roczniki Chem. I. c. str. 407.

16. *Eter dwumetylowy hydrochinonu—Nitromannit.*

T a b l i c a 3.

Nr.	% eteru dwumetylo- wego hydrochinonu	% nitromannitu	P.K.	K.E.
1	100	0	55,0	—
2	90	10	—	53,5
3	80	20	61,4	53,0
4	70	30	69,2	53,0
5	60	40	76,6	53,0
6	50	50	83,7	52,9
7	40	60	88,7	52,8
8	30	70	94,0	51,5
9	20	80	99,0	52,4
10	10	90	104,9	(42,7)
11	0	100	112,0	—

Eutektyka o zawartości 10% nitromannitu; P. K. 53,5°.

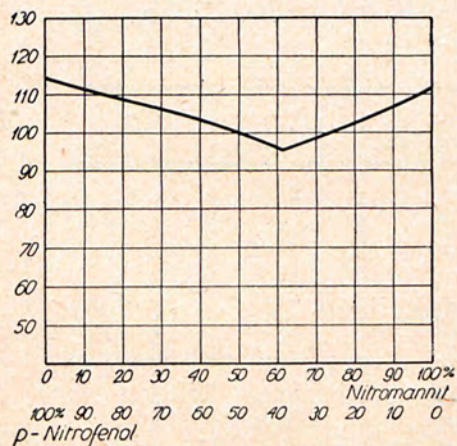
17. *p-Nitrobenzoesan etylu — Nitromannit.*

T a b l i c a 4.

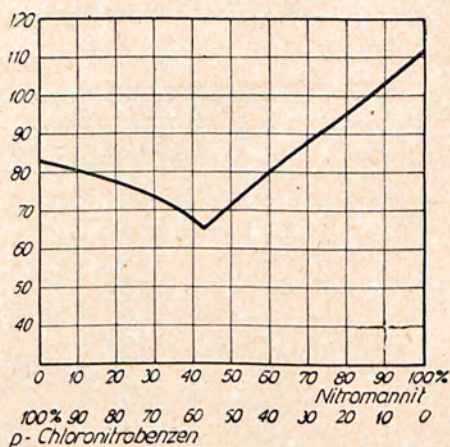
Nr.	% <i>p</i> -nitrobenzoesanu etylu	% nitromannitu	P.K.	K.E.
1	100	0	56,8	—
2	90	10	54,4	46,2
3	80	20	50,7	47,7
4	72	28	48,9	47,8
5	71	29	49,4	47,8
6	70	30	50,3	47,7
7	65	35	52,9	47,5
8	60	40	58,6	47,2
9	58	42	59,2	47,0
10	55	45	62,1	57,5—46,7
11	50	50	70,2	57,5—46,7
12	40	60	81,5	55,1—47,6
13	30	70	90,5	53,8—48,0 ¹⁾
14	20	80	100,8	53,3—46,7
15	10	90	106,6	
16	0	100	112,0	—

Dostrzegamy tu obecność połączenia topiącego się niejednorodnie, podobnie do połączenia, jakie tworzy nitromannit z *p*-nitrotoluenem, *p*-nitroanizolem, *p*-nitrofenetolem i α -nitronaftalenem.

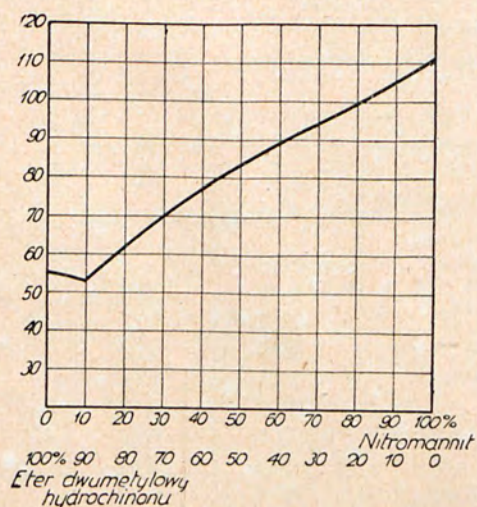
¹⁾ Wysoka liczba spowodowana prawdopodobnie wydzieleniem się pewnej ilości trudnotopliwego kwasu *p*-nitrobenzoesowego wskutek hydrolizy przy ogrzaniu do 100°.



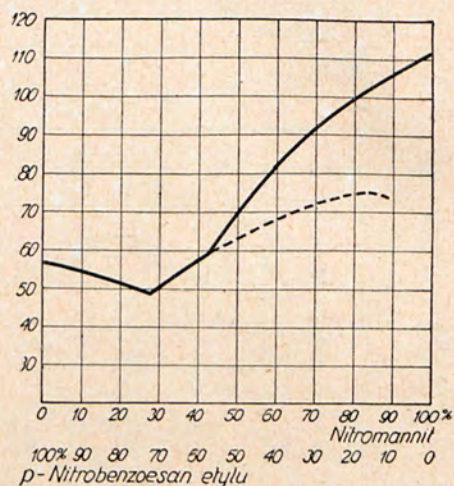
Rys. 1.



