

Dr. inż. URBĄSKI TADEUSZ.

ZASTOSOWANIE ANALIZY TERMICZ- NEJ W CHEMII MATERJAŁÓW WYBUCHOWYCH.

Wstęp.

Z chwilą, gdy zaczęto stosowanie kwasu pikrynowego do napełniania pocisków ¹⁾ przez nalewanie stopionej substancji, ujawniły się trudności spowodowane wysokim punktem topnienia kwasu pikrynowego. Konieczność użycia pary przegrzanej do topienia stanowiła już sama w sobie pewną komplikację, że wspomnę też o czynniku niebezpieczeństwa, związanym zawsze z długotrwałym ogrzewaniem materiału wybuchowego do wysokiej temperatury.

Niedogodność tę ma, według patentu fabryki *Griesheim* ²⁾, usunąć dodawanie do kwasu pikrynowego innych nitro związków aromatycznych, jak np. trójnitrotoluenu. Według brzmienia patentu, dodanie takich substancji w niewielkiej nawet ilości (5—10%) znakomicie ułatwia topienie, jednocześnie zaś nie obniża zbyt silnie wybuchowej kwasu pikrynowego.

Mieszanki łatwotopliwe, zawierające kwas pikrynowy jako główny składnik, są szczególnie szeroko stosowane we Francji ³⁾, a więc

¹⁾ E. Turpin. Franc. pat. 167512 (1885); Ang. pat. 15089 (1885); DRP 38734 (1886).

²⁾ Chemische Fabrik Griesheim. DRP 69897 (1892).

³⁾ Vennin, Burlot, Lécorché, Les poudres et explosifs, str. 457, Paris Liège (1932).

t. zw. „MDN”	składa się z 80% kwasu pikrynowego
	i 20% dwunitronaftalenu;
„MNN”	„ z 70% kwasu pikrynowego
	i 30% nitronaftalenu;
„MTTC”	„ z 55% kwasu pikrynowego,
	35% trójnitrotoluenu,
	i 10% trójnitrokrezołu;
„MDPC”	„ z 55% kwasu pikrynowego,
	35% dwunitrofenolu
	i 10% trójnitrokrezołu;
„Crésylite Nr. 2”	„ z trójnitrokrezołu i małej ilości kwasu
	pikrynowego, (topi się w 70—105°);
„Crésylite Nr. 2 60/40”	„ z 60% trójnitrokrezołu
	i 40% kwasu pikrynowego.

W Anglii próbowano stosowania mieszaniny kwasu pikrynowego z dwunitrobenzenem ¹⁾; w Stanach Zjednoczonych Ameryki Północnej były proponowane mieszanki kwasu pikrynowego z dwunitronaftalenem ²⁾ lub też nitronaftalenem ³⁾.

G i r a r d proponuje ⁴⁾ stosowanie szeregu mieszanek łatwotopliwych, które następnie miesza z chloranami (i ewent. nadchloranami), tworząc szereg materiałów wybuchowych.

Z pośród mieszanek podawanych przez autora przytoczę następujące, utworzone z równocząsteczkowych ilości:

azobenzenu z dwunitrobenzenem (p. t. mieszanki 40°), dwu- i trójnitrotoluenem (p. t. 34,5 i 51°), trójnitrorezorcyną (p. t. 64°), nitronaftalenem (p. t. 37°), kwasem pikrynowym (p. t. 61°), *p*-nitroaniliną (p. t. 66°);

Kwasu pikrynowego z trójnitrokrezołem (p. t. 70°), nitrofenolem (p. t. 30°), dwunitrobenzenem i -toluenem (p. t. 56° i 47°), *p*-nitroaniliną (p. t. 74°), nitro- i dwunitronaftalenem (p. t. 49° i 80°);

dwunitrobenzenu z *p*-toluidyną (p. t. 15°),

dwunitrotoluenu z dwunitrobenzenem (p. t. 40°) i nitronaftalenem (p. t. 28°).

Pozatem autor podaje po 9 mieszanek, utworzonych z różnych ilości:

¹⁾ Engineering. 73. 565 (1902).

²⁾ H. Maxim. U. S. Pat. 792716 (1905).

³⁾ H. Maxim. Według Journ. U. S. Artil. 38, 160 (1912).

⁴⁾ Ch. Girrard. Ang. pat. 6045 (1905); U. S. Pat. 895254 (1905).

dwunitrobenzenu i dwunitrotoluenu (p. t. od 40 do 64^o),
kwasu pikrynowego i trójnitrokrezołu (p. t. od 70 do 108^o).

K a s t podaje ⁸⁾) również szereg zbadanych przez siebie mieszanin łatwotopliwych: np. równocząsteczkową mieszaninę kwasu pikrynowego z trójnitrokrezołem (topi się w temp. 80—83^o),

mieszaninę 55 cz. trójnitrotoluenu

z 45 cz. dwunitrotoluenu (topi się w 42—44^o),

mieszaninę 10 cz. trójnitrotoluenu

z 90 cz. dwunitrotoluenu (zaczyna topić się w 39^o, całkowite stopienie w 65^o).

W 1912 r. Niemcy wprowadzają ⁹⁾) w użycie (do napełniania torped) mieszaninę 35 cz. trójnitrotoluenu z 65 cz. sześciinitrodwufenyloaminy (heksylu). Heksyl, w znikomej tylko części rozpuszczalny w stopionym trotylu, tworzy przy ogrzaniu do 80^o zawiesinę w stopionej substancji; masę półpłynną można nalewać do pocisków.

W czasie wojny 1914—18 r., odczuwając brak trotylu i kwasu pikrynowego, Niemcy, na propozycję K a s t a wprowadzili w użycie dwunitrobenzen z trójnitrotoluenem (t. zw. DiFp), pozatem szereg mieszanek o składzie:

{ 50% trójnitrotoluenu;
{ 50% siarczku sześciinitrodwufenylu;

{ 50% trójnitroanizolu i
{ 50% sześciinitrodwufenyloaminy;

{ 50% trójnitroanizolu i
{ 50% siarczku sześciinitrodwufenylu;

{ 65% trójnitrotoluenu i
{ 35% trójnitronaftalenu ¹⁰⁾).

Wszystkie te mieszanki były ładowane do skorup przez nalewanie stopionej, płynnej lub półpłynnej masy.

Włosi w czasie wojny 1914—18 r. stosowali następujące mieszaniny topliwe ¹¹⁾):

„M. A. T.” — 60% kwasu pikrynowego i 40% trójnitrotoluenu (początek topnienia w 55—56^o, zupełne stopienie — w 85^o),

⁸⁾ H. Kast. Spreng — u. Zündstoffe, str. 227, Braunschweig (1921).

⁹⁾ K. Muraour Mémorial d'Artillerie Française, 2, 801 (1923).

¹⁰⁾ K. Muraour. loc. cit.

¹¹⁾ M. Giua Lezioni di Esplosivi, str. 371-372, Torino (1932).

„M. B. T.” — 60% kwasu pikrynowego i 40% dwunitrofenolu.

Flürscheim¹²⁾ proponuje zastąpienie trotylu tańszą mieszką topliwą dwunitrobenzenu z czteronitroaniliną (w stosunku 2:1). Specjalnie do napełniania pocisków zaleca użycie mieszaniny 4 cz. trotylu z 1 cz. czteronitroaniliny (całkowite stopienie następuje według autora w 148°).

W nowszych czasach znajdujemy patent¹³⁾ oparty na obserwacji P. h. N a o ú m a, dokonanej w tym samym czasie i zupełnie niezależnie od niego przez autora pracy niniejszej, że czteroazotan pentaerytrytu (t. zw. pentryt) rozpuszcza się w stopionych nitrozwiązkach aromatycznych. Topliwa w niskiej względnie temperaturze mieszanina czteroazotanu pentaerytrytu z nitrozwiązkami — może być użyta do napełniania pocisków.

W dalszym ciągu znajdujemy patenty N a o ú m a i K. F. M e y e r a¹⁴⁾, według których czteroazotan pentaerytrytu miesza się, celem obniżenia temperatury topnienia, z nitroalkyloaminami lub nitroalkyloamidami. Do mieszanek tych można dodać szczawian dwumetylu lub kamforę, co jeszcze bardziej obniża punkt topnienia. Np. mieszanka, mająca skład:

- 65% czteroazotanu pentaerytrytu,
- 30% dwunitro-dwumetylooksamidu,
- 5% szczawianu metylu

jest ciekła już w temperaturze 92°.

N a o ú m podaje również inny patent¹⁵⁾, w którym obniża temperaturę topnienia dwuazotanu dwunitroetanoloooksamidu przez dodanie do tej substancji wybuchowej dwunitrodwualkylooksamidów oraz szczawianu metylu.

Otrzymuje autor w ten sposób mieszkę topiącą się w 72—73°, mającą skład:

- 85% dwuazotanu dwunitro- dwuetanoloooksamidu,
- 10% dwunitro-dwumetylooksamidu,
- 5% szczawianu dwumetylu.

Mieszanki topliwe złożone z azotanów jedno- lub dwuamin alifatycznych oraz azotanu amonu patentuje D y n a m i t A. G.¹⁶⁾.

¹²⁾ B. Flürscheim. Z. ges. Schiess - Sprengstoffw. 8, 185 (1913).

¹³⁾ Dynamit A. G. vorm. A. Nobel, DRP 500884 (1930).

¹⁴⁾ Dynamit A. G. vorm. A. Nobel. DRP 499403 i 505852 (1930).

Również: Akciova Tovarna Skoda, Plzen — Ang. pat. 718843 (1932).

¹⁵⁾ Dynamit A. C. vorm. A. Nobel, DRP 568000.

¹⁶⁾ Dynamit A. G. vorm. A. Nobel. Franc. pat. 742312.

Mieszanki takie mogą mieć nast. skład:

55% azotanu amonu i

45% azotanu etylenodwuaminy,

albo

60% azotanu amonu i

40% azotanu metyloaminy,

lub wreszcie:

55% azotanu amonu,

40% azotanu etylenodwuaminy,

5% azotanu metyloaminy.

W stosunku do nitrogliceryny, badania podobne, mające za zadanie taksamo obniżenie temperatury krzepnięcia nitrogliceryny, w celu utrzymania jej ciekłej konsystencji i utworzenia w ten sposób dynamitów niemarzących — były przedmiotem doświadczeń jeszcze dawniejszych.

Tak więc A. E. R u d b e r g ¹⁷⁾ proponuje dodanie benzenu lub nitrobenzenu dla obniżenia temperatury krzepnięcia nitrogliceryny. A. N o b e l dodaje w tym celu azotan metylu lub etylu, nitrobenzen, estry glicerynowe kwasu octowego ¹⁸⁾. Z kolei szereg patentów zastrzega dodanie do nitrogliceryny o-nitrotoluenu ¹⁹⁾, nitromannitu, azotanu amylu ²⁰⁾, azotanu izoamylu ²¹⁾, azotanu poligliceryn ²²⁾, dwu- i trójnitrowych pochodnych toluenu ²³⁾, ciekłej mieszaniny rozmaitych nitrozwiązków ²⁴⁾.

N a u c k h o f f bada ²⁵⁾ obniżenie temperatury krzepnięcia nitrogliceryny przez dodanie rozmaitych substancji — przede wszystkim nitrozwiązków aromatycznych.

¹⁷⁾ Szwedzki pat. z 30.IV.1866 r.

¹⁸⁾ Szwedzki pat. z I.X. 1866 r.

¹⁹⁾ A. W. Wahlenberg i K. J. Sundström. Szwedzki pat z 8.VII.1876 r.

²⁰⁾ K. A mark. Szwedzki pat. z 1.III.1878 r.

²¹⁾ Liebert. DRP. 51022 (1889).

²²⁾ Wohl. DRP. 58957 (1890).

²³⁾ Société anonyme des poudres et dynamites. Franc. pat. 333502 (193); Ang. pat. 14827 (1903).

Leroux. Kongres międzynar. w Rzymie (1906), II, 576.

²⁴⁾ Ang. pat. 25797 (1904).

Vergé. Szwajcarskie pat. 66131, 66511, 67356, 67359, 67709 (1913).

²⁵⁾ S. Nauckhoff. Z angew. Chem. 11, 53 (1905).

Herlin podaje²⁶⁾ znów szereg eutektycznych mieszanin nitrogliceryny z nitrobenzenem oraz nitro- i dwunitrotoluenem, proponując zarazem wzór do obliczenia składu i temperatury krzepnięcia eutektycznych mieszanek nitrogliceryny.

Pierwszy o wielkiej wartości praktycznej wynalazek w dziedzinie dynamitów niemarzących należy do polskiego chemika A. Mikołajczaka. Temperaturę krzepnięcia nitrogliceryny obniża on przez dodanie dwunitrogliceryny²⁷⁾, której sposób otrzymania zarazem opracowuje. Dalsze udoskonalenia dynamitów niemarzących idą też w kierunku wytkniętym przez Mikołajczaka: podają one dodawanie niżej nitrowanych pochodnych gliceryny i jej homologów, jak np. dwunitrochlorohydryny²⁸⁾, czteronitrodwugliceryny²⁹⁾, nitroglukolu³⁰⁾.

Dążenie do obniżenia temperatury topnienia (czy krzepnięcia) głównych składników materiałów wybuchowych nie ograniczało się jednak do przytoczonych przykładów. Olbrzymia rola, jaką odegrała saletra amonowa w czasie wojny 1914—18 r., jako składnik wszystkich niemal wojennych materiałów wybuchowych, wskazał konieczność zastosowania materiałów wybuchowych, *składających się głównie z saletry amonowej*, zarazem topliwych, a więc łatwo dających się użyć do napełniania pocisków.

Cel ten mógł być osiągnięty przez znaczne obniżenie punktu topnienia saletry amonowej. Pierwszą tego rodzaju wzmiankę w literaturze patentowej spotykamy już w 1904 r. Należy ona do Girarda³¹⁾, który dodając azotan guanidyny do azotanu amonu w ilości równoważnej osiąga punkt topnienia mieszanek, równy 140°. Liczniej-sze patenty późniejsze proponują dodawanie do azotanu amonu 10—20% NaNO_3 i ok. 5% innych substancji, jak np. chlorków nieorganicznych, mocznika³²⁾, octanów lub dwucjanodwuamidu.

²⁶⁾ C. Herlin. Ang. pat. 26493 (1913); również A. Peugger. Z. ges. Schiess-Sprengstoffw. 14, 345 (1919).

²⁷⁾ A. Mikołajczak. Franc. pat. 341911, 349078 (1904); ang. pat. 27706 (1904).

²⁸⁾ Dynamit A. G. vorm. Alfred Nobel, DRP. 183400 (1905); belg. pat. 185513.

²⁹⁾ W. Will. DRP 181754 (1906); ang. pat. 6314 (1906).

³⁰⁾ Köln - Rottweil Pulverabriken — Claesen — DRP 179879 (1904).

³¹⁾ Ch. Giard. Franc. pat. 350371 (1904).

³²⁾ DRP. 307040 (1917).

Niemcy stosowały w czasie wojny 1914—18 r. następujące dwie mieszanki:

„Nr. 16”, składającą się ³³⁾	
z saletry amonowej	— 60—65%,
z saletry sodowej	— 10%
dwucjanodwuamidu	— 5%
trójnitrotoluenu	— 25—20%.
„Nr. 20”, składającą się ³⁴⁾	
z saletry amonowej	— 65—67%,
saletry sodowej	— 10—12%,
octanu sodu	— 3%,
trójnitrotoluenu	— 20%.

Mieszanki te topiły się w temperaturze 105—110°.

Proponowano również dodanie pewnej ilości wody (2—4%) do saletry amonowej ³⁵⁾, również w celu obniżenia jej punktu topnienia.

W ostatnich czasach ukazały się patenty ³⁶⁾ na dodawanie do saletry amonowej azotanu magnezu zawierającego wodę krystalizacyjną $[Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O]$. Mieszanki takie topią się w temperaturze poniżej 100°.

Wreszcie, topliwy materiał wybuchowy z saletry amonowej może być przyrządzony przez dodanie do niej azotanów alifatycznych mono- i dwuamin ³⁷⁾. W patencie przytoczone są np. takie mieszanki:

55% NH_4NO_3 + 45% azotanu etylenodwuaminy,

60% NH_4NO_3 + 40% azotanu metyloaminy,

55% NH_4NO_3 + 40% azotanu etylenodwuaminy + 5% azotanu metyloaminy.

Stosowanie topliwych mieszanek, złożonych z substancyj wybuchowych nie ogranicza się jednak do użycia w charakterze materiałów kruszących. Tak więc proponowano ³⁸⁾ dodawanie topliwej mieszanki trójmetyleno- trójnitroaminy (t. zw. heksogenu) z nitrozwiązkami aromatycznymi do nitrocelulozy dla otrzymania prochu typu balistyty — mieszanina ta miała zastąpić nitroglicerynę.

³³⁾ Dynamit A. G. vorm. Alfred Nobel, DRP. 305567 (1917).

³⁴⁾ Podana przez H. Kasta.

³⁵⁾ DRP 305568 (1917).

³⁶⁾ Hercules Powder Co i N. C. Boyd. U.S.Pat. 184031 (1932); 1847520 (1933).

³⁷⁾ Dynamit A. G. vorm. Alfred Nobel. Ang. pat. 742312 (1932).

³⁸⁾ DRP 298539 (1919).

Przytoczone zestawienie przykładów, wziętych głównie z literatury patentowej, daje pojęcie o różnorodnych możliwościach zastosowania praktycznego topliwych mieszanek substancyj wybuchowych i zarazem wskazuje na konieczność głębszego poznania fizyko-chemicznych własności takich mieszanek, ujawnienia wzajemnego wpływu połączeń w skład mieszanek wchodzących.

Zrozumienie tej konieczności spowodowało też liczne badania takich układów drogą t. zw. „analizy termicznej”. Badania te były dokonane przez cały szereg autorów, którzy bądź interesowali się czysto teoretyczną stroną zagadnienia (R. K r e m a n n), bądź też ujmowali sprawę z punktu widzenia raczej praktycznego — technologicznego (H o l l e m a n n, M. G i u a, J. M. B e l l, N. J e f r e m o w, P a s c a l i n.).

Cel takich badań był bardzo różnorodny.

We wszystkich badaniach chodziło o poznanie danego układu, a więc nie tylko o określenie temperatury początku i końca krzepnięcia mieszanek dowolnego składu, lecz zarazem o wyjaśnienie, czy składniki układu tworzą w fazie ciekłej układ jednorodny, czy dają jedną tylko eutektykę, czy tworzą połączenie i zarazem czy takie połączenie ma dążność do dysocjacji przy topieniu, czy wreszcie tworzą one stałe roztwory, i jakiego te roztwory są rodzaju. Wyjaśnienie tych wszystkich kwestyj rzuca dużo światła na możliwość stosowania danych układów do różnych celów wyszczególnionych już wyżej: a więc jako materiałów kruszących wojskowych lub cywilnych i nawet do prochów bezdymnych.

Tak więc dokładna analiza termiczna układu daje odpowiedź na możliwość jego zastosowania do napełniania pocisków: obecność bowiem stałych roztworów wywiera znaczny wpływ na jednorodność stopu, kształtowanie się wewnętrznych pęknięć i szczelin. Zbyt niski punkt krzepnięcia eutektyki może wywołać niebezpieczeństwo częściowego t. zw. „wypacania” się materiału wybuchowego z pocisku, zbyt wysoki — utrudnia topienie, a więc zarazem napełnianie skorupy.

Analiza termiczna układów złożonych z izomerycznych nitrozwiązków, wykonana przez szereg autorów (H o l l e m a n, M. G i u a, G i b s o n, P a s c a l, W y l e r) ma znów na celu przede wszystkim poznanie zawartości i rodzaju izomerów powstających przy nitrowaniu obok produktu głównego. Takie znaczenie mają więc prace M. G i u a i G i b s o n a nad układami złożonymi z dwunitrotoluenów, z izomerycznych trójnitrotoluenów, prace P a s c a l a nad układami złożonymi z dwunitro- i trójnitronaftalenów, badania

Andrewsa oraz Wylera nad układami złożonemi z izomerycznych dwunitrobenzenów.

Wykresy uzyskane na podstawie analizy termicznej mogą też służyć za metodę pomocniczą przy badaniu czystości nitrozwiązków. Przy znanych zanieczyszczeniach — można tą drogą określić w przybliżeniu nawet ich ilość.

Analiza termiczna substancji wybuchowych nie może jednak ograniczać się wyłącznie do analizy układów złożonych z samych nitrozwiązków i azotanów — powinna objąć zarazem substancje szeroko w przemyśle materiałów wybuchowych stosowane takie, jak dwufenyloamina, centrality, uretany, kamfora i t. p. Wreszcie konieczne jest zbadanie układów celem pogłębiania naszej znajomości własności chemicznych nitrozwiązków lub azotanów.

Celem pracy niniejszej było przedewszystkiem zebranie i usystematyzowanie liczного materiału nagromadzonego przez szereg autorów w rozmaitych publikacjach oraz uzupełnienie tego materiału własnymi, dokonanemi przez autora badaniami w dziedzinie analizy termicznej substancji wybuchowych.

