

Analiza termiczna mieszanin dwuskładnikowych, zawierających azotany organiczne III.

Analyse thermique des systèmes contenant quelques nitrates organiques III.

(Otrzymano 6.III.35).

W dalszym ciągu badań¹⁾ nad układami, zawierającymi nitromannit, nitroerytryt i nitropentaerytryt, oznaczyłem krzywe krzepnięcia kilku mieszanin. Opis tych badań stanowi treść pracy niniejszej.

I. UKŁADY Z NITROMANNITEM.

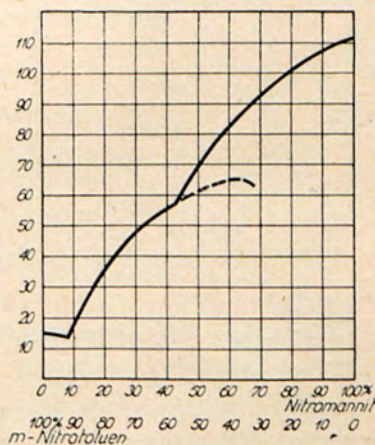
W pracach poprzednich znalazłem, że nitromannit tworzy połączenia cząsteczkowe z jednonitrowiązkami, zawierającymi pewne grupy w pozycji *para* lub *meta*. W szczególności dotyczyło to *p*-nitrotoluenu.

W pracy niniejszej zbadałem zachowanie się *m*-nitrotoluenu wobec nitromannitu. Pozatem zbadałem układ: kamfora — nitromannit.

23. *m*-Nitrotoluen—nitromannit *).

T a b l i c a 1.

Nr.	% wag. nitromannitu	p.k.	k. e.
1	—	15,0 ⁰	—
2	8,1	—	14,4
3	10	17,8	14,2
4	20,3	35,9	14,2
5	29,9	47,4	13,9
6	39,9	55,6	13,0
7	42,9	58,1	12,0
8	50	70,0	53,0—10,1
9	60	81,5	53,1
10	70	91,4	51,7
11	79,8	101,4	52,2
12	100	112,0	—



Rys. 1.

*) Numeracja stanowi dalszy ciąg numeracji układów, podanych w pracach poprzednich¹⁾.

Zbadany układ należy do tej samej kategorii, co opisane poprzednio układy, w których występuje połączenie cząsteczkowe z nitromannitem, np. układ *p*-nitrotoluen—nitromannit.

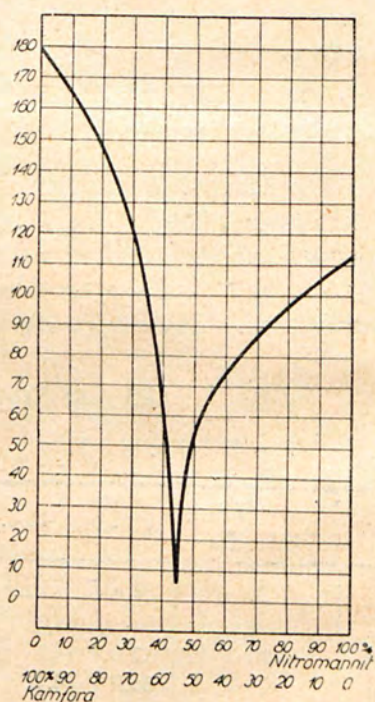
Podobnie jak we wspomnianym układzie tworzy się połączenie cząsteczkowe, topiące się niejednorodnie, utworzone z 1 cząsteczki nitromannitu i 2 cz. *m*-nitrotoluen, któremu odpowiada mieszanka o zawartości 62,2% nitromannitu.

Połączenie to daje z *m*-nitrotoluenem eutektykę o p. k. 14,4° i zawartości 8% nitromannitu.

24. Kamfora—nitromannit.

T a b l i c a 2.

Nr.	% nitromannitu	p. k.	k. e.
1	—	179,5	—
2	20	135°(rozkład)	—
3	30	118,5	—
4	35	98,8	3,4
5	40	63,9	4,5
6	45	—	5,8
7	50	56,2	4,6
8	60	75,6	4,2
9	65	80,5	4,0
10	70	87,0	3,1
11	80	97,5	—
12	90	106,7	—
13	100	112,0	—



Rys. 2.

Eutektyka: 45% nitromannitu, p. k. 5,8°.