Rys. 2.



Rys. 3.



Rys. 4.

Skład połączenia, określony drogą oznaczenia czasu trwania krzepnięcia połączenia oraz eutektyki utworzonej z tego połączenia i nitrobenzoesu (podobnie jak to zrobiono w przypadku układu nitromannitu z α -nitronaftalenem¹⁾) odpowiadać się zdaje połączeniu 1 cząsteczki *p*-nitrobenzoesu etylu z 2-ma cząsteczkami nitromannitu, co wyraża się składem w procentach wagowych: 83% nitromannitu i 17% nitrobenzoesu. Eutektyka utworzona z tego połączenia i *p*-nitrobenzoesu zawiera ok. 27% nitromannitu i ma *P. K.* 47,8°.

¹⁾ T. Urbański, Roczniki Chem. 13, 399 (1933).

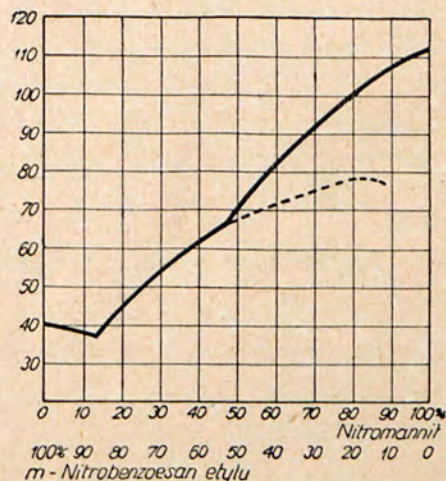
18. *m*-Nitrobenzoesan etylu — Nitromannit.

T a b l i c a 5.

Nr.	% <i>m</i> -nitrobenzo- esanu etylu	% nitromannitu	<i>P.K.</i>	<i>K.E.</i>
1	100	0	40,4	—
2	90	10	37,9	37,3
3	87	13	37,2	36,8
4	80	20	43,7	36,5
5	70	30	54,2	36,4
6	60	40	60,9	37,7 ¹⁾
7	55	45	64,4	63,3—38,7 ¹⁾
8	53	47	66,4	64,5—39,0 ¹⁾
9	50	50	69,0	64,2—37,5 ¹⁾
10	40	60	81,6	63,4—37,3 ¹⁾
11	30	70	90,9	62,3—46,4 ¹⁾
12	20	80	99,4	62,3—47,3 ¹⁾
13	10	90	107,6	—
14	0	100	112,0	—

Obydwie substancje dają układ podobny do poprzedniego. Krzywa od punktu przegięcia do punktu topnienia nitromannitu jest prawie identyczna do krzywej na tej samej przestrzeni w układzie *p*-nitrobenzoesan etylu — nitromannit. Można z tego wnioskować, że rozpuszczalność nitromannitu w stopionym połączeniu: nitromannit—nitrobenzoesan etylu jest prawie identyczna w przypadku zarówno *p*- jak i *m*-nitrobenzoesanu w granicach temperatur od 70 do 112°.

Fakt ten wzbudził podejrzenie, że przy stapianiu mieszaniny i ogrzewaniu jej do temperatury 100—110° może nastąpić izomeryzacja, polegająca na przejściu *m*-nitrobenzoesanu w *p*-izomer. Doświadczenie, polegające na tem, że *m*-nitrobenzoesan poddawano 3-godzinnemu ogrzewaniu w 100°, wykazało jednak bardzo nieznaczne tylko (rzędu 0,2°) obniżenie *P. K.* substancji z utworzeniem pewnej nieznacznej tylko ilości wolnego kwasu *m*-nitrobenzoesowego. Również ogrzewanie *p*-nitrobenzoesanu etylu miało podobny skutek.



Rys. 5.

¹⁾ Wysokie dane wywołane prawdopodobnie obecnością pewnej ilości wysoko-topliwego kwasu *m*-nitrobenzoesowego, wydzielającego się przy ogrzewaniu.

Na podstawie tego doświadczenia można było sądzić, że w badanych przypadkach podobna izomeryzacja nie zachodzi, lub też zachodzi tylko w stopniu niedostrzegalnym.

Połączenie *m*-nitrobenzoesanu etylu z nitromannitem odpowiada 1 cząsteczce na 2 cząsteczki.