W związku z tem praca zawiera w głównej swej części zestawienie układów dwuskładnikowych, utworzonych z nitrozwiązków aromatycznych zawierających przynajmniej 2 grupy NO_2 oraz estrów kwasu azotowego.

Wreszcie podane są (nieliczne zresztą) układy trójskładnikowe, zawierające nitrozwiązki aromatyczne.

Zestawienie jest poprzedzone przez opis podstaw analizy termicznej z podaniem układów, spotykanych w pracy.

PODSTAWY ANALIZY TERMICZNEJ.

Zapomocą *analizy termicznej* badamy równowagę między fazą ciekłą a fazą stałą, w układach zawierających najmniej dwa składniki.

Odróżniamy przytem szereg przypadków, zależnie od wzajemnej rozpuszczalności obu składników w stanie ciekłym lub stałym, zależnie od tego, czy tworzą one połączenie i t. d.

Dla wyłożenia zasad analizy termicznej opiszemy przypadek najprostszy:

I. Obydwa składniki mają nieograniczoną wzajemną rozpuszczalność w stanie ciekłym, w stanie stałym nie rozpuszczają się nawzajem.

1. *Obydwa składniki nie tworzą połączenia.*

Każda substancja chemicznie czysta (indywidualum chemiczne) ma ściśle określoną temperaturę, w której faza ciekła znajduje się w równowadze z fazą stałą. Jeżeli substancja jest w stanie stopionym, to przy jej oziębieniu w temperaturze tej zaczyna wydzielać się faza stała — pierwsze kryształy krzepnącej substancji. Temperaturę tę nazywamy *temperaturą krzepnięcia*. Jest ona identyczna z *temperaturą topnienia*, t. j. temperaturą przejścia fazy stałej w fazę ciekłą przy ogrzewaniu substancji. Zazwyczaj w praktyce temperatura krzepnięcia ³⁹⁾ jest nieco niższa niż temperatura topnienia ⁴⁰⁾ wskutek zjawiska przechłodzenia, jakie zawsze istnieje przy oziębieniu stopionej masy.

Jeżeli do substancji *A*, której *T. K.* oznaczmy T_a dodamy pewną ilość substancji *B*, to po stopieniu mieszaniny, określając *T. K.* przez oziębianie, dostrzeżemy, że ukazanie się pierwszych kryształów substancji *A*, charakteryzujące *T. K.* nastąpi w temperaturze T_1 , niższej niż T_a :

$$T_a > T_1.$$

Przy nowem zwiększeniu ilości dodawanej substancji *B*, temperatura T_2 , w której ukażą się pierwsze kryształy substancji *A* — staje się jeszcze niższa:

$$T_1 > T_2.$$

To samo obserwujemy przy dodawaniu substancji *A* do substancji *B*. *T. K.* czystej substancji *B*, którą oznaczmy przez T_b ulega obniżeniu pod wpływem domieszki *A*, dając temperaturę ukazania się pierwszych kryształów T_1' niższą niż T_b :

$$T_1' < T_b$$

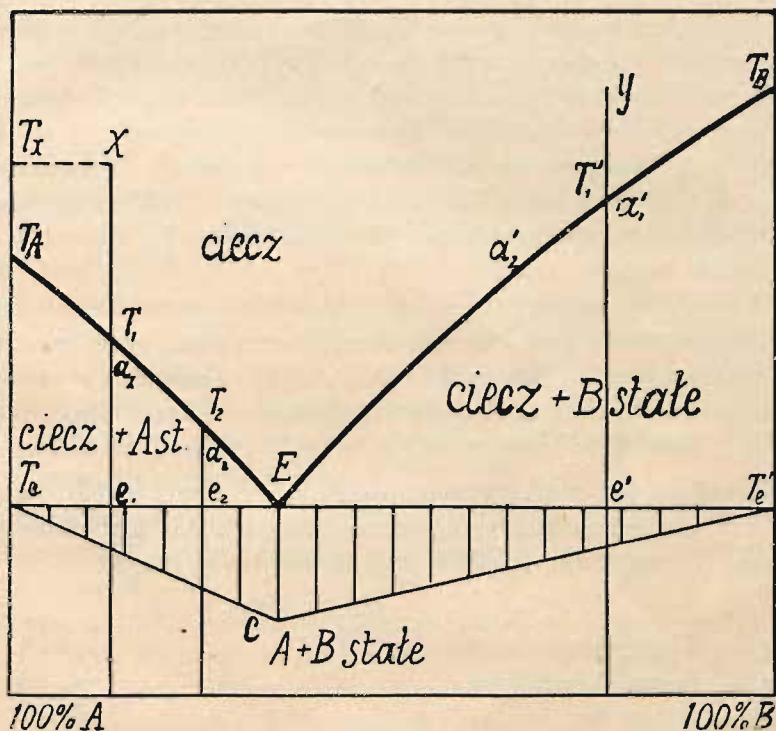
Obserwacje te dadzą się wyrazić na wykresie (rys. 1). Na osi odciętych oznaczamy skład mieszanki w procentach (wagowych lub molowych), na osi rzędnych — temperaturę. Punkty odpowiadające temperaturom krzepnięcia składnika *A* — T_a , T_1 , T_2 i t. d. układają się na krzywej $T_a E$. Taką samą krzywą $T_b E$ tworzą punkty temperatur krzepnięcia składnika *B* — T_b , T_1' i t. d. Obydwie krzy-

³⁹⁾ Będziemy ją dalej oznaczali skrótem *T. K.*

⁴⁰⁾ Będziemy ją oznaczali skrótem *T. T.*

we przecinają się w punkcie E , zwanym *punktem eutektycznym*. Punkt ten charakteryzuje się, jak widać z opisu tem, w temperaturze odpowiadającej temu punktowi wykryształizowują obydwa składniki: A i B .

Krzywa $T_a E$ jest krzywą rozpuszczalności stałej substancji A w stopionej substancji B . Krzywa $T_b E$ wyraża znów rozpuszczalność substancji stałej B w stopionej substancji A . Czyli — obydwie krzywe



Rys. 1.

podają temperaturę i stężenie nasyconego roztworu jednej substancji w stopionej substancji drugiej, grającej rolę rozpuszczalnika. W punkcie eutektycznym następuje zestalenie całej masy, gdyż i substancja A i substancja B krystalizują jednocześnie.

Zbadamy zachowanie się przy studzeniu stopionej mieszaniny substancji A i B , której skład i temperaturę (T_x) oznaczmy współrzędnymi punktu X . Obniżając temperaturę stopu, dochodzimy do temperatury T_1 , przy której ukazuje się faza stała, złożona z kryształów substancji A . Faza ciekła ubożeje wskutek tego

w składnik A , i skład jej oraz temperatura krzepnięcia odpowiadać będą w pewnym momencie współrzędnym punktu a_2 . Dalsze oziębie nie spowoduje nowe wydzielenie się fazy stałej, złożonej z substancji A i wskutek tego następuje przesunięcie składu fazy ciekłej aż osiągnie skład eutektyczny, odpowiadający odciętej punktu E . W tym momencie prócz substancji A wydziela się, jako faza stała, substancja B i przy najmniejszym obniżeniu temperatury cała masa krzepnie — faza ciekła w tym przypadku znika.

Analogiczny przebieg zjawisk dostrzegamy, wychodząc ze stopionej mieszaniny bogatej w substancję B , np. odpowiadającej pod względem składu punktowi y . Obniżając temperaturę stopu do temperatury T'' , powodujemy wydzielanie się kryształów substancji B , co ze swej strony wywołuje przesunięcie składu fazy ciekłej w kierunku zwiększenia w niej zawartości składnika A (punkt a'_2). W miarę dalszego obniżania temperatury składnik B wciąż wydziela się, aż wreszcie faza ciekła osiągnie skład E .

Z powiedzianego wypływa, że pole nad krzywymi $T_a E$ i $E T_b$ jest obszarem istnienia fazy ciekłej. Poniżej krzywych granicznych, obok fazy ciekłej współistnieje faza stała A lub B . Faza ciekła znika w polu leżącym niżej linii, oznaczającej temperaturę krzepnięcia eutektyki $T_e T_e'$. Poniżej tej linii mamy więc tylko dwie fazy stałe: A i B .

Z reguły faz możemy wyprowadzić, że punkt eutektyczny jest punktem niezmiennym współistnienia fazy ciekłej z dwiema fazami stałymi. Istotnie, dla układów skondensowanych mamy:

$$z = s + 1 - f, \text{ gdzie}$$

z — zmienność układu,

s — liczba składników,

f — liczba faz.

Ponieważ $s = 2$, $f = 3$, przeto znajdujemy:

$$z = 0.$$

Czyli, że zmiana któregośkolwiek parametru (temperatury lub stężenia) powoduje zanik jednej z faz.

Niezmiennosc składu eutektyki była dawniej tłumaczona tem, że mamy tu do czynienia z połączeniem chemicznem. Nowsze badania jednak, rozpoczęte przez Offer¹¹⁾ wykazały, że mamy tu do czynienia prosto z mieszaniną dwu substancyj.

¹¹⁾ Offer. Wien. Akad. Sitzungsber. 81. 1058 (1880).

Jeżeli równowaga między fazą ciekłą a dwiema fazami stałymi wyraża się wykresem podobnym do wykresu opisanego (rys. 1), t. j. wyraża się *dwoma linjami krzywymi*, przecinającymi się *w jednym punkcie eutektycznym*, wówczas możemy twierdzić, że substancje tworzące układ nie wstępują w żadne połączenie chemiczne.

Wykres taki, charakteryzujący układ złożony z dwóch substancyj, może być uzyskany zapomocą metody wprowadzonej po raz pierwszy przez Schaffgotscha⁴²⁾ do badania mieszanin soli, — metody, która została następnie użyta przez E. Wiedemanna⁴³⁾ do badania stopów metali, wreszcie była rozwinięta przez Tammana⁴⁴⁾ w samodzielną klasyczną metodę fizyko-chemiczną, nazwaną przez tego autora *analizą termiczną*. Tamman zastosował analizę termiczną do badania stopów metalicznych. Szerokie zastosowanie tej samej metody do badania układów, złożonych z substancyj organicznych i wykrywania tą drogą połączeń cząsteczkowych jest zasługą głównie Kremanna⁴⁴⁾.

Analiza termiczna mieszaniny polega na określaniu temperatury stopionej mieszaniny substancyj w miarę jej stygnięcia. Notując co pewien czas temperaturę, otrzymujemy krzywe zależności temperatury układu w funkcji czasu. Wszelkie powstanie nowej fazy uwidoczni się na krzywej załamaniem lub zagięciem, spowodowanym ciepłem, które przytem się wydzielą (rys. 2).

Badanie rozpoczynamy od czystej substancji *A* i poprzez szereg mieszanek *A + B*, dochodzimy do substancji *B*. Rys. 2 podaje szereg krzywych krzepnięcia.

Krzywa I jest krzywą krzepnięcia stopionej czystej substancji *A*. Na odcinku *ab* zachodzi stygnięcie stopu. W punkcie *b* rozpoczyna się wydzielenie fazy stałej (temperatura T_a na rys. 1) i na odcinku *bb* trwa krzepnięcie substancji. Gdy cała substancja zestali się — dalsze stygnięcie scharakteryzuje się prostą *bd*.

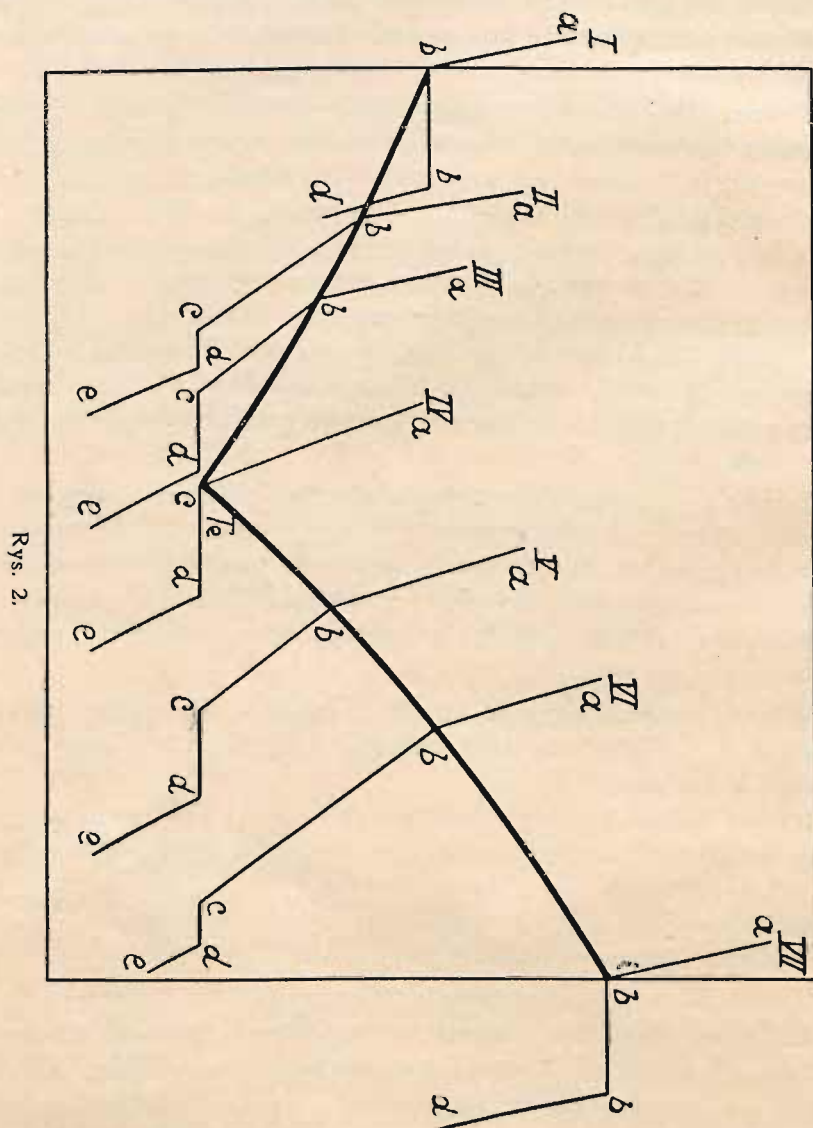
Krzywa II wyraża krzepnięcie substancji *A* z domieszką substancji *B*. Na odcinku *ab* również mamy tylko stygnięcie stopionej mieszaniny. W punkcie *b* (temp. T_1) rozpoczyna się krystalizacja składnika *A* — obserwujemy charakterystyczne załamanie krzywej. Wskutek wciąż wydzielającego się ciepła krystalizacji pochylenie od-

⁴²⁾ Schaffgotsch. Pogg. Ann. 102, 295, (1857).

⁴³⁾ E. Wiedemann. Wied. Ann. 20. 228 (1883).

⁴⁴⁾ R. Kremann. Ueber die Anwendung der thermischen Analyse zum Nachweis chemischer Verbindungen. Stuttgart, 1909.

cinka bc jest słabsze niż pochylenie odcinka ab . W punkcie c skład fazy ciekłej odpowiada składowi eutektycznemu: cała masa krzepnie,



co zaznacza się zagięciem — linią cd , potem następuje stygnięcie fazy stałej — de .

Identyczny przebieg ma krzywa III charakteryzująca krzepnięcie mieszanki $A + B$, bogatszej w substancję B niż poprzednia. Obser-

wujemy tu niższą temperaturę ukazania się pierwszych kryształów (punkt b — temp. T_2) i dłuższy czas trwania krzepnięcia eutektyki (wyrażonej odcinkiem cd), spowodowany większą niż poprzednio ilością mieszaniny eutektycznej wskutek większej ilości wziętej substancji B .

Wreszcie, zwiększając zawartość B w badanej mieszaninie, dochodzimy do składu eutektycznego, którego krzywą krzepnięcia podaje krzywa IV. Tutaj stopiona mieszanina przy stygnięciu od razu wykazuje krzepnięcie eutektyki w temp. T_e na odcinku cd . Czas trwania krzepnięcia eutektyki, jak widać z długości tego odcinka, jest przy tej mieszaninie najdłuższy, oczywiście wskutek tego, że mieszanina całkowicie krzepnie w temperaturze T_e .

Łącząc punkty początku krystalizacji różnych mieszanek (b na krzywych I, II, III i c na krzywej IV) otrzymujemy krzywą, która jest identyczna do krzywej $T_a E$ wykresu na rys. 1. Odcinki cd , wyrażające krzepnięcie eutektyki, leżą na wspólnej linii prostej identycznej do linii $T_e T_e'$ rys. 1.

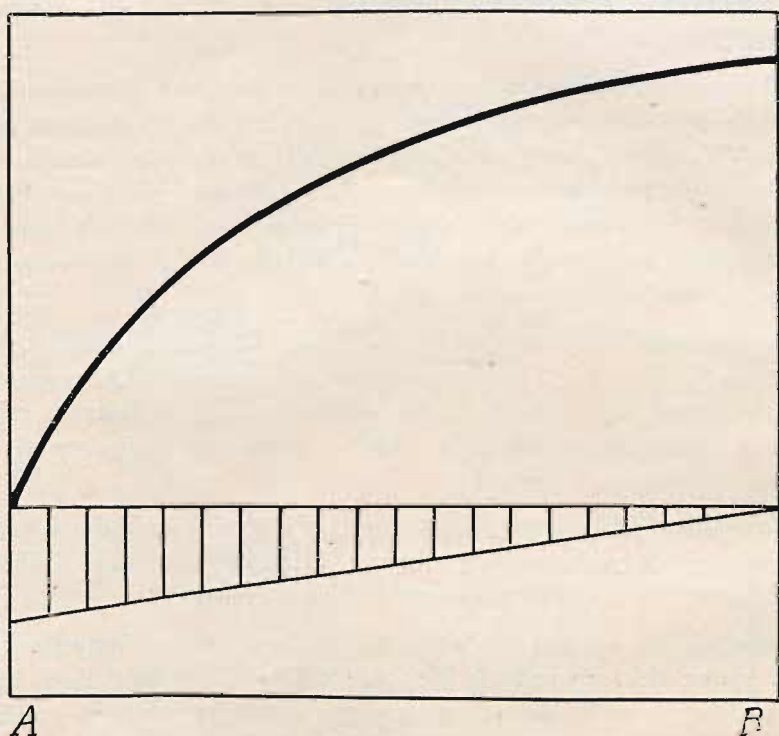
Oczywiście identyczną serię krzywych otrzymujemy dla substancji B i mieszanin tej substancji z różnymi ilościami substancji A (krzywe V, VI) oraz dla czystej substancji B (krzywa VII).

Odkładając odcinki cd , proporcjonalne do czasu trwania krzepnięcia eutektyki, równoległe do osi rzędnych poniżej linii $T_e T_e'$ otrzymujemy (rys. 1) dodatkowo wykres czasu krzepnięcia eutektyki: $T_e C T_e'$. Maksimum tego czasu (odcinek EC) oczywiście odpowiada składowi eutektycznemu. Wykres czasu okazuje duże usługi przy wyszukiwaniu eutektycznego składu, szczególnie przy analizie termicznej stopów metali. Przy badaniu układów złożonych z substancji organicznych, wykres czasu odgrywa znacznie mniejszą rolę, gdyż złe przewodnictwo cieplne stopu i jego przeważnie duża lepkość w pobliżu punktu krzepnięcia eutektyki oraz łatwość przechłodzenia powodują dużą nierównomierność chłodzenia się stopu i zmniejszają znacznie dokładność pomiaru.

W razie gdy jeden ze składników (np. B) rozpuszcza się bardzo trudno w drugim składniku w temperaturze jego topnienia, może się zdarzyć, że linii $T_a E$ wogóle nie da się zaobserwować i w praktyce punkt eutektyczny złączy się z punktem T_a , jak to podaje rys. 3.