W układzie tym uderza charakterystyczne dla wielu mieszanek z kamforą silne obniżenie punktu krzepnięcia, dające eutektykę, krzepnącą o przeszło 100° poniżej p. k. łatwiej topliwego składnika. Dla mieszanek o zawartości kamfory ponad 70% nie udało się oznaczyć temperatury krzepnięcia wskutek tego, że już podczas ogrzania do temperatury 130° zaczyna się silny rozkład mieszanek, zawierających nitromannit, z wydzielaniem tlenków azotu.

II. UKŁADY Z NITROERYTRYTEM.

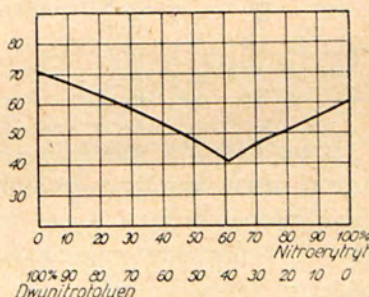
W pracy poprzedniej spostrzegłem, że nitroerytryt tworzy połączenie cząsteczkowe z trójnitrotoluenem.

Chcąc wyjaśnić, jakie ugrupowania, znajdujące się w trójnitrotoluenie, są przyczyną powstawania związku cząsteczkowego, zbadałem mieszanki nitroerytrytu z dwunitrotoluenem, trójnitrobenzenem i trójnitroanizolem.

5. 1,2,4-Dwunitrotoluen—nitroerytryt.

T a b l i c a 3.

Nr.	% nitroerytrytu	p. k.	k. e.
1	—	70,4	—
2	10	66,3	36,0
3	20	63,1	37,9
4	30	58,9	39,3
5	40	53,3	39,8
6	50	47,8	40,1
7	60	42,1	40,0
8	62	42,0	40,0
9	70	46,9	39,7
10	80	50,9	39,0
11	90	56,0	38,2
12	100	60,4	—



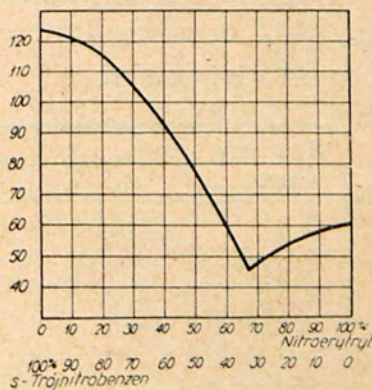
Rys. 3.

Eutektyka: 61% nitroerytrytu, p. k. 40,1°.

6. Sym.-trójnitrobenzen—nitroerytryt.

T a b l i c a 4.

Nr.	% nitroerytrytu	p. k.	k. e.
1	—	123,4	—
2	10	121,1	—
3	20	115,2	45,0
4	30	104,3	45,5
5	40	91,8	45,9
6	50	78,0	45,7
7	60	58,0	45,7
8	66	48,4	45,8
9	70	48,3	45,6
10	80	53,8	44,6
11	90	58,5	—
12	100	60,4	—



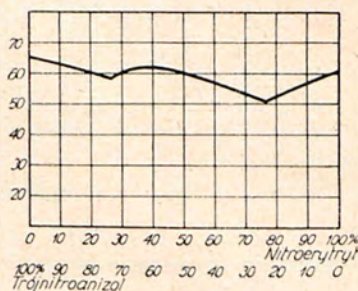
Rys. 4.

Eutektyka: 67% nitroerytrytu, p. k. 45,8°.

7. 1,2,4,6-Trójnitroanizol—nitroerytryt.

T a b l i c a 5.

Nr.	% nitroerytrytu	p. k.	k. e.
1	—	65,4	—
2	10	62,7	61,5
3	20	60,3	58,4
4	30	60,3	58,6
5	38,3	61,6	—
6	40	61,5	(39,7)
7	50	60,0	47,0
8	60	56,5	51,6
9	70	52,5	52,0
10	80	52,6	51,7
11	90	57,1	—
12	100	60,4	—



Rys. 5.

Z zestawienia wyników tutaj osiągniętych widać, że jedynie trójnitroanizol daje wyraźne połączenie cząsteczkowe, odpowiadające 1 cząsteczce nitroerytrytu i 2 cz. trójnitroanizolu (co wagowo daje 38,3% nitroerytrytu). Punkt krzepnięcia połączenia wynosi 61,6°. Tworzy ono dwie eutektyki: jedną z trójnitroanizolem przy ok. 16% nitroerytrytu, p. k. 58,6°; drugą z nitroerytrytem przy ok. 76% nitroerytrytu, p. k. 52,0°.