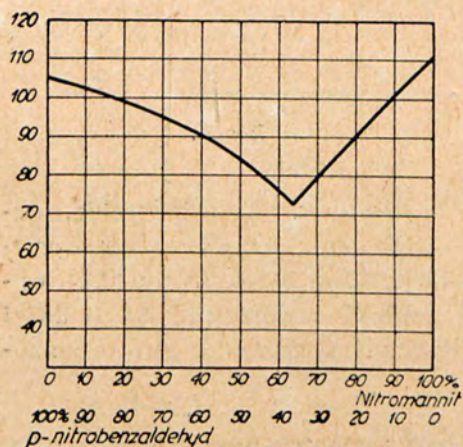
Eutektyka tego połączenia z nitrobenzoesanem odpowiada mieszanke o zawartości ok. 13% nitromannitu i *P.K.* 36,8°.

19. *p*-Nitrobenzaldehyd — Nitromannit.

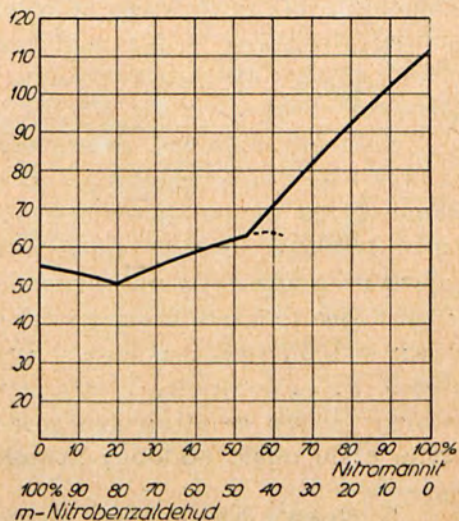
T a b l i c a 6.

Nr.	% wagowe <i>p</i> -nitrobenzaldehydu	% wagowe nitromannitu	<i>P.K.</i>	<i>K.E.</i>
1	100	0	104,6	—
2	90	10	102,7	(58,5)
3	80	20	98,8	(62,5)
4	70	30	95,5	66,7
5	60	40	90,4	71,4
6	50	50	84,4	72,8
7	40	60	76,0	72,8
8	30	70	79,9	72,0
9	20	80	90,3	68,7
10	10	90	100,5	(60,7)
11	0	100	112,0	—

Zwykła eutektyka o zawartości ok. 64% nitromannitu i *P.K.* 72,8°.



Rys. 6.



Rys. 7.

20. *m*-Nitrobenzaldehyd — Nitromannit.

T a b l i c a 7.

Nr.	% <i>m</i> -nitrobenzaldehydu	% nitromannitu	<i>P.K.</i>	<i>K.E.</i>
1	100	0	55,1	—
2	90	10	52,6	—
3	80	20	—	50,7
4	70	30	55,2	48,7
5	60	40	57,9	48,8
6	50	50	61,7	48,5
7	47	53	64,0	48,3
8	45	55	65,2	63,0
9	40	60	69,5	62,8
10	30	70	80,5	(58,7)
11	20	80	92,7	(58,6)
12	10	90	102,1	—
13	0	100	112,0	—

Układ podobny do znalezionej w przypadku mieszanin *p*-nitrotoluenu i in. wykazuje obecność połączenia, topiącego się niejednorodnie, mającego prawdopodobny skład: 2 cz. *m*-nitrobenzaldehydu na 1 cz. nitromannitu, co odpowiada zawartości 60% nitromannitu (wagowo).

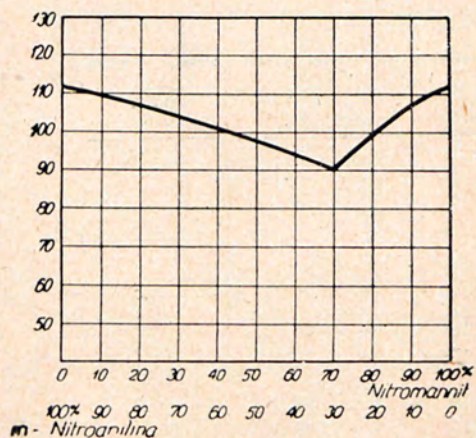
Eutektyka utworzona z *m*-nitrobenzaldehydu i nitromannitu zawiera 20% nitromannitu i posiada *P.K.* 50,7°.

21. *m*-Nitroanilina — Nitromannit.