Sposób prowadzenia analizy termicznej w tej postaci, w jakiej był stosowany przez autora pracy niniejszej, jest następujący. Pro-

bówka (a) średnicy 12 mm (rys. 4) zawiera mieszanekę w ilości 2—3 g., termometr z podziałką na 0,1—0,2° i mieszkadło ręczne (m). Pro-

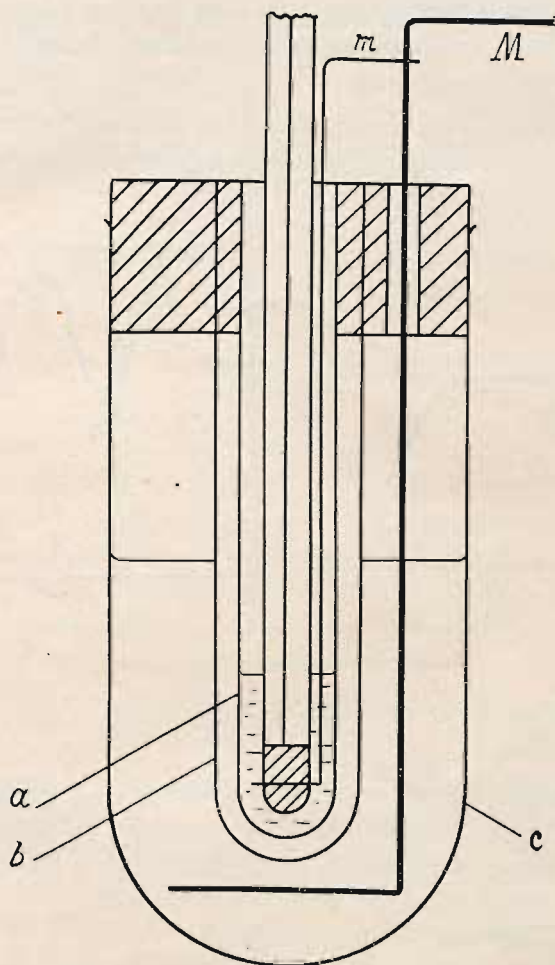


Rys. 3.

bówka ta mieści się w innej (b) średnicy wewnętrznej 16 mm — służącej za łaźnię powietrzną, wszystko zaś mieści się w łaźni glicerynowej (c) również zaopatrzonej w mieszkadło (M).

Mieszanekę stapia się przez ostrożne ogrzanie łaźni glicerynowej do temperatury, przewyższającej punkt krzepnięcia o 5—10°, poczem ogrzewanie przerywa się. Następuje stygnięcie łaźni. Energicznie mieszając zawartość wewnętrznej próbówki, notuje się co pewien czas (15—30 sek.) pokazanie termometru. Z notowanych pokazań można wykreślić krzywe stygnięcia (na wzór podanych na rys. 2).

Krzywe stygnięcia zazwyczaj nieco odbiegają od wzoru podanego na rys. 2 wskutek tego, że zawsze występuje zjawisko przechłodzenia. Zamiast krzywych wyidealizowanych otrzymujemy np. przy kry-

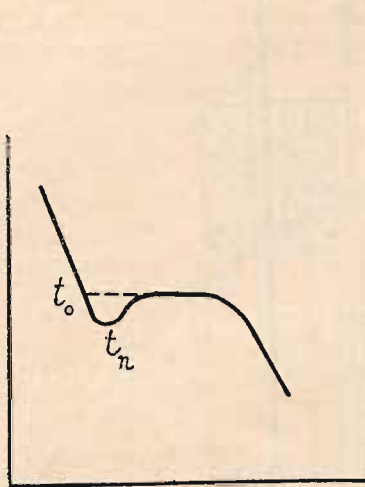


Rys. 4.

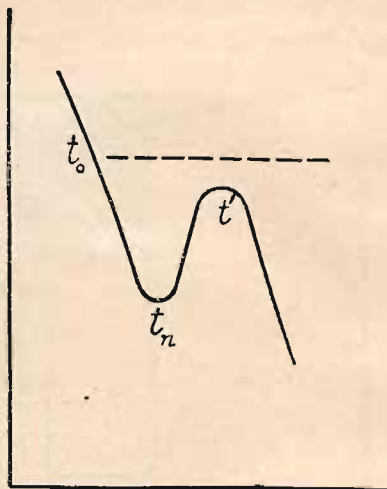
stalizacji eutektyki obraz podany na rys. 5. Ukazanie się pierwszych kryształów eutektyki nie następuje we właściwej temperaturze t_0 lecz niższej t_n . Ciepło wydzielające się przy krystalizacji powoduje jednak wzrost temperatury do właściwego poziomu. O ile przechłodzenie było bardzo znaczne (zdarza się to głównie w przypadku małej ilości eutektycznej mieszanki), wówczas temperatura podnosi się niżej właściwego poziomu do temperatury $t_0' < t_0$ (rys. 6).

Podobne przechłodzenie może być obserwowane również przy określaniu temperatury ukazania się pierwszych kryształów. Błąd

spowodowany przechłodzeniem może tu być względnie łatwo usunięty rozmaitemi sposobami, których nie można jednak uznać za spo-



Rys. 5.



Rys. 6.

soby uniwersalne, gdyż rozmaite okazują usługi, zależnie od rodzaju badanych substancyj.

Najprostszym sposobem jest dodawanie małej ilości krzysztálu substancji, pochodzącego z badanej i uprzednio zestalonej mieszanki. Sposób ten nie zawsze pomaga, gdyż zdarzają się układy w których krystalizacja rozpoczyna się wyjątkowo trudno.

Chcąc usunąć wpływ przechłodzenia K r e m a n n określa prócz temperatury początku krzepnięcia, t. j. ukazania się pierwszego krzysztálu, również temperaturę całkowitego stopienia mieszanki, obserwowaną przy jej ogrzewaniu. Za temperaturę właściwą przyjmuje przeciętną z obu wielkości.

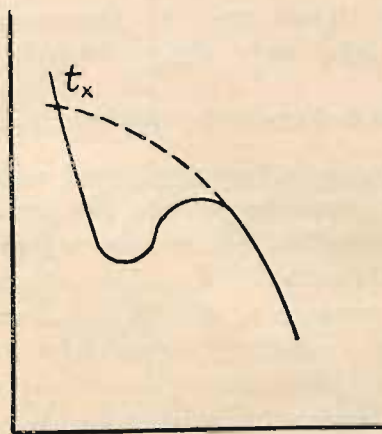
B e l l ⁴⁵⁾ stara się uniknąć błędu, wprowadzając poprawkę drogą ekstrapolacji załamania krzywej stygnięcia mieszanki (rys. 7).

Z pośród różnych odmian klasycznej metody analizy termicznej należy jeszcze podkreślić możliwość stosowania elektrycznego termoelementu do rejestrowania temperatury, szczególnie w połączeniu z aparatem samopiszącym. Metoda ta, szeroko stosowana w analizie

⁴⁵⁾ J. M. B e l l i współpracownicy. J. Ind. Eng. Chem. 11, 1025, 1124 (1919).

termicznej stopów metali, była używana przez J e f r e m o w a ⁴⁶⁾ do badania substancyj wybuchowych.

Wreszcie R h e i n b o l d t ⁴⁷⁾ proponuje zupełne pominięcie określania krzywej krzepnięcia i zastąpienie jej oznaczaniem początku i końca topnienia mieszaniny substancyj umieszczonej w zwykłej kapilarze ⁴⁸⁾.



Rys. 7.

J o v i n e t ⁴⁹⁾ stosuje znów określenie tylko końca topnienia ogrzewanej mieszaniny.

Wydaje się, że najbardziej pełny obraz daje sposób stosowany przez P a s c a l a ⁵⁰⁾ oraz autora pracy niniejszej ⁵¹⁾, polegający w zasadzie na klasycznej metodzie oznaczania krzywej krzepnięcia stopu, uzupełnionej oznaczaniem temperatury początku topnienia zakrzepłej mieszaniny. Sposób ten daje możliwość ustalenia obecności stałych roztworów i sprawdzenia temperatury krzepnięcia eutektyki.

Do pokazań termometru należy wprowadzić *poprawkę* na wystającą z nad badanej substancji część słupa rtęci. Poprawka może być

⁴⁶⁾ N. J e f r e m o w. J. Rus. Phys. Chem. Soc. 50, 421 [1917]; Ann. Inst. Analyse phys. chem. 1, 95 (1919).

⁴⁷⁾ H. R e i n b o l d t i współpracownicy. J. prakt. Chem. [2], III, 242 (1925)

⁴⁸⁾ Sposób ten okazać może duże usługi przy wykrywaniu obecności stałych roztworów — ob. str.87.

⁴⁹⁾ J o v i n e t. Mém des poudres 23, 36 (1928).

⁵⁰⁾ P a s c a l. Bull. Soc. Chem. [4], 27, 388 (1920).

⁵¹⁾ T. U r b a Ń s k i. Roczniki Chem. 13, 399 (1933).

określona ze wzorów lub tablic⁵²⁾, najlepiej jednak określić ją z pomocą ebuljoscopu W. Ś w i ę t o ś ł a w s k i e g o. Autor pracy niniejszej, na propozycję prof. W. Ś w i ę t o ś ł a w s k i e g o określił poprawkę dla kilku temperatur przez bezpośredni pomiar temperatury wrzenia kilku cieczy⁵³⁾. Stosując pogrążenie termometru takie same, jak w analizie termicznej, określił tą bezpośrednią drogą poprawki.

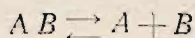
Inne poprawki termometru (na pionową pozycję termometru, skalę wodorową) są zbyt małe, aby trzeba było je uwzględniać.

2. Obydwa składniki tworzą połączenie, topiące się jednorodnie.

Jeżeli dwie substancje tworzące układ wstępują w połączenie, to wykres ustalony zapomocą analizy termicznej różnić się będzie od rozpatrzonego poprzednio tem, że między krzywami topnienia (czy krzepnięcia) obu substancyj $T_a E_1$ i $T_b E_2$ ukaże się jeszcze jedna krzywa krzepnięcia połączenia AB : $E_1 T_p E_2$ (rys. 8). Każdy punkt tej krzywej oznacza temperaturę wydzielania się kryształów połączenia AB , gdy oziębiamy stopioną mieszaninę substancyj A i B o składzie, odpowiadającym odciętej tego punktu. Krzywa $E_1 T_p E_2$ posiada maksimum, wyrażające punkt topnienia połączenia AB . Przez dodanie substancji A lub B do tego połączenia powodujemy obniżanie punktu krzepnięcia, analogicznie jak to zachodziło w przypadku obniżenia punktu krzepnięcia substancji A przez dodanie do niej substancji B i odwrotnie.

Często zdarza się jednak, że pierwsze porcje dodanej substancji A lub B wcale lub prawie wcale nie obniżają punktu krzepnięcia połączenia AB . Dopiero znaczne zwiększenie dodanej ilości substancji A lub B może wreszcie wywołać obniżenie temperatury krzepnięcia.

Zjawisko to tłumaczymy sobie na podstawie badań S t o r t e n b e c k e r a⁵⁴⁾ w sposób następujący. W większości przypadków połączenie AB ulega dysocjacji przy stopieniu w myśl równania:



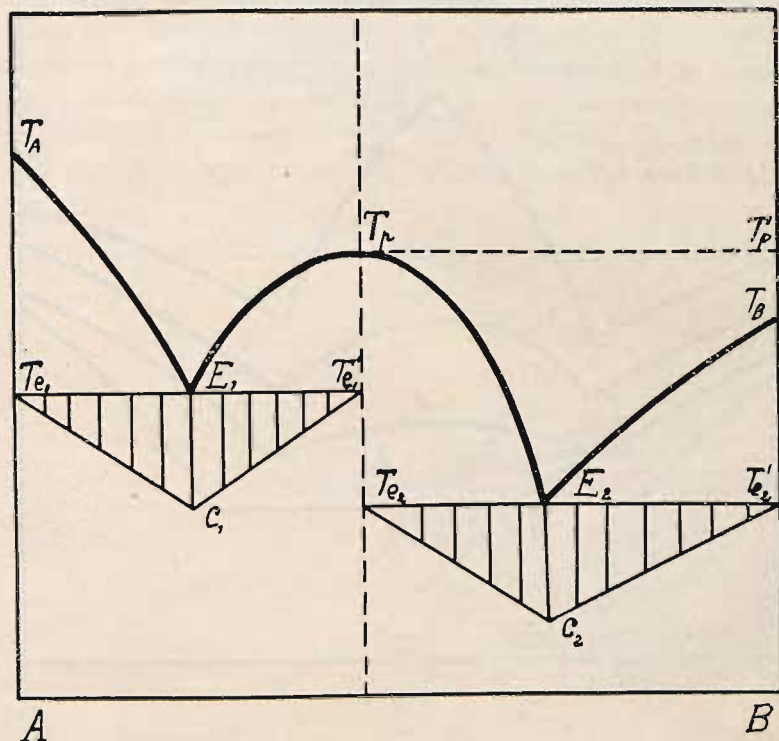
W fazie ciekłej mamy więc równowagę między połączeniem niezdisocjowanym AB oraz poszczególnymi składnikami A i B . Jeżeli dodamy jedną z tych substancyj do stopu, to spowodujemy przesunięcie

⁵²⁾ Landolt - Börnstein. Phys. - Chem. Tabelle,

⁵³⁾ T. Urbański l. c.

⁵⁴⁾ Stortenbecker. Z. Phys.. Chem. 10, 183 (1892).

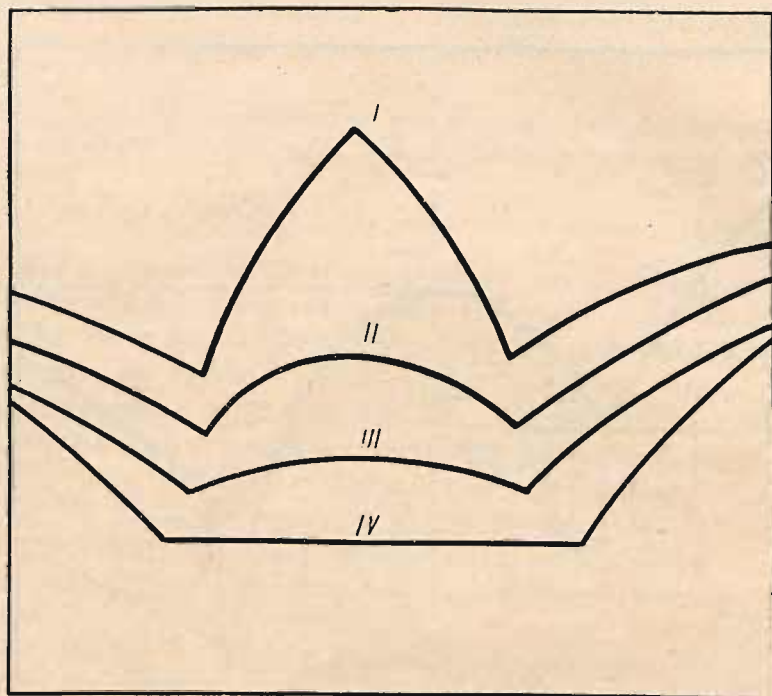
równowagi w kierunku odwrotnym do dysocjacji, t. j. w kierunku utworzenia połączenia AB . W ten sposób dodana substancja (A lub B) zostaje częściowo zużyta do reakcji, prowadzącej ku utworzeniu po-



Rys. 8.

łączenia AB , i tylko nieznaczna część działa na połączenie AB w kierunku obniżenia punktu krzepnięcia. Im większy jest stopień dysocjacji połączenia AB , tem większą ilość substancji A lub B można dodać bez widocznego obniżenia punktu krzepnięcia połączenia AB . Stąd wniosek, że przy bardzo silnie, praktycznie całkowicie zdysocjowanym połączeniu, krzywa $E_1 T_P E_2$ staje się linią zupełnie płaską, zbliżoną do linii prostej. Klasycznym przykładem takiego układu jest układ dwunitrobenzenu z naftalenem (układ Nr. 21). Im mniej zdysocjowane jest połączenie AB , tem bardziej wydatnie zaznacza się maksimum odpowiadające temperaturze krzepnięcia połączenia. Szereg krzywych, dających pojęcie o dysocjacji połączeń, wyobraża rys. 9: najbardziej płaska krzywa IV zaznacza silną dysocjację po-

łączenia, krzywa typu I charakteryzuje połączenie bardzo nieznacznie (lub praktycznie wcale) nie zdysocjowane.



Rys. 9 *

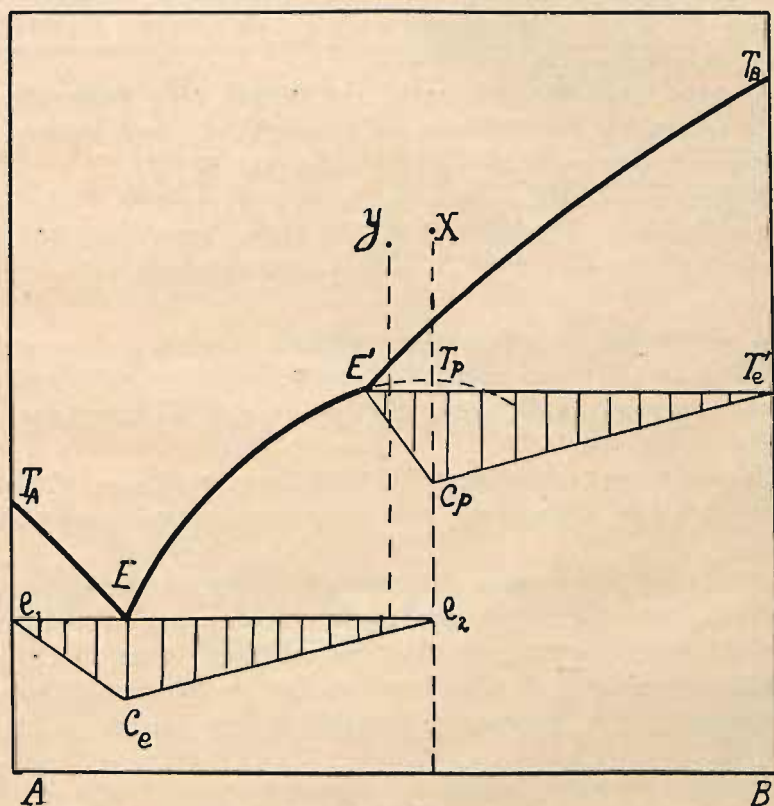
Rys. 8 podaje obok krzywych krzepnięcia również wykres czasu trwania krystalizacji dwóch eutektyk: E_1 — utworzonej z substancji A i połączenia AB , oraz E_2 — utworzonej z połączenia AB i substancji B . Wykresy czasu podają linie równoległe do osi rzędnych zaznaczone w sposób taki sam, jak na wykresie — rys. 1; mamy więc tu najdłuższe odcinki E_1c_1 i E_2c_2 , odpowiadające składom eutektycznym.

Jeżeli obydwie substancje — A i B — tworzą więcej niż jedno połączenie, mamy krzywe kilkakrotnie przechodzące przez maksimum.

3. Obydwa składniki tworzą połączenie, topiące się niejednorodnie.

Gdy połączenie AB ulega dysocjacji, może się zdarzyć, że przy ogrzewaniu takiego połączenia wywołujemy tylko częściowe jego

stopienie; przyczem część jednego ze składników, które powstały wskutek dysocjacji, pozostaje w fazie stałej. Osiągając temperaturę topnienia połączenia, wywołujemy wskutek tego niejednorodne stopienie: mamy fazę ciekłą złożoną z połączenia AB i jednego ze składników np. A oraz niewielkiej ilości rozpuszczonego w stopie składnika B oraz fazę stałą, złożoną ze składnika B . Zjawisko to wywołane jest trudną rozpuszczalnością składnika B w stopionem połączeniu AB i stopionej substancji A . Analiza termiczna takiego układu prowadzi do wykresu podanego na rys. 10. T_p oznacza temperaturę topnienia połączenia AB . Jeżeli stopioną mieszaninę sub-



Rys. 10.

stancji A i B , wziętych w ilości, odpowiadającej połączeniu AB ($AB \rightleftharpoons A + B$), oznaczoną na wykresie punktem x będziemy oziębiali do temperatury T_1 , — wykrystalizuje składnik B , którego roz-

puszczalność w stopie jest w tej temperaturze bardzo nieznaczna. Przy dalszem oziębianiu dochodzimy do temperatury (T_c), w której wydzielony składnik B reaguje ze składnikiem A , pozostałym w stopie w nadmiarze, tworząc wydzielające się przytem połączenie AB . Tworzenie się połączenia i jego krystalizacja powoduje znaczny efekt cieplny, oznaczony na wykresie czasu linią $T_p C_p$.

Jeżeli podobne badanie przeprowadzimy nad mieszkanką y , zawierającą substancji A więcej niż poprzednia, to w temperaturze T_e' cała masa nie ulegnie zestaleniu. Mianowicie zostanie pewna ilość stopionego połączenia AB , które nie zestaliło się wskutek obecności pewnej ilości substancji A , obniżającej punkt krzepnięcia połączenia. Połączenie AB wydzielając się będzie aż do osiągnięcia temperatury E . W tej temperaturze wydzielą się zarazem kryształy substancji A pod postacią eutektyki.

Krzywa stygnięcia mieszanki (y) będzie więc zawierała prócz punktu załamania (wydzielenie się składnika B) dwa punkty zagięcia (krystalizacja połączenia AB i eutektyki E).

Wykres na rys. 10 zawiera nast. odcinki krzywych: $T_B E'$, wzdłuż której wydziela się substancja B , $E'E$ — wzdłuż której wydziela się połączenie AB i krzywa $T_A E$ — oznaczająca temperatury wydzielania się substancji A .

W składzie tym brak zatem eutektyki między połączeniem AB a składnikiem B oraz maksimum, zaznaczającego połączenia AB . Eutektyce odpowiada do pewnego stopnia punkt E' , który nazywamy *punktem przegięcia* ⁵³⁾.

Hypotetyczne maksimum T_p , którego wyszukanie pozwala na ustalenie składu połączenia AB , może być określone w rozmaity sposób.