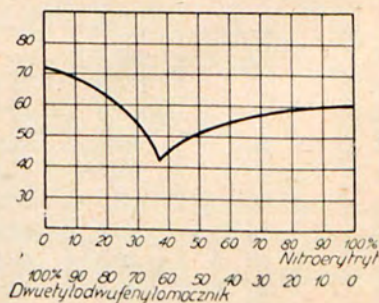
Ani dwunitrotoluen, ani trójnitrobenzen połączenia nie dają, co świadczy o tem, że zdolność do tworzenia połączeń posiadają te związki trójnitrowe, które mają jeszcze podstawioną w pierścieniu czwartą grupę taką, jak CH_3 , OCH_3 .

Dwunitrowe pochodne z trzecią grupą — CH_3 takiego połączenia również nie dają.

8. Dwuetylo-dwufenyloczynniki—nitroerytryt.

T a b l i c a 6.

Nr.	% nitroerytrytu	p. k.	k. e.
1	—	71,8	—
2	10	68,1	39,7
3	20	63,2	41,4
4	30	54,6	41,9
5	40	45,3	42,2
6	50	50,9	42,1
7	60	54,4	42,1
8	70	56,8	41,0
9	80	58,1	40,1
10	90	60,1	39,3
11	100	60,4	—



Rys. 6.

Eutektyka — 37% nitroerytrytu, p. k. 42,2°.

III. UKŁADY Z NITROPENTAERYTRYTEM.

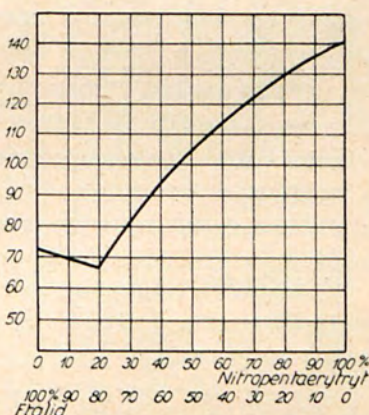
Zbadano tutaj kilka układów utworzonych z nitropentaerytrytu oraz substancji, mających zastosowanie do wyrobu prochu bezdymnego nitroglicerynowego, jak ftalid i fenylokarbaminian etylu. Poza tem zbadano układ: nitropentaerytryt—dwunitrodwumetylooksamid. — Ta substancja wybuchowa, znana w literaturze specjalnej od 1907 r.²⁾, była ostatnio zaproponowana przez Naouma³⁾ do wyrobu mieszanki topliwej, zawierającej nitropentaerytryt, jako główny składnik.

We wszystkich tych układach daje się zauważyć występowanie tylko zwykłej eutektyki.

16. *Ftalid—nitropentaerytryt.*

Tablica 7.

Nr.	% nitroerytrytu	p. k.	k. e.
1	—	71,9	—
2	10	69,8	—
3	20	66,9	65,9
4	30	81,6	65,7
5	40	94,1	65,7
6	50	104,9	65,7
7	60	113,6	65,7
8	70	121,8	64,7
9	80	129,9	61,9
10	90	136,3	—
11	100	140,5	—



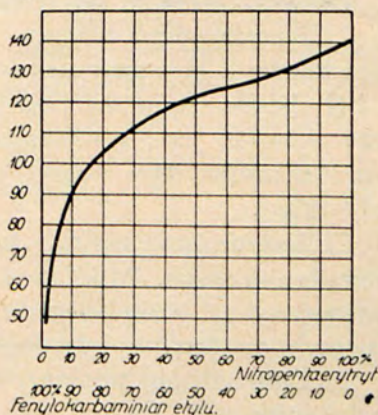
Rys. 7.

Eutektyka: ok. 20% nitropentaerytrytu, p. k. 65,9°.

17. *Fenylokarbaminian etylu—nitropentaerytryt.*

Tablica 8.

Nr.	% nitropentaerytrytu	p. k.	k. e.
1	0	49,0	—
2	1	—	48,6
3	10	90,9	48,6
4	20	103,4	48,5
5	30	110,5	48,3
6	40	116,9	48,0
7	50	122,2	47,6
8	60	124,3	46,2
9	70	127,6	44,3
10	80	130,6	44,3
11	100	140,5	—



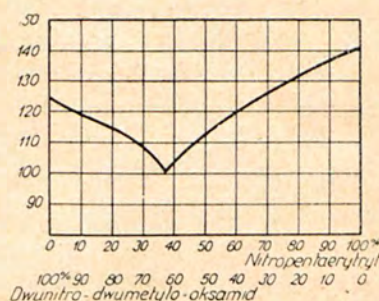
Rys. 8.

Eutektyka: 1% nitropentaerytrytu, p. k. 48,6°.