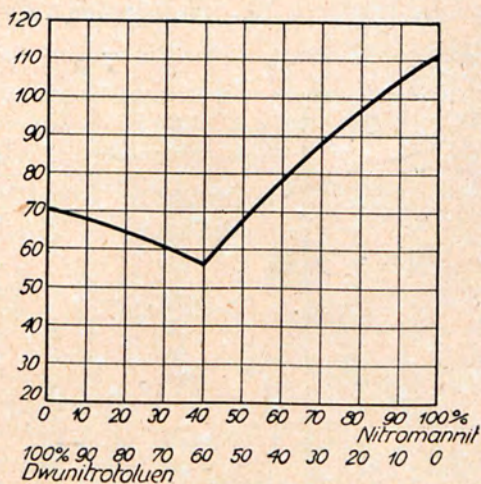
T a b l i c a 8.

Nr.	% <i>m</i> -nitroaniliny	% nitromannitu	<i>P.K.</i>	<i>K.E.</i>
1	100	0	111,8	—
2	90	10	109,3	(64,0)
3	80	20	107,6	78,0
4	70	30	104,0	84,2
5	60	40	101,2	84,2
6	50	50	97,6	86,8
7	40	60	93,0	89,5
8	30	70	90,7	90,0
9	25	75	93,8	89,1
10	20	80	97,3	87,1
11	10	90	107,6	(74,7)
12	0	100	112,0	—

Układ ze zwykłą eutektyką: ok. 70% nitromannitu, *P.K.* 90,0°.



Rys. 8.



Rys. 9.

22. 1,2,4-Dwunitrotoluen — Nitromannit.

T a b l i c a 9.

Nr.	% 1,2,4 dwunitrotoluenu	% nitromannitu	P.K.	K.E.
1	100	0	70,4	—
2	90	10	67,8	(46,8)
3	80	20	64,1	51,2
4	70	30	60,8	54,9
5	60	40	56,3	56,2
6	50	50	68,0	55,6
7	40	60	78,8	55,4
8	30	70	88,3	55,1
9	20	80	97,0	51,1
10	10	90	103,7	(49,0)
11	0	100	112,0	—

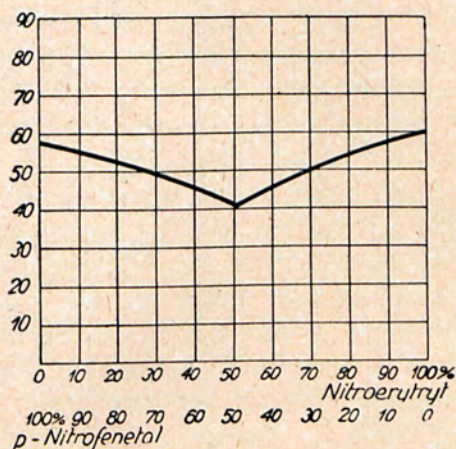
Eutektyka: 40% nitromannitu, P.K. 56,2°.

II. UKŁADY Z NITROERYTRYTEM.

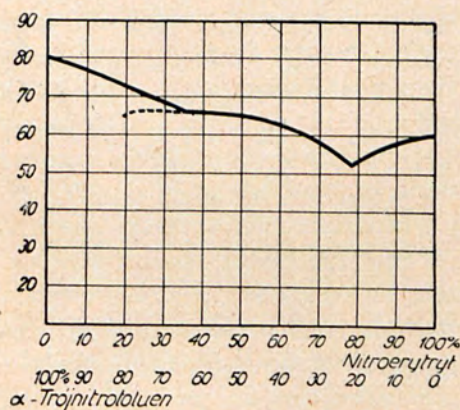
3. *p*-Nitrofenetol—Nitroerytryt.

T a b l i c a 10.

Nr.	% <i>p</i> -nitrofenetolu	% nitroerytrytu	P.K.	K.E.
1	100	0	57,8	—
2	90	10	55,8	37,5
3	80	20	52,7	39,3
4	60	40	46,0	41,1
5	50	50	—	41,1
6	40	60	45,8	40,5
7	20	80	54,3	39,9
8	10	90	56,2	—
9	0	100	60,4	—



Rys. 10.



Rys. 11.

Układ ze zwykłą eutektyką o zawartości 50% nitroerytrytu i *P.K.* 41,1°. Pod tym względem różni się nitroerytryt od nitromannitu.

4. *α*-Trójnitrotoluen—Nitroerytryt.

T a b l i c a 11.