Określenia tego można dokonać np. przez ekstrapolację, przedłużając krzywą EE' aż do przecięcia z rzędną punktu, odpowiadającego mieszkance, która ma skład najprostszego i najbliższego punktu E położonego połączenia o ogólnym wzorze $A_x B_y$. Sposób ten może być stosowany, gdy hypoteczne maksimum leży bardzo blisko punktu E .

Bardziej dokładny sposób był używany przez T a m m a n n a przy badaniu stopów metali i polega na korzystaniu z wykresu czasu trwania krzepnięcia połączenia AB (na rys. 10 linje $E' C_p T_c'$) i eutektyki (e, c, e_2). Hypotetyczne maksimum (T_p) odpowiada zarazem

⁵³⁾ Umwandlungspunkt według v a n 't H o f f a .

odpowiadającym temu punktowi i przy temperaturze (T_r), przy której następuje stopienie całkowite układu, zachodzi powstanie dwóch faz ciekłych: tworzą się dwie warstwy cieczy — roztworu nasyconego substancji B w substancji A i roztworu nasyconego substancji A w substancji B . Stan taki istnieje aż do chwili, gdy zwiększając zawartość substancji B w mieszanice dojdziemy do pewnego stężenia, odpowiadającego punktowi (b), w którym znika rozdział między dwiema fazami ciekłymi, gdyż wszystka substancja A rozpuści się w substancji B . Dalszy wzrost ilości dodanego związku B daje mieszaniki o zachowaniu się normalnem (odgałężenie bT_B).

Na przestrzeni mieszanek o składzie ab , obydwie substancje, A i B , nie mieszają się więc w stanie ciekłym. Jak wiadomo, w takich przypadkach wzrost temperatury wywołuje przeważnie wzrost rozpuszczalności jednego składnika w drugim i zwężenie obszaru stężeń dających niejednorodny stop. Np. w temperaturze T_r' obszar współistnienia dwóch faz ciekłych zwęża się do odcinka ed). Wreszcie istnieje temperatura krytyczna — T_k , przy której znika rozdział między fazami. Krzywa acT_kdb jest krzywą graniczną między układem złożonym z dwóch faz ciekłych a jedną fazą ciekłą.

Przy oziębianiu mieszaniki stopionej mającej skład i temperaturę, odpowiadającą punktowi x , obserwujemy następujące zjawiska. Przy oziębianiu mieszaniki do temperatury T_k następuje rozdzielenie się cieczy na dwie warstwy. Zazwyczaj zjawisko to łączy się z minimalnym efektem cieplnym, którego przeważnie nie możemy uchwycić na termometrze. Oziębiając dalej mieszanikę, dochodzimy do temperatury T_r , przy której następuje wydzielenie się składnika B pod postacią fazy stałej, związane ze znacznym efektem cieplnym. Najdłużej trwające zatrzymanie termometru odpowiada największej zawartości substancji B w mieszanice ciekłej niejednorodnej, t. j. mieszanice o składzie b . Substancja B wydzieli się aż do momentu, gdy skład cieczy odpowie składowi punktu a , t. j. zniknie jedna z faz ciekłych, i przy dalszem oziębianiu wydzielią się kryształy substancji B wzdłuż linii aE , poczem, po dojściu do punktu E , cała masa zakrzepnie jako eutektyka.

Jeżeli mamy mieszanikę o składzie odpowiadającym któremukolwiek punktowi linii bT_B , to przy oziębianiu stopu powodujemy naprzód wydzielenie się składnika B (linia T_Bb), poczem pozostają dwie ciekłe fazy o składzie ogólnym b , i przy dalszem oziębianiu poniżej temperatury T_r , zestali się część składnika B i t. d. jak poprzednio.

Stąd powstaje wykres czasu krystalizacji składnika B z układu o dwóch fazach ciekłych i wykres czasu krystalizacji eutektyki.

Przykładem takiego układu jest układ m-dwunitrobenzenu z moczniakiem (układ Nr. 20).

III. Obydwa składniki wykazują rozpuszczalność wzajemną w stanie stałym (tworzą t. zw. stałe roztwory).

Może się zdarzyć, że ze stopionej mieszaniny substancji A i B nie wydzielają się przy oziębieniu kryształy czystych substancji A lub B , ani też połączenia AB , lecz jednorodne kryształy składające się z obu substancji A i B , t. zwany *stały roztwór*. Skład roztworu stałego zależy od składu fazy ciekłej, przyczem w przypadku ogólnym skład fazy stałej jest inny niż skład fazy ciekłej.

Odróżniamy kilka typów układów, dających stałe roztwory według klasyfikacji ustalonej przez R o o z e b o o m a. Przedewszystkiem odróżniamy dwie grupy układów: składniki mogą wykazywać zupełną rozpuszczalność wzajemną w stanie stałym albo rozpuszczalność ograniczoną.

1. Zupełna rozpuszczalność wzajemna składników w stanie stałym.

A. Typ 1 według Roozebooma.

Układy należące do tego typu charakteryzują się dwiema krzywymi na wzór krzywych podanych na rys. 12.

Powyżej krzywej $T_{Aca}T_B$ mamy obszar fazy ciekłej, poniżej krzywej $T_{Adb}T_B$ — fazy stałej (roztworu stałego). Pole $T_{Aca}T_Bbd$ zawarte między dwiema krzywymi jest obszarem układu dwufazowego, zawierającego fazę ciekłą i fazę stałą — złożoną z kryształów roztworu stałego.

Stosując regułę faz znajdujemy, że w obszarze tym układ jest jednozmienny:

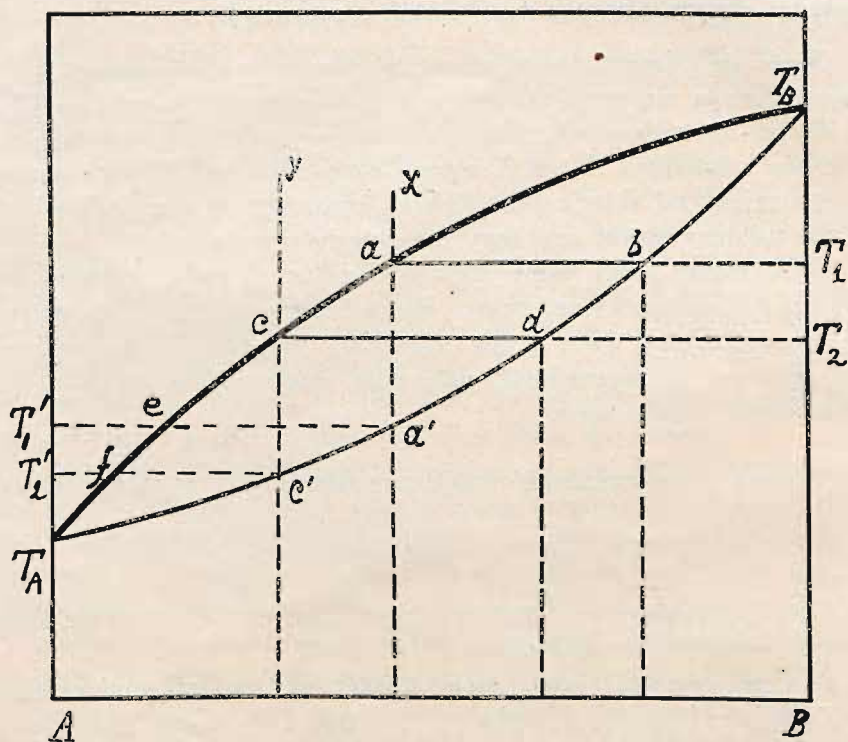
$$z = 2 + 1 - 2 = 1, \text{ gdyż}$$

$$s = 2$$

$$f = 2.$$

Krzywa $T_{Aca}T_B$ jest krzywą graniczną między fazą ciekłą a fazą stałą (t. zw. krzywa *liquidus*), krzywa $T_{Adb}T_B$ — krzywą graniczną między fazą ciekłą a fazą stałą (krzywa *solidus*).

Każdemu punktowi krzywej T_AcaT_B (np. a) oznaczającemu skład fazy ciekłej, odpowiada punkt krzywej T_AdbT_B (punkt b), posiadający tę samą rzędną (t. j. odpowiadający tej samej temperaturze T_1), oznaczający skład fazy stałej, znajdujący się w równowadze z fazą ciekłą w temperaturze T_1 .

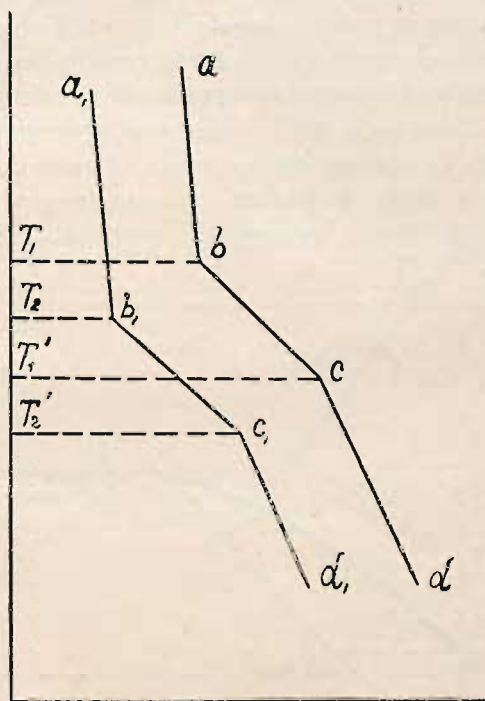


Rys. 12.

Jeżeli stopioną mieszkankę substancji A i B (mający skład punktu a) będziemy oziębiali, to przy oziębieniu do temperatury T_1 , zacznie wydzielać się stały roztwór substancji A i B o składzie punktu b .

Faza stała jest bogatsza w składnik B , niż faza ciekła, wobec tego, w miarę wydzielania się kryształów fazy stałej, skład fazy ciekłej przesunie się w kierunku zwiększenia zawartości w niej substancji A , odpowie więc np. w pewnym momencie punktowi c . Obniżając dalej temperaturę do temperatury T_2 , powodujemy wydzielanie się kryształów o składzie d , znajdujących się w tych warunkach w stanie równowagi z fazą ciekłą. Dalsze oziębienie wywołuje ciągłe prze-

sunięcie składu stopu, a wskutek tego wydzielających się kryształów w kierunku wzbogacenia się w składnik A , i wreszcie w temperaturze T_1' skład fazy ciekłej odpowiada punktowi e , fazy stałej — a' , przy-
czem a' ma ten sam skład co i i a , czyli, że skład fazy stałej jest wów-
czas identyczny do składu fazy ciekłej na początku doświadczenia.
W tej to temperaturze (T_1') następuje kompletne zestalenie całego
stopu.



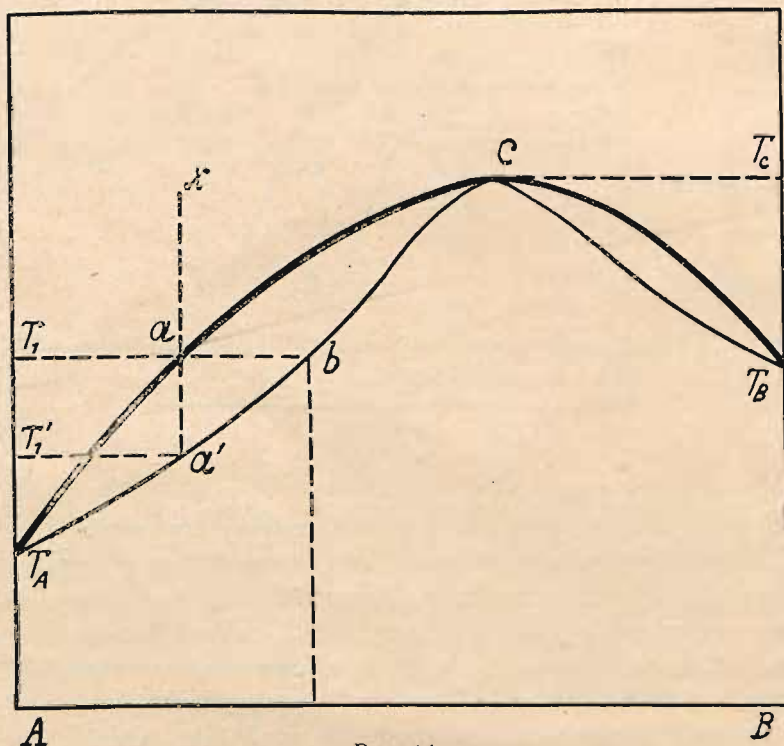
Rys. 13

Krzywa stygnięcia mieszanki będzie miała zarys podany na rys. 13. Odcinek ab charakteryzuje stygnięcie jednorodnego stopu. W punkcie b następuje załamanie, spowodowane ciepłem wydzielającym się wskutek krystalizacji fazy stałej. Krystalizacja roztworu stałego odbywa się przez cały czas, odpowiadający odcinkowi bc . W punkcie c krystalizacja kończy się i stygnięcie następuje szybciej, co ujawnia się w ponownym załamaniu w punkcie c . Odcinek bc wyrażony jest na wykresie rys. 12 linią aa' , przyczem końcowi krzepnięcia mieszanki odpowiada punkt a' w temperaturze T_1' .

Jeżeli weźmiemy mieszkankę y (rys. 12) bogatszą w składnik A , krzywa stygnięcia wyrazi się na rys. 13 linją a, b, c, d . Punkt a , leży w niższej temperaturze niż a , c , — niżej niż c .

Przy oznaczaniu doświadczalnem obydwu punktów — b i c — punkt b daje się łatwo uchwycić przez badanie krzepnięcia stopu, albo przez oznaczenie temperatury, w której ukazuje się pierwszy kryształ, albo z krzywej stygnięcia.

Punkt c trudno jednak odszukać na krzywej stygnięcia, szczególnie przy badaniu substancyj posiadających złe powodnictwo cieplne, a więc np. substancyj organicznych. Dlatego też punkt ten najłatwiej znaleźć przy ogrzewaniu zakrzepłej mieszkanki jako punkt początku topnienia mieszkanki. Oznaczenie takie najłatwiej wykonywać (w zastosowaniu do substancyj organicznych i soli), ogrzewając stopniowo badaną mieszkankę w małej kapilarze, umieszczonej obok termometru, jak to czynił autor pracy niniejszej wzorując się na metodzie *Rheinboldta*⁵⁶⁾.

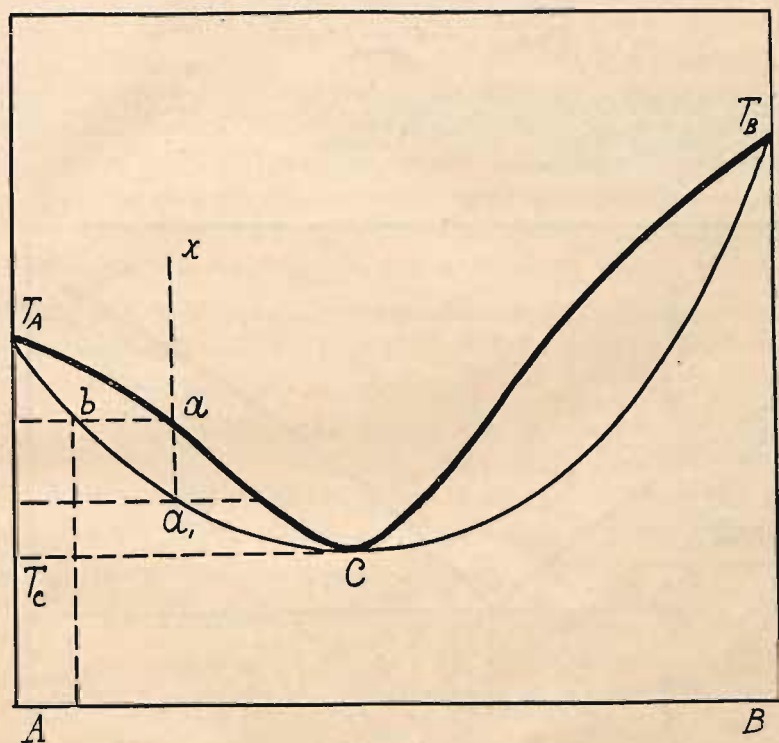


Rys. 14.

⁵⁶⁾ T. Urbanśki. Roczniki Chem. 13, 399 (1933).

B. Typ II i typ III według Roozebooma.

Krzywe topnienia roztworów stałych mogą wykazywać maksimum lub minimum (rys. 14 i 15). W pierwszym przypadku (typ II — rys. 14) dodanie substancji *B* do *A* i odwrotnie *A* do *B* powoduje wzrost temperatury topnienia. Maksimum leży w punkcie *C*. W punkcie tym skład fazy ciekłej i stałej jest identyczny.



Rys. 15.

Jeżeli oziębiamy stop, którego skład i temperatura odpowiada punktowi *x*, to przy osiągnięciu temperatury T_1 wykrystalizowuje faza stała o składzie *b*. Faza ciekła wzbogaca się skutkiem tego w składnik *A*, i cała masa krzepnie w temperaturze T_1' , gdy faza stała osiągnie skład mieszaniny wyjściowej, t. j. odpowiadać będzie punktowi *a'*.

Mieszanina mająca skład punktu *C* krzepnie jednolicie w stałej temperaturze T_c .

Podobne zupełnie zjawiska mamy w przypadku występowania minimum (typ III — rys. 15) z tą różnicą, że dodanie któregoś z dwóch składników do jednej z czystych substancji *A* i *B* powoduje obniżenie

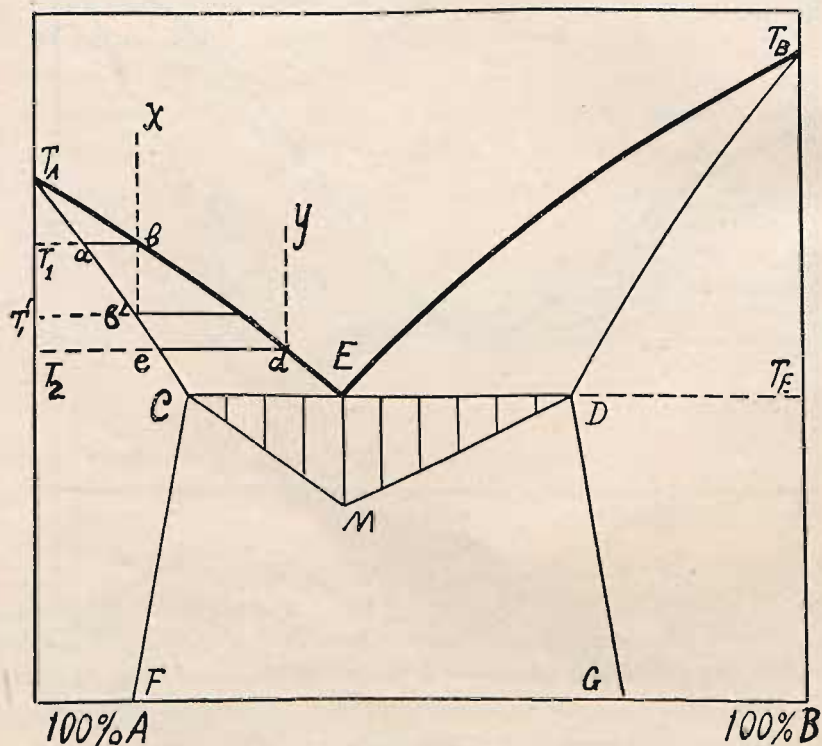
punktu topnienia. Mieszanka o składzie odpowiadającym minimum C krzepnie jednolicie w temperaturze nieziennej T_c (na wzór substancji chemicznie czystej).

Do tego rodzaju układów należy np. układ między izomerycznymi dwunitronaftalenami (Układ Nr. 378).

Najczęściej jest tu spotykany:

C. Typ V według Roozebooma.

Mamy tu do czynienia z dwoma rodzajami kryształów stałego roztworu: jedne zawierają więcej substancji A , inne — więcej sub-



Rys. 16.

stancji B . Pierwsze wykrysztalizowują z fazy ciekłej bogatszej w składnik A , drugie — otrzymuje się przez oziębianie stopu bogatszego w B .

Krzywe topnienia mieszanek $A + B$ mają postać analogiczną do postaci krzywych układu, nie dającego połączenia ani stałych roztworów, lecz tylko eutektykę (krzywe T_{AE} i T_{BE} — rys. 16). Różnica polega na tem, że wzdłuż krzywych T_{AE} nie wykryszalizowuje przy oziębianiu substancja A , lecz stały roztwór substancji B w A . Taksamo wzdłuż krzywej T_{BE} wydziela się stały roztwór A w B . Skład kryształów stałego roztworu jest zmienny i zależy od składu stopionej mieszaniny, podobnie jak to było w przypadkach rozpatrywanych wcześniej typu I—III.

