

Analiza termiczna mieszanin dwuskładnikowych, zawierających estry kwasu azotowego IV.

Analyse thermique des systèmes contenant quelques
esters de l'acide nitrique IV.

(Otrzymano 20 VI.1936).

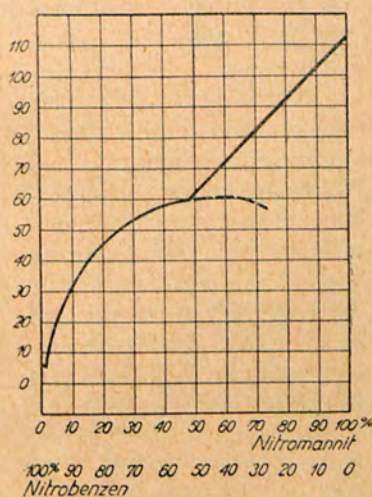
W pracy niniejszej podaję wyniki dalszych badań¹⁾ nad układami, zawierającymi nitromannit, nitroerytryt i nitropentaerytryt.

I. Układy z nitromannitem.

W dalszym ciągu zbadano zachowanie się nitromannitu wobec substancyj, zawierających jedną grupę nitrową w pierścieniu benzenowym. Okazało się, że nitromannit daje połączenie (łatwo rozpadające się podczas stapiania) ze wszystkimi nitro-związkami, opisanymi w niniejszej pracy.

T a b l i c a 1.

Układ nitromannit — nitrobenzen.			
Nr.	% wag. nitromannitu	p. k.	k. e.
1	0	5,8 ⁰	—
2	3,0	—	5,2 ⁰
3	9,9	33,0	5,2
4	19,8	45,9	5,2
5	29,5	53,2	5,0
6	39,8	58,8	4,6
7	50,2	61,9	60,6—3,3
8	58,1	67,7	60,3
9	69,8	78,8	56,6
10	77,7	88,9	53,1
11	87,4	98,4	42,7
12	100	112,0	—



25. *Nitrobenzen — nitromannit* *) Połączenie cząsteczkowe jest zasadniczo takie same, jak połączenia nitromannitu z *m*- i *p*-nitrotoluenem, *p*-nitroanizolem i -fenetolem i t. d.

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

Prawdopodobny skład tego połączenia odpowiada 1 cząsteczce nitromannitu z 2 cząsteczkami nitrobenzenu, t. j. zawiera 64,75% nitromannitu.

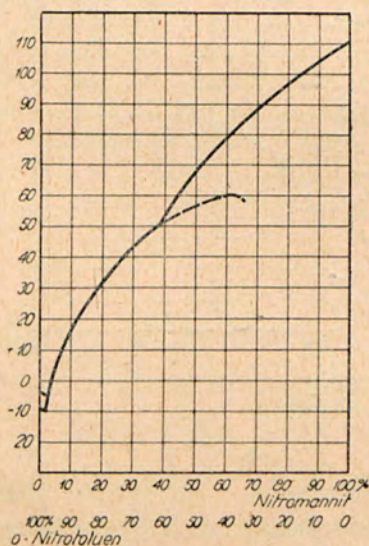
Połączenie to daje z nitrobenzenem eutektykę o p. k. 5,2° i zawartości ok. 3% nitromannitu.

26. *o*-Nitrotoluen — nitromannit. Zbadano tu (ze współudziałem dr. J. H a c k l a) zachowanie się obydwu postaci *o*-nitrotoluenu: nietrwalej — α (t. topn. — 9,2°) i trwalej β (t. topn. — 4,0°), które otrzymano we-

T a b l i c a 2.

Układ: nitromannit — *o*-nitrotoluen.

Nr.	% wag. nitromannitu	p. k.		k. e.	
1	0	-9,2°(α)	-4,0°(β)	—	—
2	5	4,2		-9,3°(α)	-4,1°(β)
3	9,4	14,6		-9,4	-4,1
4	20	31,6		-9,4	-4,1
5	30	43,3		-9,6	-4,2
6	38,7	52,2—50,0*)		-9,5	-4,9
7	49,7	68,7—48,7		-9,6	-4,4
8	59,6	76,7—47,7		-9,8	-5,0
9	69,7	87,7—46,7		—	—
10	80	96,2—41,3		—	—
11	88	101,7—38,9		—	—
12	100	112,0		—	—



Rys. 2.

dług jednej z prac, wykonanej w Zakładzie Technologji Materiałów Wybuchowych Politechniki Warszawskiej²⁾.