Nr.	% <i>α</i> -trójnitrotolenu	% nitroerytrytu	<i>P.K.</i>	<i>K.E.</i>
1	100	0	80,5	—
2	90	10	76,7	(60,4)
3	80	20	73,4	64,5
4	70	30	68,2	65,1—(41,7)
5	67	33	67,2	65,5—(45,5)
6	65	35	66,3	65,5— 50,2
7	62	38	66,3	50,2
8	60	40	66,2	52,0
9	58	42	66,2	51,2
10	55	45	66,2	51,1
11	50	50	66,2	51,5
12	45	55	65,9	52,0
13	41	59	64,9	52,1
14	40	60	63,6	52,2
15	30	70	59,9	52,4
16	20	80	53,4	52,5
17	10	90	58,3	52,3
18	0	100	60,4	—

Badanie tego układu wykazuje tworzenie się połączenia cząsteczkowego. Brak wyraźnego maksimum punktów początku krzepnięcia, (*P.K.*) oznaczonych na wykresie (rys. 11) oraz wyraźna obecność na krzy-

wych stygnięcia trzech punktów, w tem dwóch punktów zatrzymania, występujących w przypadku mieszanin, zawierających 30—35% nitroerytrytu (Nr. Nr. 4—6), wykazuje, że i tutaj prawdopodobnie mamy do czynienia z połączeniem, topiącem się niejednorodnie, z wydzieleniem jednego ze składników (trójnitrotoluen). Pod względem zarysu krzywej punktów krzepnięcia, omawiany układ przypomina ogromnie zbadane poprzednio układy nitromannitu z *p*-nitrotoluenem, *p*-nitroanizolem i *p*-nitrofenetolem. Przy zawartości 30% nitroerytrytu (Nr. 4) występuje jeszcze eutektyka, składająca się z połączenia cząsteczkowego i nitroerytrytu; największy czas trwania krzepnięcia połączenia spostrzeżono w mieszkankach, zawierających 20 i 30% nitroerytrytu — maksimum leży prawdopodobnie między obu temi mieszkankami. Obserwacje powyższe skłaniają do przypuszczenia, że połączenie tworzy się z 1 cząsteczki nitroerytrytu i 4 cząsteczek trójnitrotoluen, co daje skład wagowy: 24,96% nitroerytrytu i 75,06% trójnitrotoluen. Eutektyka tego połączenia z trójnitrotoluenem zawiera około 81% nitroerytrytu i ma *P. K.* 52,4°.

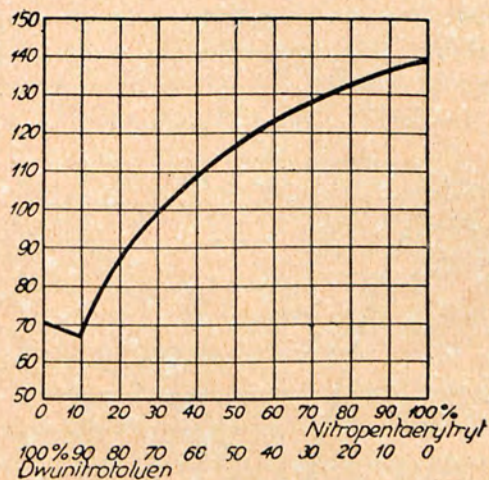
III. UKŁADY Z NITROPENTAERYTRYTEM.

12. 1,2,4-Dwunitrotoluen — Nitropentaerytryt.

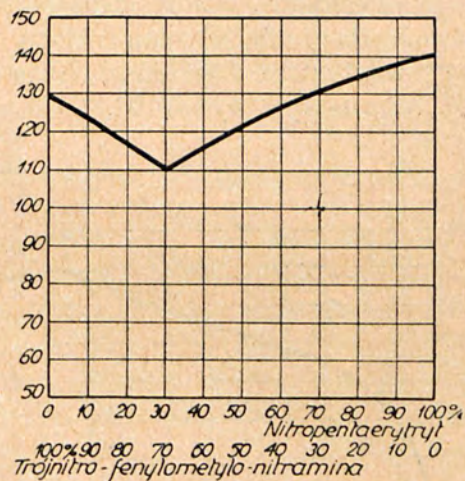
T a b l i c a 12.

Nr.	% 1,2,4-dwu-nitrotoluen	% nitro-pentaerytrytu	<i>P.K.</i>	<i>K.E.</i>
1	100	0	70,4	—
2	90	10	67,2	66,7
3	80	20	86,6	66,9
4	70	30	99,8	67,1
5	60	40	107,9	67,1
6	50	50	114,7	67,3
7	40	60	124,1	66,1
8	30	70	129,3	63,1
9	20	80	131,8	
10	10	90	135,8	
11	0	100	140,5	—

Układ ze zwykłą eutektyką o zawartości ok. 10% nitropentaerytrytu i *P. K.* 67,3°.



Rys. 12.



Rys. 13.

13. Trójnitrofenylometylonitroamina (Tetryl) — Nitropentaerytryt.

T a b l i c a 13.