Różnica między rozpatrywanym tu układem a przypadkiem najprostszym podanym na rys. 1 uwydatnia się również w tem, że w przypadku typu V stałych roztworów, czas trwania krzepnięcia eutektyki staje się równy zeru nie przy czystych substancjach (jak w przypadku podanym na rys. 1), lecz w punktach odpowiadających stałym roztworom o pewnem stężeniu, mianowicie w punktach C i D .

Mieszaniki o stężeniach odpowiadających odgałęzieniom T_{AC} i T_{BD} krzepną jako roztwory stałe (podobnie do typu I) bez zatrzymania w temperaturze T_E .

1) Rozpatrzmy przebieg krzepnięcia mieszaniki, mającej skład i temperaturę punktu x . Gdy stop ostygnie do temperatury T_1 , następuje krystalizacja stałego roztworu o składzie a , przy fazie ciekłej, mającej skład b . Przy oziębieniu do temperatury T_1' , cała masa, przy składzie kryształów b' , zestala się.

Identyczne zjawiska obserwujemy na przestrzeni od D do T_B .

2) Jeżeli mamy do czynienia z mieszaną y , to oziębiając ją do temperatury T_2 powodujemy krystalizację stałego roztworu o składzie e . Gdy temperatura zostanie obniżona do T_E , faza ciekła ma skład E , faza stała skład C . Dalsze oziębienie powoduje zestalenie fazy ciekłej w kryształy roztworu stałego, stanowiące mieszaninę kryształów o składzie C i D . Czas trwania krystalizacji tej, swego rodzaju eutektyki, dla rozmaitego składu mieszanek wyrażony jest wykresem czasu CMD .

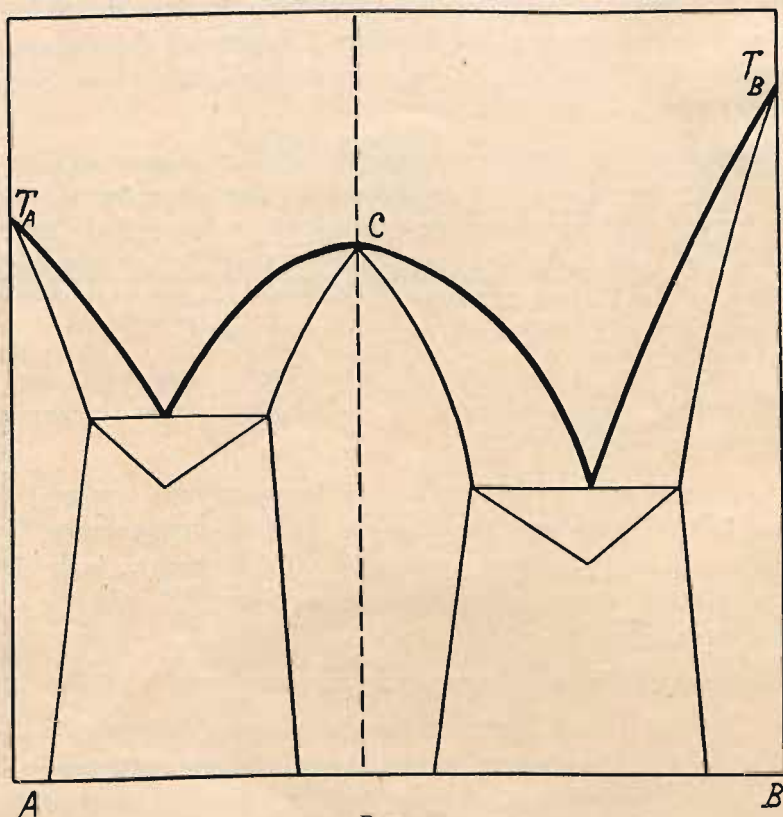
Identyczny jest przebieg zjawisk, towarzyszący oziębianiu mieszanek mających skład w granicach od E do D .

Eutektyka w punkcie E utworzona jest z kryształów roztworów stałych C i D .

Poniżej temperatury T_E zachodzi przemiana w składzie tych kry-

sztalów, związana z wydzieleniem jednego ze składników (A lub B) wzdłuż linii CF i DG , z bardzo małym efektem cieplnym.

Tworzenie się roztworów stałych typu V może istnieć i wówczas, gdy dwie substancje A i B dają połączenie cząsteczkowe (rys. 17).

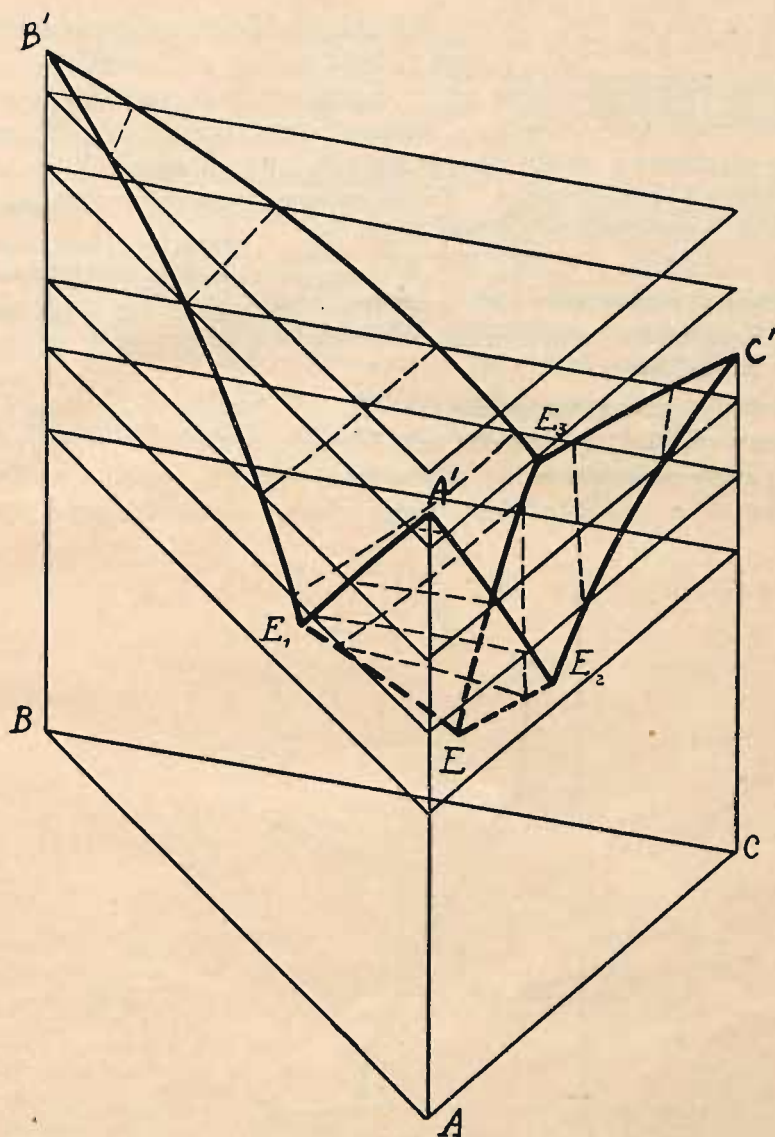


Rys. 17.

III. Układy trójskładnikowe ⁵⁷⁾.

W przypadku układów, zawierających trzy składniki, skład każdej mieszanki może być wyrażony zapomocą wykresu przestrzennego — rys. 18. Skład każdej mieszanki wyrażamy punktami, leżącymi na powierzchni trójkąta ABC . Wierzchołki tego trójkąta — A , B i C —

⁵⁷⁾ Wyczerpujący opis tego rodzaju układów podaje w polskiej literaturze K. Hrynakowski. Kronika Farmaceutyczna 1934 r.



Rys. 18.

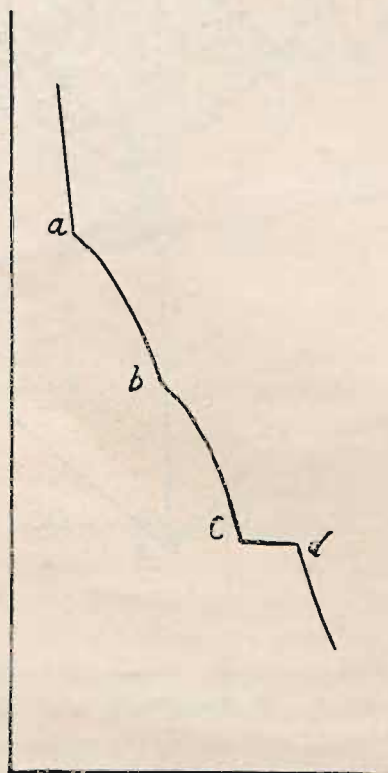
odpowiadają czystym składnikom. Temperatury krzepnięcia mieszanek odkładamy na osiach prostopadłych do płaszczyzny trójkąta ABC . Odcinki AA' , BB' i CC' wyrażają temperatury topnienia czystych substancji. Płaszczyzny $AA'B'B$, $AA'C'C$ i $BB'C'C$ są płaszczyznami układów dwuskładnikowych: substancji $A + \text{subst. } B$, $\text{subst. } A + \text{subst. } C$ i $\text{subst. } B + \text{subst. } C$.

$A + C$, subst. $B + C$. Jeżeli składniki te dają między sobą zwykłe eutektyki — E_1 , E_2 i E_3 — mamy obraz podany na rysunku.

Mieszanina, utworzona z tych trzech eutektyk ma, ogólnie przyjmując, temperaturę topnienia jeszcze niższą, wyrażoną punktem E . Jestto niezmienny punkt współistnienia trzech składników, trzech faz stałych i jednej ciekłej. Każda zmiana temperatury lub stężenia powoduje zmniejszenie ogólnej ilości faz.

Powierzchnie $A'E_1EE_2$, $B'E_1EE_3$, $C'E_3EE_2$ są powierzchniami oddzielającymi obszar fazy ciekłej od fazy stałej, która to faza wydziela się po osiągnięciu temperatury, odpowiadającej punktowi na jednej z tych powierzchni.

Jeżeli stopioną mieszanę $A + B + C$, bogatą np. w składnik A będziemy oziębiali, to z chwilą oziębienia do temperatury, odpowiadającej punktowi leżącemu na powierzchni $A'E_1EE_2$, zacznie wydzielać się faza stała A . Skład fazy stałej ulegnie zmianie i przez dalsze



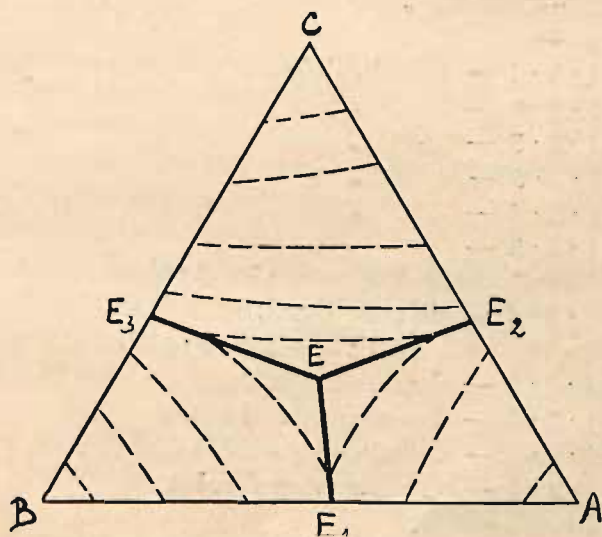
Rys. 19.

wydzielanie składnika A osiągnie w pewnym momencie skład, w którym składniki A i B znajdują się w stosunku odpowiadającym eutektyce E_1 . Od tej chwili dalsze obniżanie temperatury powoduje wydzielanie się składnika B .

Gdy wreszcie wskutek tego skład fazy ciekłej odpowie punktowi eutektycznemu E , cała masa, złożona z ciekłych składników A , B i C , krzepnie jako eutektyka.

Przemiany te znajdują swój obraz w wykresie podanym na rys. 19, w którym punkt a oznacza początek krzepnięcia składnika A , b — składnika B , odcinek cd — krzepnięcie potrójnej eutektyki E .

Wykres przestrzenny jest jednak dosyć niewygodny, wobec czego przenosimy go na płaszczyznę pod postacią rzutu, podanego na rys. 20.



Rys. 20.

Czynnik temperatury podajemy tu za pomocą izoterm, oznaczonych kreskowaną linią. Izotermie te wykreślamy w ten sposób, że cały układ przestrzenny (rys. 18) przecinamy płaszczyznami równoległymi do podstawy graniastosłupa, t. j. do płaszczyzny trójkąta ABC .

Płaszczyzny te wykreślamy co 10° (lub 5°); przecięcie płaszczyzn — izoterm z powierzchniami $A'E_1EE_2$, $B'E_1EE_3$, $C'E_2EE_3$ daje linie izotermiczne zaznaczone linią przerywaną. Rzut tych linii na płaszczyznę daje ostatecznie wykres typu rys. 20. Punkty eutektyczne

podwójne wyrażone są tu punktami E_1 , E_2 i E_3 . Punkt E wyraża eutektykę potrójną.

DANE DOŚWIADCZALNE.

A. Układy dwuskładnikowe.

Dane doświadczalne zebrane są w poniższych tablicach, ułożonych grupami według jednego z następujących składników, przyjętych za główny:

Nitrozwiązki pochodne benzenu.

- I m — dwunitrobenzen,
- II o — "
- III p — "
- IV 1 · 2 · 4 — dwunitrotoluen,
- V 1 · 2 · 6 — "
- VI 1 · 2 · 3 — "
- VII 1 · 2 · 5 — "
- VIII 1 · 3 · 4 — "
- IX 1 · 3 · 5 — "
- X dwunitro—p—ksylen (2 · 3 i 2 · 6),
- XI 1 · 2 · 4 — dwunitrofenol,
- XII dwunitroanizol (1 · 2 · 4 i 1 · 2 · 6),
- XIII 1 · 3 · 5 — dwunitroanizol,
- XIV 1 · 2 · 4 — dwunitrochlorobenzen,
- XV 1 · 2 · 4 — dwunitrobromobenzen,
- XVI 1 · 2 · 4 — dwunitrofluorobenzen,
- XVII dwunitroalina,
- XVIII dwunitroacetanilid,
- XIX s — trójnitrotoluen,
- XX 1 · 2 · 4 · 6 — trójnitrotoluen,
- XXI 1 · 2 · 3 · 4 — "
- XXII 1 · 3 · 4 · 6 — "
- XXIII 2 · 4 · 6 — trójnitro—m—ksylen,
- XXIV kwas pikrynowy,
- XXV trójnitro—m—krezol,
- XXVI trójnitrorezorcyna,
- XXVII 1 · 2 · 4 · 6 — trójnitroanizol,
- XXVIII pikrylu chlorek,

XXXIX pikramid,

XXX 2 · 4 · 6 — trójnitrofenylo-metylonitroamina (tetryl),

Nitrozwiązki pochodne naftalenu.

XXXI 1 · 5 — dwunitronaftalen,

XXXII 1 · 8 — "

XXXIII 1 · 3 · 5 — trójnitronaftalen,

XXXIV 1 · 3 · 8 — "

XXXV 1 · 2 · 5 — "

XXXVI 1 · 4 · 5 — "

Nitrozwiązki heterocykliczne.

XXXVII trójnitrocyklotrójmetylenotrójamina (heksogen).

Estry kwasu azotowego.

XXXVIII trójazotan gliceryny (nitrogliceryna),

XXXIX czteroazotan erytrytu (nitroerytryt),

XL sześćcioazotan mannitu (nitromannit),

XLI czteroazotan pentaerytrytu (nitropentaerytryt, pentryt).

Ogółem tablice podają 448 układów.

Tablice zawierają następujące dane:

1) Nr. układu (jeżeli jakikolwiek układ podany jest dwukrotnie — zaopatrzone jest stale jednym i tym samym numerem),

2) Drugi składnik układu,

3) Rodzaj układu; podane są tu następujące oznaczenia:

e — w układzie mamy zwykłą eutektykę według rys. 1,

P — składniki tworzą połączenie wg. rys. 8.

PD — " " " dysocjujące (płaską eutektykę) według rys. 9, krzywa IV,

PN — składniki tworzą połączenie topiące się niejednorodnie (dysocjujące) według rys. 10,

N — składniki nie mieszają się w stanie ciekłym — rys. 11,

R I — składniki tworzą roztwór stały typu I — rys. 12,

R II — " " " " " II — rys. 14,

R III — " " " " " III — rys. 15,

R V — " " " " " V — rys. 16.

4) Skład eutektyk (lub eutektyki): e_1 i e_2 w %-ach wagowych głównego składnika oraz temperaturę topnienia (krzepnięcia) eutektyk.

5) Skład połączenia w stosunku molowym i temperatura topnienia połączenia. Dla układów nie mieszających się w stanie ciekłym (N) w rubryce tej podana jest temperatura krytyczna powstawania jednej fazy ciekłej.

6) Jeżeli mamy do czynienia z połączeniem topiącym się niejednorodnie (PN), w kolumnie 6-ej podany jest skład (w %-ach głównego składnika) i temperatura punktu przegięcia.

W układach nie mieszających się w stanie ciekłym (N) rubryka ta podaje granice składu, przy którym współistnieją dwie fazy ciekłe.

Znajomość punktów oznaczonych pod (4), (5) i (6) pozwala na wystarczająco dokładne odtworzenie wykresu, charakteryzującego każdy układ.

7) Literatura z podaniem numeru według zestawienia, umieszczonego bezpośrednio za tablicami.

I m — Dwunitrobenzen

Nr. układu	Drugi składnik	Rodzaj układu	Eutektyki				Połączenie		Przebieg		Literatura
			e ₁		e ₂		Stos. mol.	t°	%	t°	
			DNB	t°	DNB	t°					
1	acenaften	P	37	66,3	70	69	1:1	72,3			19
	"	P	37	66,5	70	65	1:1	70,1			56
2	acetanilid	e	65	70,0							11
3	aminofenol — m	e	77	74,5							59
4	anilina	PN	7	—8			1:1		62,5	41,5	45
	"	"	7	—8,4			1:1		63,4	38	99
5	antracen	e	92	84							65
6	benzen	e	25	0							49
7	centralit II (etylowy)	e	35	55							82
8	dwufenyloamina	e	38	30,1							102
	"	PD (?)	38	29,4	48	30,1	3:4				19
9	dwunitrobenzen—o	e	70	63							1
	" "	e	ok.66	64							113
10	dwunitrobenzen—p	e	80	78,3							1
	" "	e	ok.85	79							113
11	dwunitrotoluen 1 · 2 · 4	e	43	43							17
	dwunitrotoluen 1 · 2 · 4	e	43,5	43,2							29
12	fenantren	e	51	48,5							49
13	fenylenodwuami- na — m	PD	40	36	50	36	1:2	36,2			54
14	fenylenodwuami- na — o	PD	65	58	71	58	3:2	58,3			54
15	fenylenodwuami- na — p	e	78	74							54
16	fluoren	e	58	54							51
17	heksogen	e	92	85,5							109
18	kamfora	RV	41	50,5							30
19	karbazol	e	87	72							64
20	mocznik	N	ok 100	88,8					2-29	129	53

m — Dwunitrobenzen

Nr. układu	Drugi składnik	Rodzaj układu	Eutektyki				Połączenie		Przebieg		Literatura
			e ₁		e ₂		Stos. mol.	t°	% DNB	t°	
			% DNB	t°	% DNB	t°					
21	naftalen	PD	46,7	50,3	64,4	50,5	1:1	50,8			45
	"	P	48	49,5	64	50,3	1:1	50,5			83
	"	P	47,7	48,1	62,6	48,3	1:1	48,9			99
	"	P	—	—	—	—	—	—			43
	"	e	51	51,0							89
22	naftol — α	e	52	49,7	60	50,8	1:1	51,2			96
23	" — β	P	22,6	75,5	83,2	75,0	1:1	94			99
	" "	P	66,5	56,5			1:1	145,8			101
24	naftyloamina— α	e	66,5	56,5							99
25	" — β	P	31	56,9	80	33	1:1	63,8			52
26	nitroanilina— <i>m</i>	PN	54	51,8			1:1		64	53,3	52
27	nitrobenzen	e	65	62,4							11
	"	P	12	—2	42	14	1:2	25			80
28	nitroerytryt	PN	?	?			1:1		40	26	23
29	nitrogliceryna	e	ok.30	42,4							108
30	nitromannit	e	17,1	5							79
31	nitropentaerytryt	e	47,5	65,5							108
32	nitrotoluen — <i>p</i>	e	80	82,4							108
33	oksybenzaldehyd— <i>m</i>	e	39	29,5							17
34	pikrynowy kwas	e	66	63							72
35	rezorcyna	e	52,5	62,2							29
36	tetryl	P	54,5	71	73,9	69	1:1	72			99
37	toluidyna — <i>p</i>	e	54	65,5							38
38	trójfenylokarbinol	e	48,5	16							53
39	trójnitrobenzen	e	82	82							66
	"	e	53	61,9							23
40	trójnitrokrezol	e	43,9	54,1							12
252	trójnitroksylen	e	44,8	55,4							34
41	trójnitrotoluen— α	e	82,2	76,4							39
	" "	PD (?)	43	51	51	51	1:1	51			17
		e	45,5	51							29