18. *Dwunitrodwumetylooksamid—nitropentaerytryt.*

T a b l i c a 9.

Nr.	% nitropentaerytrytu	p. k.	k. e.
1	—	124,5	—
2	10	118,2	(95,7)
3	20	113,9	(98,8)
4	30,1	109,3	100,2
5	40	104,0	100,3
6	50	112,5	100,1
7	60	120,7	100,1
8	70	124,9	99,1
9	80	130,6	92,8
10	90	136,3	90,5
11	100	140,5	—



Rys. 9.

Eutektyka: 38% nitropentaerytrytu, p. k. 100,3°.

S t r e s z c z e n i e.

W dalszym ciągu analizy termicznej mieszanin, zawierających sześćciaoazotan mannitu (nitromannit), czteroazotan pentaerytrytu (nitropentaerytryt) i czteroazotan erytrytu (nitroerytryt) zbadano układy następujące:

- I. Sześćciaoazotan mannitu z *m*-nitrotoluenem i kamforą.
- II. Czteroazotan erytrytu z 1,2,4-dwunitrotoluenem, *sym*-trójnitrobenzenem, 1,2,4,6-trójnitroanizolem, dwuetylo-dwufenyloczynnikiem.
- III. Czteroazotan pentaerytrytu z ftalidem, fenylokarbaminianem etylu i dwunitrodwumetylooksamidem.

Doświadczenia te doprowadziły do spostrzeżeń następujących:

1) Sześćciaoazotan mannitu daje topiące się niejednorodnie połączenie cząsteczkowe z *m*-nitrotoluenem, podobnie jak z *p*-nitrotoluenem (układ ten był zbadany w pracy poprzedniej). Przypuszczalny skład połączenia cząsteczkowego jest: 1 nitromannit.2 *m*-nitrotoluen. Z kamforą sześćciaoazotan mannitu daje eutektykę o bardzo niskim punkcie krzepnięcia (ok. + 6°).

2) Czteroazotan erytrytu tworzy połączenie cząsteczkowe, topiące się w temperaturze ok. 61,6° (z wyraźnym maksimum), posiadające skład: 1 nitroerytryt.2 trójnitroanizol. Z dwunitrotoluenem, trójnitrobenzenem i dwuetylo-dwufenyloczynnikiem daje zwykłą eutektykę.

3) Czteroazotan pentaerytrytu daje ze zbadanymi substancjami wyłącznie eutektyki.

R é s u m é.

Le travail présent constitue la suite des recherches de l'auteur dans le domaine de l'analyse thermique des mélanges contenant les nitrates organiques ¹⁾: l'hexanitrates de mannite (nitromannite), le tétranitrate d'érythrite (nitroérythrite) et le tétranitrate de pentaérythrite (nitropentaérythrite ¹⁾). Les mélanges suivants ont été examinés: l'hexanitrates de mannite avec le *m*-nitrotoluène (fig. 1) et le camphre (fig. 2); le tétranitrate d'érythrite avec le 1,2,4-dinitrotoluène (fig. 3), le *s*--trinitrobenzène (fig. 4), le 1,2,4,6-trinitroanisole (fig. 5) et la diéthyl-diphényl-urée (fig. 6); le tétranitrate de pentaérythrite avec le phtalide (fig. 7), le phénylcarbamate d'éthyl (fig. 8) et le dinitro-diméthylloxamide (fig. 9).

Ces expériences ont permis de faire les observations suivantes:

1. L'hexanitrates de mannite forme un produit d'addition moléculaire avec le *m*-nitrotoluène, dont la composition probable est la suivante: 1 nitromannite . 2 *m*-nitrotoluène. Avec le camphre ce nitrates donne un eutectique à température de fusion très basse (voisine de $+6,0^{\circ}$).

2. Le tétranitrate d'érythrite forme un composé d'addition avec le 1,2,4,6-trinitroanisole. La composition probable de ce produit d'addition correspond au rapport: 1 nitroérythrite . 2 trinitroanisole. Le point de fusion de ce nouveau composé est voisin de $61,6^{\circ}$.

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

Varsovie. Laboratoire des Explosifs
de l'Ecole Polytechnique.

P R Z Y P I S Y.

¹⁾ T. U r b a ń s k i, Roczniki Chem. 13, 399 (1933); 14, 925 (1934); ²⁾ Westphälisch Anhaltische Sprengstoff. A. G. DRP 203190 (1907); 291830 (1915); ³⁾ Dynamit A. G. vorm. A. Nobel. DRP 499403, 505852 (1930).