Nr.	% trójnitrofenylo- metylonitroaminy	% nitro- pentaerytrytu	P.K.	K.E.
1	100	0	131,2	—
2	90	10	124,8	(100,4)
3	80	20	116,4	108,8
4	70	30	—	111,3
5	60	40	114,9	110,5
6	50	50	121,2	110,8
7	40	60	126,3	110,1
8	30	70	130,7	107,1
9	20	80	134,0	—
10	10	90	137,5	—
11	0	100	140,5	—

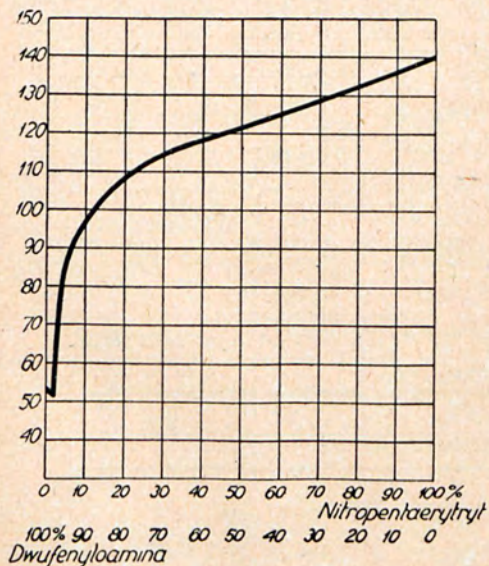
Zwykła eutektyka o zawartości 30% nitropentaerytrytu i P. K. 111,3°.

14. Dwufenyloamina — Nitropentaerytryt.

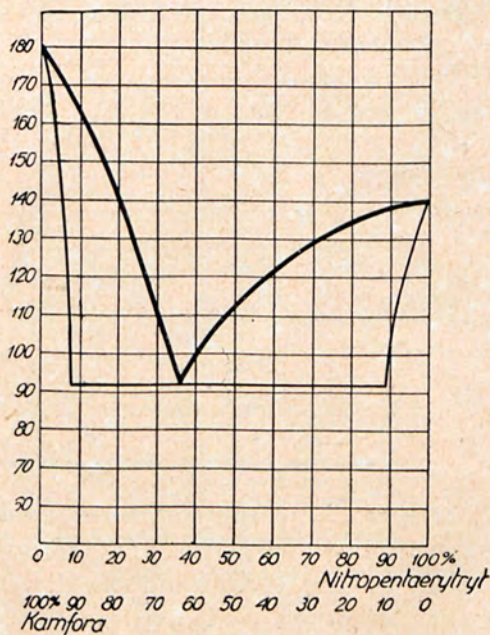
T a b l i c a 14.

Nr.	% dwufenyloaminy	% nitropenta- erytrytu	P.K.	K.E.
1	100	0	53,0	—
2	99	1	62,1	52,7
3	95	5	88,8	52,6
4	90	10	97,8	52,0
5	80	20	100,7	51,3
6	70	30	115,7	49,0
7	60	40	117,0	47,0
8	50	50	121,9	47,0
9	40	60	126,6	43,7
10	30	70	129,1	—
11	20	80	132,5	—
12	0	100	140,5	—

Wyjątkowo słaba rozpuszczalność nitropentaerytrytu w stopionej dwufenyloaminie w temperaturze poniżej 80° powoduje, że eutektyka leży w obszarze mieszanek zawierających poniżej 1% nitropentaerytrytu. *P. K.* eutektyki wynosi $52,7^{\circ}$.



Rys. 14.



Rys. 15.

15. Kamfora — Nitropentaerytryt.

T a b l i c a 15.

Nr.	% kamfora	% nitropentaery- trytu	<i>P.K.</i>	<i>K.E.</i>	<i>P.T.</i>
1	100	0	179,5	—	
2	94,1	5,9			114,0
3	91	9	160,6	—	91,0
4	80	20	140,8	(85,9)	
5	70	30	109,8	90,6	
6	65	35	94,3	91,0	
7	60	40	100,2	91,4	
8	50	50	112,8	90,9	
9	40	60	120,5	90,5	
10	30	70	127,9	—	
11	20	80	134,3	—	
12	10	90	138,2	—	90,0
13	5,9	94,1			120,0
14	0		140,5	—	

Obserwujemy w układzie tym charakterystyczne dla wielu mieszanek z kamforą znaczne obniżenie początku krzepnięcia kamfory przez dodanie niewielkiej nawet ilości drugiego składnika układu. Wskutek tego też *P. K.* eutektyki leży względnie nisko — $91,4^{\circ}$ przy zawartości nitropentaerytrytu około 36%.

Wysoce jednolita postać spokojnie krzepnącego stopu, zawierającego bardzo małe ilości kamfory (poniżej 10%), obserwowana bądź w większej masie, bądź też pod mikroskopem, jak również brak występowania eutektyki w omawianych mieszkankach pozwolił na wyrażenie przypuszczenia, że mamy tu do czynienia z powstawaniem, stałych roztworów w myśl układu *V. Roozebooma*.