II o — Dwunitrobenzen

Nr. układu	Drugi składnik	Rodzaj układu	Eutektyki				Połączenie		Przebieg		Literatura
			e ₁		e ₂						
			$\frac{0}{100}$ DNB	t°	$\frac{0}{100}$ DNB	t°	Stos. mol.	t°	$\frac{0}{100}$ DNB	t°	
42	acenaften	e	39	71,5							56
43	aminofenol	e	55	89							59
44	anilina	e	6,1	—8,5							47
45	antracen	e	87,5	110							65
46	benzen	e	2,1	4,3							49
9	dwunitrobenzen- <i>m</i>	e	30	63							1
	" "	e	ok. 34	64							113
47	dwunitrobenzen- <i>p</i>	e	70	101,7							1
	" "	e	ok. 74	100							113
48	fenantren	e	61,5	74							49
49	fenylenodwuami- na — <i>m</i>	e	26	42							54
50	fenylenodwuami- na — <i>o</i>	e	52	74,1							54
51	fluoren	e	47	77							51
52	karbazol	e	85	107							64
53	mocznik	N	ok. 0	114,1					1,5-99	129,5	53
54	naftalen	e	37,1	61							47
55	naftyloamina — α	e	26	30,2							52
56	" — β	e	51	73,5							52
57	oksybenzaldehyd- <i>m</i>	e	43	84							72
58	toluidyna- <i>p</i>	e	26	31,5							53
59	trójfenylokarbinol	e	67	102							66

III p — Dwunitrobenzen

Nr. układu	Drugi składnik	Rodzaj układu	Eutektyki				Połączenie		Przebieg		Literatura
			e ₁		e ₂		Stos. mol.	t ^o	% DNB	t ^o	
			% DNB	t ^o	% DNB	t					
60	acenaften	e	21	79							56
61	anilina	e	ok.15								47
62	antracen	e	65	146							65
63	benzen	e	1,2	4,8							49
10	dwunitrobenzen— <i>m</i>	e	20	78,3							1
	" "	e	ok.15	79							113
47	dwunitrobenzen— <i>o</i>	e	30	101,7							1
	" "	e	ok.26	100							113
64	fenantren	P	22	79	29	79,5	1:3	81,5			49
65	fenylenodwuamina — <i>m</i>	P	19	55	71	58	1:2				54
66	fenylenodwuamina — <i>o</i>	e	35	84,3							54
67	fenylenodwuamina — <i>p</i>	P	38,5	112	47,5	112	1:1	114			54
68	fluoren	e	28	90							51
69	karbazol	e	66	143							64
70	mocznik	N	ok. 6	125						9-97 164	53
71	naftalen	PN	7	76,5			1:1		49	117	47
72	naftyloamina — <i>α</i>	PN	12-13	40			1:1		36	81,8	52
	" "	PN	18	40			1:1		36,5	81	90
73	naftyloamina — <i>β</i>	PN	33	88			1:1		46	91	52
	" "	PN	33	87			1:1		44	91,2	90
74	oksybenzaldehyd— <i>m</i>	e	20	91							72
75	toluidyna — <i>p</i>	e	16	36,5							53
76	trójfenylokarbinol	e	64	132							66

IV 1·2·4 — Dwunitrotoluen

Nr. układu	Drugi składnik	Rodzaj układu	Eutektyki				Połączenie		Przebieg		Literatura
			e ₁		e ₂		Stos. mol.	t°	DNT 1.2.4	t°	
			⁰ / ₀ DNT 1.2.4	t°	⁰ / ₀ DNT 1.2.4	t°					
77	acenaften	P					1:1	60			9
	"	P	25	54,8	55	60,8	1:1	61			19
	"	P	49	57,4	76	51,5	1:1	57,5			56
78	aminofenol — <i>m</i>	e	90	65							59
79	anilina	e	19,5	—13							45
80	antracen	e	91	66							65
81	benzen	e	21,5	—0,5							49
82	benzoesowy kwas	e	33,6	59,4							10a
83	centralit II (etyl.)	e	50	49,3							22
84	dwufenyloamina	PD	40	28,2	50	28,2	3:4	28,2			19
11	dwunitrobenzen— <i>m</i>	e	57	43							17
	" "	e	56,5	43,2							29
85	dwunitrotoluen 1 · 2 · 6	PD (?)	41	33,5	51	33,65	1:1	33,7			16
	dwunitrotoluen 1 · 2 · 6	e	45	31							15
86	fenantren	e	55	30							49
87	fenylenodwuami- na — <i>m</i>	e	55	35							54
88	fenylenodwuami- na — <i>o</i>	e	78,5	51,9							54
89	fenylenodwuami- na — <i>p</i>	e	72	49							54
90	fluoren	e	62	44							51
91	karbazol	e	89	62							64
92	mocznik	N	ok. 0	69,4					1-99	130	53
	"	N	ok. 0	68,5					1-99	130,5	91
93	naftalen	P	39	53	78,5	56	1:1	59			45

1 · 2 · 4 Dwunitrotoluen

Nr. układu	Drugi składnik	Rodzaj układu	Eutektyki				Połączenie		Przebieg		Literatura
			e ₁		e ₂		Stos. mol.	t°	DNT 1.2.4	t°	
			DNT 1.2.4	t°	DNT 1.2.4	t°					
94	naftyloamina— α	P	22	34	77	53	1:1	62			52
95	„ — β	e	66	42							52
426	nitroerytryt	e	39	40,1							114
96	nitrogliceryna	e	17	5,8							79
97	nitromannit	e	60	56,2							110
98	nitropentaerytryt	e	90	67,3							110
99	nitrotoluen—o (β)	e	21	-11,45							4
	„ p	e	47	26,5							3
	„ „	PD (?)	45	26,3	53	26,5	2:3	26,5			16
100	oksybenzaldehyd — m	e	76	55							72
101	pikrynowy kwas	PD (?)	55	52	70	52	2:1	52			112
	„ „	e	66,6	54							29
102	salicylowy kwas	e	96,1	49,4							10
103	tetryl	e	70,9	59,1							38
104	toluidyna — p	e	51	18							53
	„ „	e	50	15							70
105	trójfenylokarbinol	e	88	65							66
106	trójnitro-m-ksylen	e	94	67,7							2
107	trójnitrotoluen	PD (?)	47	45,1 ok.	60	44,55	3:2	45,2			16
	„	e	ok. 55	42,7							112
	„	e	ok. 50	45,6							3
	„	e	52	45,8							29

V 1 · 2 · 6 Dwunitrotoluen

Nr. układu	Drugi składnik	Rodzaj układu	Eutektyki				Połączenie		Przebieg		Literatura
			e ₁		e ₂		Stos. mol.	t ^o	DNT 1.2.6	t ^o	
			^o / ₀ DNT 1.2.6	t ^o	^o / ₀ DNT 1.2.6	t ^o					
108	acenaften	e	73	46							70
109	anilina	e	19,8	—13							47
110	antracen	e	94	54							70
111	benzen	e	17,7	0,1							47
85	dwunitrotoluen 1 · 2 · 4	PD (?)	49	35,65	59	33,5	1:1	33,7			16
	dwunitrotoluen 1 · 2 · 4	e	55	31							15
112	fenantren	e	64,1	40							47
113	fluoren	e	70	46							70
114	naftalen	e	67	34							4
115	naftyloamina—α	e	38	7,5							70
116	naftyloamina—β	e	76	45							70
117	nitrotoluen—p	PD	47	25,55	52	25,65	2:3	25,65			17
118	toluidyna—p	e	45	18							70
119	trójnitrotoluen	PD (?)	49	37,4	60	36,6	3:2	37,45			16

VI 1 · 2 · 3 Dwunitrotoluen

120	dwunitrotoluen 1 · 2 · 5	e	48	19,9							15
121	dwunitrotoluen 1 · 3 · 4	e	49,5	22,5							15

VII 1 · 2 · 5 Dwunitrotoluen

120	dwunitrotoluen 1 · 2 · 3	e	52	19,9							15
122	dwunitrotoluen 1 · 3 · 4	e	57	20,8							15

VIII 1·3·4 Dwunitrotoluen

Nr. układu	Drugi składnik	Rodzaj układu	Eutektyki				Połączenie		Przebiecie		Literatura
			e ₁		e ₂		Stos. mol.	t ⁰	0/0 DNT 1.3.4	t ⁰	
			0/0 DNT 1.3.4	t ⁰	0/0 DNT 1.3.4	t ⁰					
123	acenaften	e	70	39							70
124	anilina	e	35	—15							49
	"	e	31	—17							70
125	antracen	e	98	50							70
126	benzen	e	43	— 5							49
121	dwunitrotoluen 1.2.3	e	50,5	22,5							15
122	dwunitrotoluen 1.2.5	e	43	20,8							15
127	fenantren	e	67,7	34							49
128	fluoren	e	71	37							70
129	naftalen	e	67	30							49
130	naftyloamina— α	e	46	10							70
	" — β	e	72	33							70
131	toluidyna — p	e	59	11							70

IX 1·3·5 Dwunitrotoluen

132	acenaften	P	27	79	85	72	1:1	94			70
133	anilina	P (PN)	8,3	—9,2			1:1	44,5	(70	44,5)	47
	"	P	8	—13	68	46	1:1	46,5			70
134	antracen	e	86	76							70
135	fluoren	e	61	42							70
136	naftalen	P	39	56	74	58,8	1:1	63,2			47
137	naftyloamina— α	P	13	40	88	75	1:1	107,8			70
	" — β	PD	60	53	73	53	1:1	53			70
138	toluidyna—p	PN	39	22			1:1		50	25	70

X Dwunitro - p - ksyleny

139	dwunitro-p-ksylen 2·6+dwunitro-p-ksylen 2·3						1:1	96,2			115
-----	---	--	--	--	--	--	-----	------	--	--	-----

XI 1 · 2 · 4 Dwunitrofenol

Nr. układu	Drugi składnik	Rodzaj układu	Eutektyki				Połączenie		Przebieg		Literatura
			e ₁		e ₂		Stos. mol.	t°	DNF 1.2.4	t°	
			0/0 DNF 1.2.4	t°	0/0 DNF 1.2.4	t°					
143	acenaften	P	29	74	68	83	1:1	86			56
144	acetanilid	e	49	79,5							11
145	acetofenon	e	21	12							58
146	anilina	P	3	—9	67	74	1:1	75			48
147	antracen	e	84,5	101							65
148	azobenzen	e	28	54							74
149	benzhydrol	e	19	51							75
150	benzofenon	e	20	35							58
151	bursztynowy imid.	e	69	85							71
152	bursztynowy kwas	e	99	111							76
153	chinon	e	51	37							67
154	cynamonowy kwas	PD	59	91	70	91	1:1	91			76
155	dwufenyloamina	e	28	41,6							55
156	fenantren	e	48	61							50
157	fenchon	e	6	2							73
158	fenylenodwuamina — m	P	19	53	75	91,5	1:1	100			60
159	fenylenodwuamina — o	P	43	72	74	85,3	1:1	85			60
160	fenylenodwuamina — p	P, PN	37,5	88,5	97	107	3:1 2:1	118 —	74	109	60 51
161	fluoren	e	48	74							63
162	kamfora	e	39	67							57
163	karbazol	e	83	98,6							95
164	naftalen	P	20,0	72	74,9	90,2	1:1	91,7			45
	"	P	20,2	72	71,9	88	1:1	91,5			52
165	naftyloamina — α	P	6,5	42	75	90	1:1	104,5			

XIV 1 · 2 · 4 Dwunitro-chlorobenzen

Nr. układu	Drugi składnik	Rodzaj układu	Eutektyki						Literatura
			e ₁						
			$\frac{0}{0}$ DNB 1.2.4	t ⁰					
175	nitromannit	e	75	44,5					108
176	nitropentaerytryt	e	97	49,0					108
177	pikrylu chlorek	e	55	25,6					12
	" "	e	56	25,0					13

XV

$\frac{0}{0}$
DNBrB

178	dwunitrobromoben- zen 2 · 4 · 1 + centralitII (etylowy)	e	48	47,5				22
-----	---	---	----	------	--	--	--	----

XVI

$\frac{0}{0}$
DNFB

179	dwunitrofluoroben- zen 2 · 4 · 1 + nitrofluorobenzen -p	e	>10	>21				27
-----	---	---	-----	-----	--	--	--	----

XVII

$\frac{0}{0}$ DNA

357	dwunitroanilina + tetryl	e	19,3	98,8				40
-----	-----------------------------	---	------	------	--	--	--	----

XVIII

$\frac{0}{0}$
DNA_c

422	dwunitroacetani- lid + p-nitroa- cetanilid	e	94,6	115,2				28
-----	--	---	------	-------	--	--	--	----

XIX s — Trójnitrobenzen

Nr. układu	Drugi składnik	Rodzaj układu	Eutektyki				Połączenie		Przebieg		Literatura
			e ₁		e ₂		stos. mol.	t°	°/o TNB	t°	
			°/o TNB	t°	°/o TNB	t°					
180	acenaften	P	8	87	94	115	1:1	161			63
181	anilina	P	0,6— —1,6	ok. -6	91,3	101	1:1	125			45
182	antracen	P	49	162	96	112	1:1	165			65
183	dwufenyloamina	P	14,7	47	82,6	95	2:1	100,3			102
184	dwumetylopyron	e	70	80							98
39	dwunitrobenzen — m	e	47	61,9							23
	" "	e	56,1	54,1							12
185	dwupirydył — γ γ	P	24,3	93	79,8	99	1:1	111,0			97
186	fenantren	P	18,0	85,5	85,4	104	1:1	125			49
187	fenylenodwuamina — m	P	18	45	93	105	1:1	168			68
188	fenylenodwuamina — o	P	7	92	97	108	1:1	163			68
189	fenylenodwuamina — p	P	36	106	91	101,5	1:1	145,5			68
190	dwufenylowy eter	e	13	25							98
191	fluoren	P	36	86	80	98,5	3:2	105			51
192	fluorenon	P	16	69	44	78	1:2	79			98
193	heksogen	e	ok.87	113,8							109
194	hydrochinon	P	60	128	85	102	1:1	131			98
195	jododwufenyl	e	63	88,5							87
196	kamfora	RV	41,7	73,8							30
197	karbazol	P	44	195	97,5	120	1:1	203			64
198	ksanton	e	76	100							98
199	kumaryna	P	33	44	52	40	1:2	44			98
200	naftalen	P	18,5	114	95,1	77	1:1	151			45
201	naftyloamina — α	P	2	47	?	?	1:1	?			52

s — Trójnitrobenzen

Nr. układu	Drugi składnik	Rodzaj układu	Eutektyki				Połączenie		Przebiecie		Literatura
			e ₁		e ₂		Stos. mol.	t ⁰	t ⁰	t ⁰	
			⁰ / ₀ TNB	t ⁰	⁰ / ₀ TNB	t ⁰					
202	naftyloamina—β	P	18	98	91	108	1 : 1	161			52
	" "	P	18	100	91	109	1 : 1	161			90,91
203	nitroanilina — m	P	41.9	91	75.3	91.5	1 : 1	97.5			97
204	nitroanilina — p	e	70	86							97
205	nitrobenzen	P	4.2	5.5	57	43	1 : 1	66.3			23
423	nitroerytryt	e	37	45.8							114
206	nitromannit	e	45	78.7							108
207	nitropentaerytryt	e	70	101.1							108
208	rezorcyna	P	53.2	95	91.0	95	2 : 1	103.5			100
209	tetryl	e	α-50 β-60	86.0 75.5							8
210	trójbromofenol	e	26	76							98
211	trójfenylokarbinol	P	52	133	85	112	3 : 2	134.5			66
212	trójnitroksylen	e	83,6	104,6							39
213	trójnitrorezorcyna	RV	69	87.2							33

XX 1.2.4.6 Trójnitoluen (α)

Nr. układu	Drugi składnik	Rodzaj układu	Eutektyki				Połączenie		Przebieg		Literatura
			e ₁		e ₂		Stos. mol.	t ₀	0/0 TNT	t ⁰	
			0/0 TNT	t ⁰	0/0 TNT	t ⁰					
214	acenaften	P					1:1	109			9
	"	"	21	82,7	94	75	1:1	109,7			19
	"	"	18	81	92	72	1:1	112			63
215	aminoacetofenon- <i>p</i>	P	30	85	90	73	1:1	94			21
216	anilina	P	3,6	—8	93	60	1:1	85			45
217	antracen	e	94	75							67
218	benzoesowy kwas	e	38,3	64,5							10a
219	centralit II (etylowy)	e	35	53,4							22
220	dwufenyloamina	PD	48	31	55	31	2:3	31			19
41	dwunitrobenzen- <i>m</i>	PD (?)	49	51	57	51	1:1	51			17
	" "	e	54,5	51							29
107	dwunitrotoluen 1 · 2 · 4	PD (?)	40	44,55	53	45,1	2:3	45,2			16
	" "	e	50	45,6							3
	" "	e	46	45 ok.							81
	" "	e	40-50	42,7							112
	" "	e	48	45,8							29
119	dwunitrotoluen 1 · 2 · 6	PD (?)	40	36,6	51	37,4	2:3	37,45			16
221	fenantren	P	35	77	85	69	1:1	87,5			49
	"	P					1:1	84			9
222	fenylenodwuami- na— <i>m</i>	P	9,5	57,5	94	70	1:1	105			68
223	fenylenodwuami- na— <i>o</i>	P	43	83	91	65	1:1	97,5			68
224	fenylenodwuami- na— <i>p</i>	P	62	88	92	64	1:1	93			68
225	fluoren	P	42,5	78,5	83	72	1:1	85			51

1 · 2 · 4 · 6 Trójnitrotoluen (α)

Nr. układu	Drugi składnik	Rodzaj układu	Eutektyki				Połączenie		Przebieg		Literatura
			e ₁		e ₂		Stos. mol.	t°	0/0 TNT	t°	
			0/0 TNT	t°	0/0 TNT	t°					
226	heksogen	e	97,5	78,6							109
228	kamfora	e	57	52							20
229	karbazol	PN	95	75			1:1		69	140	64
	"	PN	95,5	73,5			1:1		70	140	90
230	naftalen	P	23,8	71	92,8	72	1:1	96,5			44
231	nitrobenzen	e	7	2							23
232	nitronaftalen	P	20	48,5	73	61,3	1:1	64,7			112
233	nitrogliceryna	e	17,6	7,0							103
	"	e	15	6,4							80
234	nitroerytryt	PN	19	52,4			4:1		65	65,5	110
235	nitromannit	e	57,5	62,8							108
236	nitropentaerytryt	e	87	76,1							108
237	nitrotoluen } α	e	16	—15,6							4
	} β	e	19,5	— 9,7							
238	nitrotoluen—p	e	ok. 42	34							3
	" "	PD (?)	40	34,05	45	34,0	2:3	34,05			17
239	oksybenzaldehyd-m	e	80	65,5							72
240	pikrynowy kwas	e	65	59,8							106
	" "	e	66	55							20
	" "	e	68	59							29
241	pikrylu siarczek	e	86,5	78,3							92
242	salicylowy kwas	e	93,7	76,3							10
243	sześcinitrodwufenyloamina	e	88	78,2							18

1 · 2 · 4 · 6 Trójnitrotoluen (α)

Nr. układu	Drugi składnik	Rodzaj układu	Eutektyki				Połączenie		Przebieg		Literatura
			e ₁		e ₂		Stos. mol.	t°	0/0 TNT	t°	
			0/0 TNT	t°	0/0 TNT	t°					
244	tetryl	PD	52	65,5	65	65,75	3:2				18
	"	PD	52	68	67	68	2:1				105
	"	e	57,9	58,3							38
245	trójfenylokarbinol	e	92	76							66
246	trójnitro-m-krezol	e	43,3	41,3							34
247	trójnitro-m-ksylen	e	92	74,8							2
	" "	e	92	75,2							39
248	trójnitrorezorcyna	R V	80,7	67,6							33
422	trójnitrotoluen 1 · 2 · 3 · 4	e	59	67,3							15
423	" 1 · 3 · 4 · 6	PD	52	60	70	59	3:2	59,5			15
249	" "	PD	52,7	58,2	67	56,3	3:2	59			17

XXI 1 · 2 · 3 · 4 Trójnitrotoluen (β)

422	trójnitrotoluen 1 · 2 · 4 · 6	e	41	67,3							15
424	trójnitrotoluen 1 · 3 · 4 · 6	PD	37	73,5	47,5	73,5	2:3	74,5			15

XXII 1 · 3 · 4 · 6 Trójnitrotoluen (γ)

423	trójnitrotoluen 1 · 2 · 4 · 6	PD	30	49	48	60	2:3	59,5			15
249	" "	PD	33	56,3	47,3	58,2	2:3	59			17
424	trójnitrotoluen 1 · 2 · 3 · 4	PD	52,5	73,5	63	73,5	3:2	74,5			15