Podobnie jak *m*- i *p*-nitrotoluen, *orto* izomer tworzy również połączenie, mające skład: 1 cz. nitromannitu — 2 cz. nitrotoluenu, dysocjujące podczas topnienia w temp. powyżej 50°. Zawartość nitromannitu w połączeniu wynosi 62,2%.

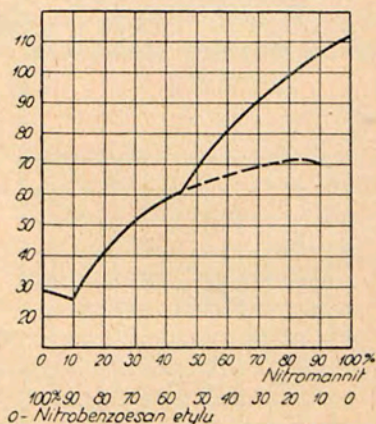
Połączenie to tworzy eutektyki: z α -*o*-nitrotoluenem wobec 3% nitromannitu i -4,2°, z β -*o*-nitrotoluenem wobec 1,5% nitromannitu i -9,4°.

*) Krzepnięcia połączenia.

T a b l i c a 3.

Układ: nitromannit — *o*-nitrobenzoesan etylu.

Nr.	% wag. nitromannitu	p. k.	k. e.
1	0	27,2 ^o	—
2	9,9	—	26,5 ^o
3	19,8	40,2	26,2
4	29,4	50,6	26,3
5	39,9	59,7	25,6
6	49,7	67,2	57,0—24,4
7	59,3	81,5	55,7—23,2
8	68,0	89,4	53,4—21,4
9	79,9	98,9	42,8
10	89,7	105,6	—
11	100,0	112,0	—



Rys. 3.

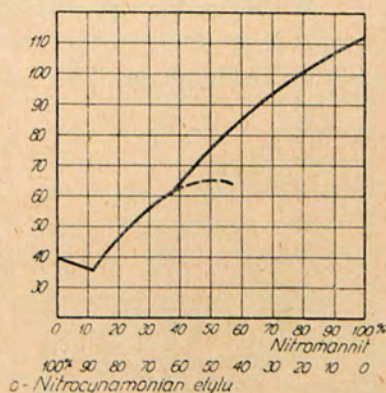
27. *o*-Nitrobenzoesan etylu — nitromannit. Połączenie prawdopodobne, dysocjujące w temp. powyżej 60^o, składa się z 2 cz. nitromannitu i 1 cz. *o*-nitrobenzoesanu etylu (zawartość nitromannitu wynosi 83₀%).

Połączenie tworzy eutektykę z *o*-nitrobenzoesanem etylu z zawartością 10₀% nitromannitu.

T a b l i c a 4.

Układ: nitromannit — *o*-nitrocynamonian etylu.

Nr.	% wag. nitromannitu	p. k.	k. e.
1	0	39,5 ^o	—
2	10	36,6	34,8 ^o
3	12,5	—	34,8
4	20	44,8	34,4
5	30	55,4	33,8
6	40	63,1	61,6
7	50	74,2	60,4
8	60	84,3	59,5
9	70	93,5	59,7
10	80	101,4	57,1
11	90	106,5	—
12	100	112,0	—



Rys. 4.

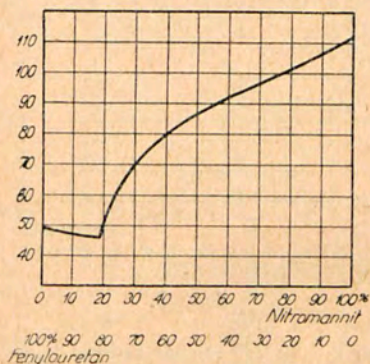
28. *o*-Nitrocynamonian etylu — nitromannit. Połączenie tego samego rodzaju, co i w poprzednich układach, ma prawdopodobny skład: 1 cz. nitromannitu, 2 cz. *o*-nitrocynamonianu etylu. Zawiera ono 50,6₀% nitromannitu i topi się niejednorodnie w temperaturze ok. 62^o.