Rzeczywiście, pomocnicze oznaczenie początku topnienia w kapilarach (*P. T.*) potwierdziło to przypuszczenie. Obecność stałych roztworów wyrażono na wykresie zwykłym sposobem.

Ogólne uwagi nad rezultatami badań.

Opisane doświadczenia pozwalają, razem z doświadczeniami I-szej części badań¹⁾ na wyprowadzenie pewnego rodzaju uogólnień, co do zdolności pewnych azotanów organicznych do tworzenia połączeń cząsteczkowych. Całość obu seryj doświadczeń umożliwia więc stwierdzenie, że nitromannit posiada zdolność tworzenia połączeń cząsteczkowych z całym szeregiem dwupodstawionych pochodnych benzenu, zawierających jedną grupę NO_2 . Drugą grupą obecną w pierścieniu mogą być następujące grupy, znajdujące się w pozycji *para* do nitrowej: CH_3 , OCH_3 , OC_2H_5 , COOC_2H_5 ; w pozycji *meta*: COOC_2H_5 , CHO . Zbadane przypadki nie wyczerpują oczywiście wszystkich możliwych połączeń cząsteczkowych nitromannitu. Na podstawie dokonanych badań można było jednak stwierdzić, że obecność pewnych grup nie pozwala na powstawanie połączeń cząsteczkowych. Tak więc: podstawienie w *p*-nitroanizolu i *p*-nitrofenetolu grupy CH_3 lub C_2H_5 wodorem, czyli przejście od charakteru eterowego do alkoholowego (ściślej—fenolowego) nie pozwala na tworzenie połączenia. Zastąpienie grupy CH_3 , OCH_3 , OC_2H_5 i COOC_2H_5 w *para* pozycji chlorem również uniemożliwia tworzenie się połączenia cząsteczkowego.

W przypadku *meta* pochodnych benzenu zastąpienie grupy COOC_2H_5 lub CHO grupą NH_2 ma ten sam wpływ.

Jakkolwiek obserwacje te nie obejmują całokształtu zagadnienia, zdają się one wskazywać na pewną analogję, istniejącą między zdolnością substancyj do tworzenia połączeń cząsteczkowych z nitromannitem a żelatynizowania (bądź rozpuszczania) nitrocelulozy. Jak wiadomo, grupa COOC_2H_5 , grupa karbonylowa oraz ugrupowania eterowe (to ostatnie

¹⁾ T. Urbański, Roczniki Chem. I. c.

przy występowaniu jednoczesnem grupy ujemnej) charakteryzuje połączenia, które posiadają zdolność żelatynizowania nitrocelulozy. Obecność grup Cl, NH₂, w pewnych przypadkach OH, osłabia zdolności żelatynujące. Według najnowszych badań Hessa¹⁾ nitroceluloza daje połączenia cząsteczkowe z takim typowym rozpuszczalnikiem jak aceton i typowym żelatynizatorem jak kamfora. Nie jest więc wykluczona pewna analogja między zdolnością tworzenia połączeń przez azotan celulozy, zawierający elementarny łańcuch (bądź pierścień) obejmujący sześć atomów węgla, a azotan mannitu o łańcuchu również sześciowęglowym.

Nitroerytryt różni się wyraźnie od nitromannitu pod względem zdolności tworzenia połączeń: nie daje ich z *p*-nitrotoluenem ani *p*-nitrofenetolem, natomiast daje z trójnitrotoluenem. Tworzenie tego ostatniego połączenia odróżnia go zarazem od nitropentaerytrytu.

Dalsze doświadczenia nad powstawaniem połączeń cząsteczkowych w układach zawierających azotany organiczne są w toku.

Pod względem rozpuszczalności badanych azotanów w stopionych nitrozwiązkach, uwydatniła się trudniejsza rozpuszczalność nitropentaerytrytu w 1,2,4-dwunitrotoluenie w porównaniu z rozpuszczalnością nitromannitu.

Stałe roztwory zdają się występować tylko w układzie nitropentaerytrytu z kamforą.

Streszczenie.

W dalszym ciągu analizy termicznej mieszanin zawierających sześćazotan mannitu (nitromannit), czteroazotan pentaerytrytu (nitropentaeryt), zbadano układy następujące.

I — Sześćazotan mannitu z *p*-nitrofenolem, *p*-nitrochlorobenzenem, eterem dwumetylowym hydrochinonu, *p*-nitrobenzoesanem etylu, *m*-nitrobenzoesanem etylu, *p*-nitrobenzaldehydem, *m*-nitrobenzaldehydem, *m*-nitroaniliną, 1-2-4-dwunitrotoluenem.