XXIII 2.4.6 Trójnitro-m-ksylen

Nr. układu	Drugi składnik	Rodzaj układu	Eutektyki				Połączenie		Przebiecie		Literatura
			e ₁		e ₂		Stos. mol.	t°	o/o TNX	t°	
			o/o TNX	t°	o/o TNX	t°					
250	acenaften	e	19,3	84,0							39
251	antracen	e	64,4	151,2							39
252	dwunitroben-										
	zen — m	e	17,8	76,4							39
106	dwunitrotoluen										
	1. 2. 4	e	6,0	67,7							2
253	fenantren	e	27,3	86,9							39
254	fluoren	e	35,5	100,6							39
255	naftalen	e	7,6	76,0							39
256	nitrotoluen — p	e	2,0	50,5							2
257	pikramid	e	23,5	110,8							39
258	pikrylu chlorek	e	12,8	73,2							39
259	pikrynowy kwas	e	21,7	105,8							39
260	tetryl	e	23,5	110,8							39
212	trójnitrobenzen	RV	16,4	104,6							39
261	trójnitrokrezol	e	17,2	84,6							39
262	trójnitrorezorcyna	e	37,5	141,3							39
247	trójnitrotoluen — α	e	8,0	74,8							2
	" "	RV	8,0	75,2							39

XXIV Kwas pikrynowy

Nr. układu	Drugi składnik	Rodzaj układu	Eutektyki				Połączenie		Przebieg		Literatura
			e ₁		e ₂		Stos. mol.	t°	°/o K.P.	t°	
			°/o K.P.	t°	°/o K.P.	t°					
434	acenaften	P	10	86,1	94	113,8	1:1	151,5			56
	"	"	9,7	87,6	90,7	112,3	1:1	160,8			35
435	acenaftylen	P	7,3	90,4	95,6	113,9	1:1	165,3			35
436	acetofenon	PN	12,3	16,5			1:1		56	50	58
437	antracen	PN	88,1	110			1:1		63	141	46
	"	"	90	110			1:1		63	141	90
438	azobenzen	e	32,5	56							74
439	benzhydrol	P	15	54,5	89	113	2:1	131			75
440	benzofenon	PD	29	27	37,5	27	1:1	27			58
441	benzylonaftalen—α	P	8,4	37,8	65,2	87,5	1:1	97,0			35
442	bromonaftalen—α	P	ok. 0	ok. -5	80,8	105,6	1:1	129,6			35
263	bromonaftalen—β	P	10,4	50,6	66,6	76,2	1:1	83,5			35
264	bromonaftyloamina — 1 · 2	} P PN	5	61	90	113	1:1 2:3 (?)	178		117	24
265	bursztynowy imid	e	66,5 ok.	79							71
266	bursztynowy kwas	e	100	121							76
267	centralit II (etylowy)	e	24,5	51,8							22
268	chinon	e	70	16 ok.							65
269	chloronaftalen—α	P	ok. 0	-17	83,7	104,7	1:1	125,7			35
270	" —β	P	17,6	49,5	67,3	79,2	1:1	81,5			35
271	cynamonowy kwas	P	50	105	78	103	1:1	106,5			76
272	dwubenzyl	e	18,7	47,1							35
273	dwufenyl	e	38,6	54,1							35
274	dwufenyloamina	PN	24	43			1:1		56	67,0	55
275	dwufenylometan	N	11,1	23,9			t. kr.	ok. 104	52,5- -75,2	90,8	35
	"	e	7	22,5							61

Kwas pikrynowy

Nr. układu	Drugi składnik	Rodzaj układu	Eutektyki				Połączenie		Przebieg		Literatura
			e ₁		e ₂		stos. mol.	t°	°/o K.P.	t°	
			°/o K.P.	t°	°/o K.P.	t°					
34	dwunitrobenzen- <i>m</i>	e	47,5	62,2							29
276	dwunitronaftalen 1 · 5	e	90	113,6							111
277	dwunitronaftalen 1 · 8	e	57	93							111
101	dwunitrotoluen 1 · 2 · 4	PD (?)	30	51,6	45	51,6	1:2	ok. 52			112
	"	e	33,4	54							29
278	fenantren	P	23,5	81,6	81,4	93,8	1:1	132,8			35
279	fenchon	e	10	ok. 0							73
280	fenol	P	15,5	36	78	80	1:1	85			44
	"	"	16	36	78	80	1:1	85			112
	"	"	13,5	36	77,1	80,6	1:1	83,1			86
281	fluoren	P	44,5	80,5	66	80	1:1	84			51
282	gwajakol	P	3,6	26,55	76,6	86	1:1	88,6			85
283	heksogen	e	88	112,9							109
284	kamfora	e	40	71							63
285	karbazol	P	49	181,5	95	113	1:1	183			57
286	krezol - <i>m</i>	P	1,1	10,2	41,7	60,0	1:2	61,6			42
287	krezol - <i>o</i>	P	1,6	29,4	62	87,4	1:1	89,8			42
288	krezol - <i>p</i>	PN	5,9	30,1			1:1		47	65,6	42
289	naftalen	P	7	78	95,4	111	1:1	147			44
	"	"	19,6	77,5	95	115	1:1	149,5			94
	"	"	20	78	95,5	111	1:1	150			90
	"	"	21,7	78,5	96,6	114	1:1	151			93
290	naftol—β	"	15	106	94,8	85	1:1	145,8			99
291	nitrofenol— <i>m</i>	e	55,6	71							47
292	nitrofenol— <i>o</i>	e	33	34							47

Kwas pikrynowy

Nr. układu	Drugi składnik	Rodzaj układu	Eutektyki				Połączenie		Przebieg		Literatura
			e ₁		e ₂		Stos. mol.	t°	0/0 K.P.	t°	
			0/0 K.P.	t°	0/0 K.P.	t°					
293	nitrofenol—p	e	60,6	79							47
294	nitroacenaften	RV	55,4	69,7							35
295	nitronaftalen—α	PN	17,6	35,7			1:1		52,5	54,7	35
	" "	"	15,8	49,8			1:1		56,8	70,8	41
296	oksybenzaldehyd—m	PD	26	88	73	88	1:1	88,9			72
	" "	"	28	90	73,5	90	1:1— —1:5	90			90
297	octowy kwas	e	3,6	14,1							42
298	pikramid	RV	88,5	113,5							37
299	pikrylu chlorek	RV	31,3	57,5							36
300	pirokatechina	P	26,3	96,35	89,3	104,2	1:1	124,1			85
301	reten	P	19,8	60,1	74,7	100,7	1:1	120,9			35
302	rezorcyna	P	41,0	93,7	82,9	95,1	1:1	100,3			85
303	salicylowy aldehyd	PN					1:1		60	55	
		PN	6,2	—6,5			1:2		35	35	77
304	stilben	PN	63,7	90,2			1:1		57,5	92,8	35
305	szczawian dwumetylu	e	44	38							76
306	tetryl	e	37,6	76							38
307	trójfenylokarbinol	P	33	122	77	110	1:1	138,5			66
308	trójfenylometan	N	9,4	82,3			t.	140,3	28,5— —90		35
	"	"	15	86,5			kryt.	144,5	27,92		62
	"	"	8,5	86				144,5	25— —91,5		90
309	toluylowy kwas—m	e	34,0	89,9							42
310	" " —o	e	27,3	89,0							42
311	trójnitrokrezol	e	36,5	52,5							34
259	trójnitroksylen	e	78,3	105,8							39
240	trójnitrotoluen—α	e	32	59							29
	"	e	34	55							20
	"	e	35	59,8							106
312	tymol	P	3,2	48,2	53,5	96,0	1:1	96,8			42

XXV 2 · 4 · 6 Trójnitro-m-krezol

Nr. układu	Drugi składnik	Rodzaj układu	Eutektyki				Połączenie		Przebieg		Literatura
			e ₁		e ₂		Stos. mol.	t°	0/0 TNK	t°	
			0/0 TNK	t°	0/0 TNK	t°					
313	acenaften	P	20,2	84,8	90,9	88,2	1:1	117,9			34
40	dwunitrobenzen- <i>m</i>	e	55,2	55,4							34
314	fenantren	P	22,4	84,2	86,5	85,6	1:1	113,1			34
315	fluoren	P	32,6	90,5	86,2	85,4	1:1	107,2			34
316	naftalen	P	10	76,4	93	87	1:1	124,5			94
311	pikrynowy kwas	e	63,5	52,5							34
317	reten	P	11,4	73,5	93,3	89,5	1:1	118,3			34
318	tetryl	e	57,7	64,4							34
246	trójnitrotoluen— <i>α</i>	e	56,7	41,3							34

XXVI Trójnitrorezorcyna

Nr. układu	Drugi składnik	Rodzaj układu	Eutektyki				Połączenie		Przebieg		Literatura
			e ₁		e ₂		Stos. mol.	t°	0/0 TNR	t°	
			0/0 TNR	t°	0/0 TNR	t°					
319	acenaften	P	10.7	89.5	78.3	136.1	1:1	156.0			33
320	anilina	P	(rozkład przy st ap.)								34
321	antracen	P	45.4	170.1	84.5	151.4	1:1				33
322	benzylonaftalen—α	P	45				1:1	134.3			33
323	bromonaftalen—α	PN	ok. 0				1:1		42.7	101.2	33
324	„ —β	PN	2.2	56.9			1:1		50	131.7	33
325	chloronaftalen—α	PN					1:1		46.4	109.8	33
326	dwubenzyl	e	6.6	50.7							33
327	dwufenyl	e	16.6	61.5							33
328	dwufenylometan	e	2.5	22.6							33
329	fenantren	P	8.3	85.7	70.7	125.6	1:1	137.7			33

Nr. układu	Drugi składnik	Rodzaj układu	Eutektyki				Połączenie		Przebiecie		Literatura
			e ₁		e ₂		Stos. mol.	t°	°/o TNR	t°	
			°/o TNR	t°	°/o TNR	t°					
330	fluoren	PN	24,4	97,1							33
331	naftalen	P	4,3	79,2	86,4	148,8	1:1				33
332	nitroacenaften	e	52,3	80,3							33
333	nitroanilina— <i>m</i>	P PN	82,3 23,6	140,2 98,6			1:1 1:2	156,6	47,0	106,8	34
334	nitroanilina— <i>o</i>	e	35,8	45,6							34
335	nitroanilina— <i>p</i>	P	37,7	112,2	71,7	124,7	1:1	132,3			34
336	nitronaftalen— <i>α</i>	e	15,7	45,2							33
337	reten	P	16,6	76,2	66,4	125,6	1:1				33
338	stilben	PN	19,2	114,6			1:1				33
339	tetryl	e	22,7	83							38
340	trójfenylometan	e	4	91,2							33
213	trójnitrobenzen	RV	31	87,2							33
262	trójnitroksylen	RV	62,5	141,3							33 39
248	trójnitrotoluen— <i>α</i>	RV	19,3	67,6							33

XXVII 1 · 2 · 4 · 6 Trójnitroa nizol

			°/o TNA		°/o TNA					
443	bromonaftyloamina (4— <i>I</i>)	P	15	59	72	78	1:1	80		25
444	dwufenyloamina	"	32	30	55	28	1:1	33		25
445	naftyloamina— <i>α</i>	"	17	52	70	42	1:1	75		25
446	" — <i>β</i>	"	13	40	59	40	1:1	52		25
427	nitroerytryl	"	24	52	84	58,6	2:1	61,6		114
447	nitrogliceryna	e	25	4,4						79
448	tetryl	e	70,5	22,8						40

XXVIII Pikrylu chlorek.

Nr. układu	Drugi składnik	Rodzaj układu	Eutektyki				Połączenie		Przebieg		Literatura
			e ₁		e ₂		Stos. mol.	t°	°/o Ch.P	t°	
			°/o Ch.P.	t°	°/o Ch.P.	t°					
341	acenaften	P	27,3	79,8	91,5	66,2	1:1	113,2			36
342	acenaftylen	P	26,8	78,1	92,2	67,8	1:1	109,4			36
343	antracen	PN	84,1	62,6			1:1		63	141,6	36
177	dwunitrochlorobenzen	e	45	25,6							12
	"	"	44	25,0							13
344	fenantren	P	42,3	63,5	83,2	57,9	1:1	82,4			36
345	fluoren	P	52,5	60,9	84,8	50,0	1:1	64,6			36
346	naftalen	P	28,6	66,5	91,6	63,5	1:1	91,2			36
299	pikrynowy kwas	RV	68,7	57,5							36
347	reten	P	34,5	47,5	71,2	45,5	1:1	53,5			36
348	tetryl	e	60,6	57,8							36
258	trójnitroksylen	e	87,2	73,2							39

XXIX Pikramid.

			% PA		% PA		% PA				
349	acenaften	P	4,6	93,6	93,2	178,1	1:1	195,4		37	
350	antracen	P	50,3	152,3	74,5	149,6	1:1	158,8		37	
351	fenantren	P	15,7	93,4	70,4	147,1	1:1	160,2		37	
352	fluoren	PN	3,7	96,3			1:1		53	127,5	37
353	naftalen	P	10,5	75,8	84,6	157,6	1:1	168,8		37	
298	pikrynowy kwas	RV	11,5	113,5						37	
354	reten	P	12,3	76,7			1:1	125,1		37	
355	tetryl	e	15,9	110,8						40	
257	trójnitroksylen	e	76,5	110,8						39	

XXX 2 · 4 · 6 Trójnitro-fenylometylo-nitroamina (Tetryl)

Nr. układu	Drugi składnik	Rodzaj układu	Eutektyki				Połączenie		Przebiecie		Literatura
			e ₁		e ₂						
			$\frac{0}{0}$ T	t ⁰	$\frac{0}{0}$ T	t ⁰	Stos. mol.	t ⁰	$\frac{0}{0}$ T	t ⁰	
356	acenaften	P	48,5	70,2	73,0	89,5	1:1	92,4			40
357	dwunitroanilina	e	80,7	98,8							40
36	dwunitrobenzen- <i>m</i>	e	46	65,5							38
171	dwunitrofenol	RV	55,6	83,1							38
103	dwunitrotoluen 1 · 2 · 4	e	29,1	59,1							38
358	fenantren	PN	46	67,8			1:1		49,5	73,2	40
359	fluoren	PN	5	75,7			1:1		56,5	77,5	40
360	heksogen	e	ok. 90	118,1							109
361	kamfora	e	73,3	102,9							40
362	naftalen	P	29	70,8	75	82,5	1:1	86,8			40
363	nitroanilina— <i>m</i>	e	62,5	78,3							38
364	„ — <i>o</i>	e	33,6	49,7							38
365	„ — <i>p</i>	e	74,1	87,2							38
366	nitrofenol— <i>o</i>	RV	22,1	40,2							38
367	„ — <i>p</i>	RV	66,8	80,6							38
368	nitropentaerytryt	e	70	111,3							110
369	nitrotoluen— <i>p</i>	e	25	44,4							18
	„ „	e	23,6	46,6							38
355	pikramid	e	84,1	110,8							40
348	pikrylu chlorek	e	39,4	57,8							40
306	pikrynowy kwas	e	62,4	76							38
370	reten	PN	30	56,7			1:1		33,5	61,7	40

2 · 4 · 6 Trójnitro-fenilo-metylo-nitroamina (Tetryl).

Nr. układu	Drugi składnik	Rodzaj układu	Eutektyki				Połączenie		Przebieg		Literatura
			e ₁		e ₂		Stos. mol.	t°	o/o T	t°	
			o/o T	t°	o/o T	t°					
448	trójnitroanizol	e	29,5	22,8							40
209	trójnitrobenzen—α	e	50	86,0							8
	„ —β	e	40	75,5							
318	trójnitrokrezol	e	40-41	78							38
260	trójnitroksylen	e	76.5	110.8							40
339	trójnitrorezorcyna	e	77.3	83							38
244	trójnitrotoluen	PD	35	65,7	48	65,5	2:3	66,0			18
	„	e	42,1	58,8							38
	„	PD	33	68	48	68	1:2	68			105

XXXI 1 · 5 Dwunitronaftalen

Nr.	Składnik	Rodzaj	°/o DN								Literatura
			°/o	t°							
378	dwunitronaftalen 1 · 8	R III	50	182							84
			(mini mum)								
379	nitronaftalen	e	8	54,5							84
276	pikrynowy kwas	e	10	113,6							111
380	trójnitronaftalen 1 · 3 · 5	e	10	101							84
381	trójnitronaftalen 1 · 3 · 8	R III	27	165							84
			(mini mum)								

XXXII 1 · 8 Dwunitronaftalen

Nr.	Składnik	Rodzaj	°/o								Literatura
			°/o	t°							
378	dwunitronaftalen 1 · 5	R III	50	182							84
			(mini mum)								
382	nitronaftalen	e	6	44							84
277	pikrynowy kwas	e	43	93							111
383	trójnitronaftalen 1 · 3 · 8	R III	52	135							84
			(mini mum)								
384	trójnitronaftalen 1 · 3 · 5	e	22	88							84

XXXIII 1 · 3 · 5 Trójnitronaftalen

[illegible]

XXXIV 1 · 3 · 8 Trójnitronaftalen

381	dwunitronaftalen 1 · 5	R III	73 (mini)	165 mum)									84
383	dwunitronaftalen 1 · 8	R III	48 (mini)	135 mum)									84
385	trójnitrónaftalen 1 · 3 · 5	P ^N P P	22.5	104	36	97	1:1 1:3 2:1	112.5 185	39,5	104			84
388	trójnitrónaftalen 1 · 2 · 5	RV	60	96.0									84
389	trójnitrónaftalen 1 · 4 · 5	e	29	105									84

XXXV 1 · 2 · 5 Trójnitronaftalen

386	trójnitronaftalen 1 · 3 · 5	R I								84
388	trójnitronaftalen 1 · 3 · 8	e	40	96.0						84
390	trójnitronaftalen 1 · 4 · 5	N								84

XXXVI 1 · 4 · 5 Trójnitronaftalen

387	trójnitronaftalen 1 · 3 · 5	N								84
389	trójnitronaftalen 1 · 3 · 8	e	71	105						84
390	trójnitronaftalen 1 · 2 · 5	N								84

XXXVII Trójnitro-trójmetyleno-trójamina (heksogen)

Nr. układu	Drugi składnik	Rodzaj układu	Eutektyki							Literatura
			e ₁							
			0/0 H	t°						
371	centralit II (etylowy)	e	3	70,4						109
372	centralit I (metylowy)	e	17	112,4						109
373	dwufenyloamina	e	ok. 0	52,5						109
17	dwunitrobenzen— <i>m</i>	e	8	85,5						109
374	kamfora	e	22	137,5						109
375	nitroanizol— <i>p</i>	e	ok. 0,5	50,9						109
376	nitronaftalen	e	ok. 1,5	55,4						109
377	nitrotoluen— <i>p</i>	a	ok. 0,5	50,4						109
283	pikrynowy kwas	a	12	112,9						109
360	tetryl	e	62,4	76						109
193	trójnitrobenzen	e	ok. 3	113,8						109
226	trójnitrotoluen	e	2,5	78,6						109

XXXVIII Trójazotan gliceryny (nitrogliceryna)

NG									
			0/0						
391	centralit II (etylowy)	e							82
29	dwunitrobenzen—m	e	82.9	5					79
96	dwunitrotoluen 1 · 2 · 4	e	83	5.8					79
447	trójnitroanizol 1 · 2 · 4 · 6	e	75	4.4					79
233	trójnitrotoluen 1 · 2 · 4 · 6	e	82.4	7.0					103
	trójnitrotoluen 1 · 2 · 4 · 6	e	85	6.4					79

XXXIX Czteroazotan erytrytu (nitroerytryt)

Nr. układu	Drugi składnik	Rodzaj układu	Eutektyki				Połączenie		Przebiecie		Literatura
			e ₁		e ₂		Stos. mol.	t ^o	o/o NE	t ^o	
			o/o NE	t ^o	o/o NE	t ^o					
425	centralit II (etylowy)	e	37	42,2							114
28	dwunirobenzen—m	e	70	42,4							108
426	dwunitrotoluen 1 · 2 · 4	e	61	40,1							114
392	nitrofenetol — p	e	50	41,1							110
393	nitromannit	e	81,5	57,6							108
394	nitropentaerytryt	e	95	59,5							108
395	nitrotoluen—p	e	47	32,4							108
427	trójnitroanizol	P	16	58,6	76	52	1:2	61,6			114
428	trójnitrobenzen	e	67	45,8							114
234	trójnitrotoluen	PN	81	52,4			1:4		35	65,5	110

XL Sześćcioazotan mannitu (nitromannit)

			o/o NM		o/o NM		o/o NM		
			o/o NM	t°	o/o NM	t°	o/o NM	t°	
396	centralit III (etylowy)	e	53,5	52,1					108
397	centralit I (metyl.)	e	57	77,4					108
398	dwumetylowy eter hydrochinonu	e	10	53,5					110
141	dwunitroanizol 1 · 3 · 5	e	55	77,6					108
30	dwunitrobenzen—m	e	52,5	65,5					108
175	dwunitrochloroben- zen 2 · 4 · 1	e	25	44,5					108
97	dwunitrotoluen 1 · 2 · 4	e	40	56,2					110
429	kamfora	e	45	5,8					114
399	naftalen	e	20	77,3					108
400	nitroanilinā—m	e	70	90					110