II — Czteroazotan erytrytu z *p*-nitrofenetolem, α -trójnitrotoluenem.

III — Czteroazotan pentaerytrytu z 1,2,4-dwunitrotoluenem, trójnitrofenylometylonitroaminą, dwufenyloaminą, kamforą.

Doświadczenia te doprowadziły do spostrzeżeń następujących:

1) sześćazotan mannitu tworzy połączenia cząsteczkowe z niektórymi z pośród badanych substancyj, a mianowicie *p*- i *m*-nitrobenzoesanem etylu i *m*-nitrobenzaldehydem. Krzywe krzepnięcia nie wykazują maksimum, lecz tylko punkt załamania, świadczący o tworzeniu się połączenia topiącego się niejednorodnie. Przypuszczalny skład połączeń cząsteczkowych jest następujący:

¹⁾ C. Trogus, T. Tomonari i K. Hess, Z. physik. Chem. [B], 16, 351, 374 (1932).

- 2 nitromannit. 1 *p*-nitrobenzoesan etylu,
2 nitromannit. 1 *m*-nitrobenzoesan etylu,
1 nitromannit. 2 *m*-nitrobenzaldehyd.

2. Czteroazotan erytrytu tworzy połączenie cząsteczkowe z α -trój-nitrotoluenem, topiące się niejednorodnie, bez maksimum na krzywej punktów krzepnięcia lecz tylko z punktem załamania. Prawdopodobny skład połączenia odpowiada składowi:

1 nitroerytryt. 4 trójnitrotoluen.

3. Czteroazotan pentaerytrytu tworzy z kamforą układ zawierający zotwór stały i eutektykę (Układ V. Roozeboom a).

4. We wszystkich pozostałych przypadkach zaobserwowano istnienie zwykłej eutektyki bez połączeń i roztworu stałego.

5. Rozpuszczalność nitropentaerytrytu w stopionym dwunitrotoluenie jest słabsza niż nitromannitu.

Zakład Technologji Materiałów Wybuchowych
Politechniki Warszawskiej.

R é s u m é.

A la suite de la première partie d'essais sur l'analyse thermique des mélanges contenant "les nitrates organiques¹⁾: l'hexanitate de mannite (nitromannite), le tétranitate d'érythrite (nitroérythrite) et le tétranitate de pentaérythrite (nitropentaérythrite), l'auteur a examiné les mélanges suivants:

I — l'hexanitate de mannite avec du *p*-nitrophénol, du *p*-chloronitrobenzène, de l'éther diméthylque de hydroquinone, du *p*-nitrobenzoate d'éthyle, du *m*-nitrobenzoate d'éthyle, du *p*-nitrobenzaldehyde, du *m*-nitrobenzaldehyde, de la *m*-nitroaniline, du 1-2-4 dinitrotoluène.

II — le tétranitate d'érythrite avec du *p*-nitrophénétol, du α -trinitrotoluène.

III — le tétranitate de pentaérythrite avec du 1-2-4-dinitrotoluène, de la trinitro-phényl-méthyl-nitramine, de la diphenylamine, du camphre.

Ces expériences ont permis de faire les observations suivantes:

1. L'hexanitate de mannite forme des composés moléculaires d'addition avec les *p*- et *m*-nitrobenzoates d'éthyle et le *m*-nitrobenzaldehyde. 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 de ces produits d'addition est la suivante:

- 2 nitromannite. 1 *p*-nitrobenzoate d'éthyle,
2 nitromannite. 1 *m*-nitrobenzoate d'éthyle,
1 nitromannite. 2 *m*-nitrobenzaldehyde.

¹⁾ T. Urbański. Roczniki Chem. 13, 399 (1933).

2. Le tétranitrate d'érythrite forme un composé d'addition avec du α -trinitrotoluène. La courbe des points de solidification ne montre pas également de maximum — il n'existe qu'un point de transition.

La composition du produit d'addition correspond probablement au rapport suivant:

1 nitroérythrite: 4 α -trinitrotoluène.

3. Le tétranitrate de pentaérythrite semble donner avec du camphre des solutions solides d'après le V. type de Roozeboom.

4. Dans tous les autres systèmes on n'aperçoit que l'existence d'eutectiques simples.

5. La solubilité de la nitromannite dans le dinitrotoluène fondu est plus élevée que celle du tétranitrate de pentaérythrite.

Enfin l'auteur remarque que quelques substances qui possèdent la propriété de donner un composé d'addition avec du hexanitrate de mannite, ont également la faculté de gélatiser le nitrate de cellulose.

L'auteur exprime la supposition qu'il existe un certain rapport entre ces deux faits.

Warszawa. Laboratoire des Explosifs
de l'École Polytechnique.