Sześćcioazotan mannitu (nitromannit)

Nr. układu	Drugi składnik	Rodzaj układu	Eutektyki				Połączenie		Przebiecie		Literatura
			e ₁		e ₂		Stos. mol.	t°	°/o NM	t°	
			°/o NM	t°	°/o NM	t°					
401	nitroanizol— <i>p</i>	PN	8	50,8			1:2		58	78,0	108
402	nitrobenzaldehyd. <i>m</i>	PN	13	36,8			1:2		54	63	110
403	" <i>-p</i>	e	64	72,8							110
404	nitrobenzoesan etylu— <i>m</i>	PN	13	36,8			2:1		45	64,5	110
405	nitrobenzoesan etylu— <i>p</i>	PN	27	47,8			2:1		43	57,5	110
406	nitrochlorobenzen- <i>o</i>	e	15,5	29,7							108
407	nitrochlorobenzen- <i>p</i>	e	43	65,6							110
393	nitroerytryt	e	18,5	57,6							108
408	nitrofenetol— <i>p</i>	PN	5	56,8			1:2		56	81,8	108
409	nitrofenol— <i>p</i>	e	62	95,6							110
410	nitronaftalen— <i>α</i>	PN	14	52,5			1:1		27	55,6	108
411	nitropentaerytryt	e	80	101,3							108
430	nitrotoluen— <i>m</i>	PN	8	14,4			1:2		43	58	114
412	nitrotoluen— <i>p</i>	PN	12,5	49,2			1:2		54	71	108
206	Trójnitrobenzen	e	55	78,7							108
235	trójnitrotoluen 1 · 2 · 4 · 6	e	42,5	62,8							108

XLI Czteroazotan pentaerytrytu (nitropentaerytryt)

o/o NP											
413	centralit II (etylowy)	e	12	68,0							108
414	" I (metylowy)	e	32,5	102,7							108
415	dwufenyloamina	e	1	52,7							110
431	dwunitrodwumetylooksamid	e	38	100,3							114

Czteroazotan pentaerytryto (nitropentaerytryt)

Nr, układu	Drugi składnik	Rodzaj układu	Eutektyki								Literatura
			e ₁		e ₂						
			$\frac{0}{0}$ NP	t ⁰	$\frac{0}{0}$ NP	t ⁰					
142	dwunitroanizol 1 · 3 · 5	e	20	94,7							108
31	dwunitrobenzen- <i>m</i>	e	20	82,4							108
176	dwunitrochloroben- zen 2 · 4 · 1	e	3	49,0							108
98	dwunitrotoluen 1 · 2 · 4	e	10	67,3							110
432	fenylouretan	e	1	48,6							114
433	ftalid	e	20	65,9							114
416	kamfora	R V	36	91,4							110
417	naftalen	e	7	79,1							108
418	nitroanizol— <i>p</i>	e	5	50,8							108
394	nitroerytryt	e	5	59,5							108
411	nitromannit	e	20	101,3							108
419	nitronaftalen	e	4	55,1							108
420	nitrotoluen	e	10	50,2							108
421	Sześcioazotan dwu- pentaerytrytu	R I	—	—							14
368	tetryl	e	30	111,3							110
207	trójnizobenzen	e	30	101,1							108
236	trójnitrotoluen	e	13	76,1							108

B. UKŁADY TRÓJSKŁADNIKOWE

Nr. układu	S k ł a d n i k i	P. T. eutektyki	Literatura
1	dwunitrobenzeny— <i>m, o i p</i>	60 ⁰	113
2	dwunitrotolueny— <i>1 · 2 · 3; 1 · 3 · 4; 1 · 3 · 6</i>	— 1,6 ⁰	15
3	<i>1 · 2 · 4</i> dwunitrotoluen, <i>o</i> —nitrotoluen, <i>p</i> —nitrotoluen	—20,1 ⁰	5
4	<i>1 · 2 · 4 · 6</i> trójnitrotoluen, <i>1 · 2 · 4</i> dwunitrotoluen, <i>p</i> —nitrotoluen	16,7 ⁰	3
5	<i>1 · 2 · 4 · 6</i> trójnitrotoluen, <i>1 · 2 · 4</i> dwunitrotoluen, <i>m</i> —dwunitrobenzen	29 ⁰	29
6	<i>1 · 2 · 4 · 6</i> trójnitrotoluen, <i>p</i> —nitrotoluen, <i>o</i> —nitrotoluen	—19,5 ⁰	6
7	<i>1 · 2 · 4 · 6</i> trójnitrotoluen, <i>1 · 2 · 3 · 4</i> trójnitrotoluen, <i>1 · 3 · 4 · 6</i> trójnitrotoluen	44,4 ⁰	15
8	<i>1 · 5</i> dwunitronaftalen, <i>1 · 8</i> dwunitronaftalen, <i>α</i> —nitronaftalen		84

LITERATURA DOTYCZĄCA TABLIC.

- 1) D. H. Andrews. J. Physical Chem. 29, 1041 (1925).
- 2) J. M. Bell i J. P. Sawyer. J. Ind. Eng. Chem. 11, 1025 (1919).
- 3) J. M. Bell i Ch. H. Hert y jr. Ind. Eng. Chem. 11, 1124, 1128, (1919)
- 4) J. M. Bell, E. B. Cordon F. H. Spr y i W. White. J. Ind. Eng. Chem. 13, 59 (1920).
- 5) J. M. Bell i E. B. Cordon. J. Ind. Eng. Chem. 13, 307 (1920).
- 6) J. M. Bell i F. H. Spr y. J. Ind. Eng. Chem. 13, 308 (1920).
- 7) J. M. Bell i J. L. Mc. Ewen. J. Ind. Chem. 14, 536 (1927).
- 8) A. Bogojawlensky (i N. Jefremow). Ann. Inst. Analyse phys. chim. 3, 299 (1926).
- 9) A. Buguet. Comp. rend. 149, 857 (1909).
- 10) H. D. Crockford i F. H. Zurburg. J. physical Chem. 34, 214 (1930).
- 10a) H. D. Crockford i A. E. Hughes. J. physical Chem. 34, 2117 (1930).
- 11) H. Crompton i M. A. Whiteley. J. Chem. Soc. 67, 327 (1895).
- 12) L. Desvergnés. Chimie Ind. 25, 3, 291 (1931).
- 13) P. F. Frankland i F. H. Garner. J. Soc. Chem. Ind. 39, 257 (1920)
- 14) W. Friedrich i W. Brün. Ber. 63, 2681 (1930).

- 15) W. H. Gibson, R. Duckham i R. Fairbairn. *J. Chem. Soc.* 121, 270 (1922).
- 16) M. Giua. *Ber.* 47, 1718 (1914), *Gaz. chim. ital.* 45, I, 339 (1915).
- 17) M. Giua. *Gazz. chim. ital.* 45, I, 557 (1915).
- 18) M. Giua. *Gazz. chim. ital.* 45, II, 32 (1915).
- 19) M. Giua. *Gazz. chim. ital.* 45, II, 348 (1915).
- 20) M. Giua. *Gazz. chim. ital.* 46, II, 272 (1916).
- 21) M. Giua. *Gazz. chim. ital.* 47, I, 57 (1917).
- 22) M. Giua i C. Guastalla. *Chimie Ind.* 29, 268 (1933).
- 23) D. L. Hammick, L. W. Andrews, J. Hampson. *J. Chem. Soc.* 1932, 171.
- 24) E. Hertel i J. Mischkat. *Ann.* 451, 179 (1926).
- 25) E. Hertel i Romer. *Ber.* 63, 2446 (1930).
- 26) A. F. Hollemann. *Rec. trav. chim.* 22, 267 (1903).
- 27) A. F. Hollemann i Beekmann. *Rec. trav. chim.* 24, 144 (1905).
- 28) A. F. Hollemann i C. H. Sluiter. *Rec. trav. chim.* 25, 212 (1905).
- 29) K. Hrynakowski i Zb. Kapuściński. *Roczniki Chem.* 14, 115 (1934).
- 30) N. Jefremow. *Bull. Acad. Sc. Petrograd* (6), 21, 21 (1916).
- 31) N. Jefremow. *J. Rus. Phys. Chem. Soc.* 50, 421 (1917).
- 32) N. Jefremow. *J. Rus. Phys. Chem. Soc.* 50, 441 (1917).
- 33) N. Jefremow. *J. Rus. Phys. Chem. Soc.* 51, 353 (1918).
- 34) N. Jefremow. *J. Rus. Phys. Chem. Soc.* 59, 391 (1927).
- 35) N. Jefremow. *Ann. Inst. Analyse phys.-chim.* 1, 95 (1919).
- 36) N. Jefremow. *Ann. Inst. Analyse phys.-chim.* 1, 145 (1919).
- 37) N. Jefremow. *Ann. Inst. Analyse phys.-chim.* 1, 165 (1919).
- 38) N. Jefremow i A. Tichomirowa. *Ann. Inst. Analyse phys.-chim.* 3, 269 (1926).
- 39) N. Jefremow i A. Tichomirowa. *Ann. Inst. Analyse phys.-chim.* 4, 65 (1928).
- 40) N. Jefremow i A. Tichomirowa. *Ann. Inst. Analyse phys.-chim.* 4, 92 (1928).
- 41) Jovinet. *Mém. des. poudres.* 23, 36 (1928).
- 42) Kendall. *J. Am. Chem. Soc.* 38, 1319 (1916).
- 43) B. E. Kitran. *Farmaceutski Vjestnik* 14, 777 (1924).
- 44) R. Kremann. *Monatsh.* 25, 1215 (1904).
- 45) R. Kremann. *Monatsh.* 25, 1271 (1904).
- 46) R. Kremann. *Monatsh.* 26, 143 (1905).
- 47) R. Kremann i Rodinis. *Monatsh.* 27, 125 (1906).
- 48) R. Kremann. *Monatsh.* 27, 627 (1906).
- 49) R. Kremann i współpracownicy. *Monatsh.* 29, 863 (1908).
- 50) R. Kremann i Hofmeier. *Monatsh.* 31, 201 (1910).
- 51) R. Kremann i współpracownicy. *Monatsh.* 32, 609 (1911).
- 52) R. Kremann i Grasser. *Monatsh.* 37, 723 (1916).
- 53) R. Kremann i Petritschek. *Monatsh.* 36, 385 (1917).
- 54) R. Kremann i Strohschneider. *Monatsh.* 39, 505 (1918).
- 55) R. Kremann i Schadinger. *Monatsh.* 40, 35 (1919).

- 56) R. Kremann i Haas. Monatsh. 40, 189 (1919).
- 57) R. Kremann i Slovak. Monatsh. 41, 23 (1920).
- 58) R. Kremann i Marktl. Monatsh. 41, 43 (1920).
- 59) R. Kremann, Lupfer i Zawodsky. Monatsh. 41, 499 (1920).
- 60) R. Kremann i Zawodsky. Monatsh. 41, 543 (1920).
- 61) R. Kremann i Fritsch. Monatsh. 41, 631 (1920).
- 62) R. Kremann, Odelga i Zawodsky. Monatsh. 42, 117 (1921).
- 62a) R. Kremann i Battig. Monatsh. 42, 144 (1921).
- 63) R. Kremann i Odelga. Monatsh. 42, 147 (1921).
- 64) R. Kremann i Strzelba. Monatsh. 42, 167 (1921).
- 65) R. Kremann i R. Muller. Monatsh. 42, 181 (1921).
- 66) R. Kremann, Hohli R. Muller. Monatsh. 42, 199 (1921).
- 67) R. Kremann, Sutter, Sitte, Strzelba i Dobotzky. Monatsh. 43, 269 (1922).
- 68) R. Kremann i Mauermann. Monatsh. 43, 315 (1922).
- 69) R. Kremann, Mauermann, R. Müller i Rösler. Monatsh. 43, 321 (1921).
- 70) R. Kremann, Honigsberg i Mauermann. Monatsh. 44, 65 (1923).
- 71) R. Kremann i Dietrich. Monatsh. 44, 151 (1923).
- 72) R. Kremann i Pogantsch. Monatsh. 44, 163 (1923).
- 73) R. Kremann i Dietrich. Monatsh. 44, 175 (1923).
- 74) R. Kremann, Zechner i Weber. Monatsh. 45, 305 (1924).
- 75) R. Kremann i Drazil. Monatsh. 45, 345 (1924).
- 76) R. Kremann, Ed. Zechner i Drazil. Monatsh. 45, 355 (1924).
- 77) R. Kremann i Ed. Zechner. Monatsh. 46, 177 (1925).
- 78) R. Kremann i Hofmeier. Wien. Ber. 119, [2b], 121 (1910).
- 79) M. Kurita i J. Hagui. J. Chem. Soc. of Japan. 50, 155 (1929).
- 80) K. Lehmstedt. Z. ges. Schiess-Sprengstoffw. 13, 118 (1918).
- 81) F. Langensheidt. Z. ges. Schiess-Sprengstoffw. 14, 66 (1919).
- 82) L. Médard. Mém. des. poudres. 24, 174 (1930/31).
- 83) Olivari. Rend. soc. chim. ital. [2], 3, 90 (1911).
- 84) Pascal. Bull. soc. chim. [4], 27, 388 (1920).
- 85) J. C. Philip i S. H. Smith. J. Chem. Soc. 87, 1735 (1905).
- 86) J. C. Philip. J. Chem. Soc. 83, 814 (1903).
- 87) Pfeiffer, Schmitz i T. Inone. J. prakt. Chem. [2], 121, 70 (1929).
- 88) N. A. Puschin i A. Fioletova. J. Chem. Soc. 121, 2822 (1922).
- 89) N. A. Puschin. Z. physik. Chem. 124, 16 (1926).
- 90) H. Rheinboldt, K. Henning i M. Kirchheisen. J. prakt. Chem. [2] 111, 242 (1925).
- 91) H. Rheinboldt i M. Kirchheisen. J. prakt. Chem. [2], 112, 187 (1926).
- 92) A. Roche i V. Thomas. Compt. rend. 179, 586 (1923).
- 93) Rudolphi. Z. physik. Chem. 66, 729 (1909).
- 94) A. Sapožnikow i Rduťlowsky. J. Rus. Chem. Soc. 35, 1073 (1903).
- 95) A. Sapožnikow i Gelwich. J. Rus. Chem. Soc. 35, 1075 (1903).
- [94—95] A. Sapožnikow. Z. physik. Chem. 49, 688 (1904).
- 96) E. L. Skau. J. Amer. Chem. Soc. 52, 945 (1930).

- 97) J. J. Sudborough i S. H. Beard. J. Chem. Soc. 97, 773 (1910).
- 98) J. J. Sudborough i S. H. Beard. J. Chem. Soc. 99, 209 (1911).
- 99) L. Szperl. Chem. Polski 13, 265 (1913).
- 100) L. Szperl i Urbanowska. Chem. Polski 13, 272 (1913).
- 101) L. Szperl i Gamarnikowówna. Chem. Polski 13, 293 (1913).
- 102) L. Szperl i Kamińska. Chem. Polski 13, 297 (1913).
- 103) V. Tamburrini. Ann. chim. applicata 17, 275 (1927).
- 104) G. Tammann i A. Botschwar. Z. anorg. allgem. Chem. 157, 28 (1926).
- 105) C. A. Taylor i W. H. Rinkenbach. J. Ind. Eng. Chem. 15, 73 (1923).
- 106) C. A. Taylor i W. H. Rinkenbach. J. Ind. Eng. Chem. 15, 795 (1923).
- 107) C. A. Taylor i W. H. Rinkenbach. J. Ind. Eng. Chem. 15, 1070 (1923).
- 108) T. Urbański. Roczniki Chem. 13, 399 (1933).
- 109) T. Urbański i I. Rabek - Cawrońska. Roczniki Chem. 14, 239 (1934).
- 110) T. Urbański. Roczniki Chem. 14, 925 (1934).
- 111) T. Urbański i B. Kwiatkowski. Roczniki Chem. 14, 941 (1934).
- 112) Wogrinz i Vári. Z. ges. Schiess-Sprengstoffw. 14, 249 (1919).
- 113) Wyler. Helvetica Chim. Acta 15, 23 (1932).
- 114) T. Urbański. Roczniki Chem. 15, 191, (1935).
- 115) Blanksma. Chem. Weekbl. 10, 137 (1913).

DANE OGÓLNE O TWORZENIU SIĘ POŁĄCZEŃ CZĄSTECZKOWYCH W OPISANYCH UKŁADACH.

I. *Nitrowęglowodory aromatyczne* tworzą połączenia cząsteczkowe tem łatwiej, im więcej *grup* — NO_2 , zawierają w pierścieniu.

Najłatwiej powstają połączenia z *trójnitrobenzenem*, mniej łatwo daje połączenia *trójnitrotoluen*, wreszcie najsłabszą zdolność tworzenia połączeń wykazuje *trójnitroksylen*.

Podobnie *dwunitrobenzeny* zdają się łatwiej dawać połączenia niż *dwunitrotolueny*.

Nitrowęglowodory aromatyczne — przedewszystkiem trójnitrobenzen i trójnitrotoluen tworzą połączenia z:

- a) węglowodorami aromatycznymi,
- b) aminami aromatycznymi i
- c) fenolami.

W stosunku do *węglowodorów*, z pośród izomerycznych *dwunitrobenzenów* o - dwunitrobenzen wykazuje najsłabsze powinowactwo. Izomeryczne *dwunitrotolueny* mogą być, według K r e m a n n a ⁵⁸⁾

⁵⁸⁾ R. Kremann. Die Restfeldtheorie der Valenz, str. 84, Stuttgart (1923).

uszeregowane według wzrastającej zdolności tworzenia połączeń z węglowodorami:



Wobec *amin* substancje te zachowują się podobnie: K r e m a n n⁵⁹⁾ podaje analogiczny do poprzedniego szereg izomerycznych *dwunitrobenzenów*:

o — m — p (czyli najsilniejsze powinowactwo wykazuje *p*-dwunitrobenzen).

Z pośród *dwunitrotoluenów* największą zdolność tworzenia połączeń z aminami wykazuje 1.3.5 — dwunitrotoluen.

Wprowadzenie do pierścienia benzenowego zarówno węglowodorów jak i amin grupy — NO₂ utrudnia tworzenie połączenia z nitrowęglowodorami; innymi słowy: nitrowęglowodory łatwiej tworzą połączenia z węglowodorami i aminami, niż z nitrowęglowodorami i nitroaminami.

II. *Nitrofenole* tworzą również połączenia łatwiej przy trzech grupach — NO₂, znajdujących się w pierścieniu, niż przy dwóch grupach — NO₂.

Tak więc *kwask pikrynowy* daje połączenia z

a) *węglowodorami* aromatycznymi, z wyjątkiem fenyłowych pochodnych metanu — np. dwu- i trójfenyłometanu; wprowadzenie grup nitrowych do węglowodoru tutaj również utrudnia powstawanie połączeń.

b) *aminami*, przyczem wprowadzenie do grupy NH₂ acetylu utrudnia powstawanie połączenia;

c) *fenolami*, jednak wprowadzenie w pierścień fenolowy grupy — NO₂ zmniejsza możliwość tworzenia połączenia.

Nie daje połączenia z *ketonami aromatycznymi* z wyjątkiem benzo-fenonu.

Dwunitrofenol (1.2.4) wykazuje zasadniczo te same własności, lecz zdolność tworzenia połączeń jest znacznie słabsza.

Trójnitrakrezol nie różni się od kwasu pikrynowego.

III. *Nitroaminy* (wielonitrowe) jak pikramid i tetryl dają połączenia z węglowodorami, natomiast nie dają połączeń z nitrowęglowodorami i nitroaminami.

IV. *Nitrochlorowcowe* pochodne, jak chlorek pikrylu, zachowują się podobnie do poprzedniej grupy związków.

⁵⁹⁾ K r e m a n n. ibid. str. 98.

V. *Estry kwasu azotowego*. Jedynie estry kwasu azotowego o budowie łańcuchowej takie, jak *nitroerytryt* i *nitromannit* dają połączenia cząsteczkowe ze zbadanymi dotychczas substancjami.

Z danych dotychczasowych zaobserwować można, że *nitroerytryt* łączy się z *trójnitrotoluenem* oraz *trójnitroanizolem*.

Nitromannit łączy się z *jednonitrowiązkami* takimi, jak *m* — oraz *p* — *nitrotoluen*, etery *p* — *nitrofenolu*, estry kwasu *p* — i *m* — *nitrobenzoesowego*, *nitronaftalenem*.

Ester kwasu azotowego mający budowę nie łańcuchową (*nitropentaerytryt*) nie daje połączenia z żadną ze zbadanych substancyj.

— O —

Korzystam ze sposobności aby wyrazić podziękowanie p. Prof. L. Szperlowi za dostarczenie mi nadzwyczaj cennego i obfitego materiału, dotyczącego cząsteczkowych połączeń organicznych.