Daje eutektykę z *o*-nitrocynamonianem etylu wobec ogólnej zawartości nitromannitu 13%. Eutektyka krzepnie w temp. ok. 35°.

Poza tym zbadano mieszaniny nitromannitu z jednym z żelatynizatorów bawełny strzelniczej — fenylouretanem:

T a b l i c a 5.

Układ: nitromannit — fenylouretan.



Rys. 5.

29. *Fenylouretan — nitromannit*. W układzie tym znajdujemy tylko zwykłą eutektykę, zawierającą ok. 20% nitromannitu i mającą temp. topnienia około 46,2°.

II. Układy z nitroerytrytem.

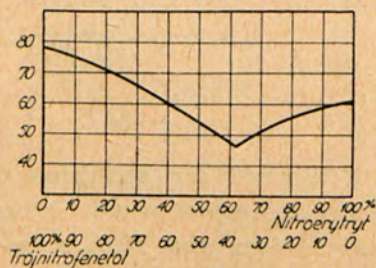
Dotychczasowe doświadczenia wskazały, że nitroerytryt tworzy wyraźne połączenie z α -trójnitrotoluenem, a szczególnie z *sym*-trójnitroanizolem.

W dalszym ciągu zbadano układ:

9. 1, 2, 4, 6 *Trójnitrofenetol — nitroerytryt*. Substancje badane tworzą tylko zwykłą eutektykę, zawierającą 62% nitroerytrytu, krzepnącą w 45,8°.

T a b l i c a 6.

Układ: nitroerytryt — trójnitrofenetol.



Rys. 6.

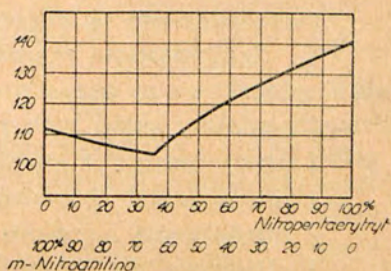
III. Układy z nitropentaerytrytem.

19. *m*-Nitroanilina — nitropentaerytryt. Znajdujemy tu eutektykę, zawierającą ok. 38% nitropentaerytrytu, krzepnącą w 104,5°.

T a b l i c a 7.

Układ: nitropentaerytryt—*m*-nitroanilina.

Nr.	% wag. nitropentaerytrytu	p. k.	k. e.
1	0	111,8	—
2	10	110,1	102,4 ⁰
3	20	105,9	104,1
4	30	104,8	104,5
5	40	106,5	104,3
6	50	117,0	104,2
7	60	121,7	103,5
8	70	126,7	101,6
9	80	130,7	—
10	90	ok. 135	—
11	100	140,5	—



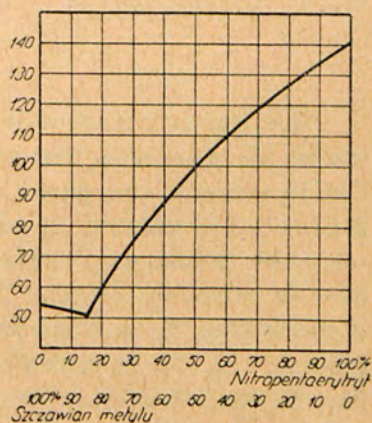
Rys. 7.

20. *Szczawian metylu* — nitropentaerytryt. Układ ten zbadano w związku z patentem Naoúma i K. F. Meyera²⁾, według którego stosuje się szczawian dwumetylowy, jako topnik mieszaniny nitropentaerytrytu z dwunitro-dwumetylo-oksamidem.

T a b l i c a 8.

Układ: nitropentaerytryt — szczawian metylu.

Nr.	% wag. nitropentaerytrytu	p. k.	k. e.
1	0	54,2 ⁰	—
2	10	52,2	50,3 ⁰
3	15	—	51,0
4	20	59,5	50,9
5	30	75,2	50,8
6	40	89,1	50,9
7	50	99,0	50,7
8	60	109,9	50,9
9	70	119,2	50,2
10	80	126,6	50,1
11	100	140,5	—



Rys. 8.

Tworzy się tu eutektyka, zawierająca 15% nitropentaerytrytu, krzepnąca w 51,0°.

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

W dalszym ciągu analizy termicznej mieszanin, zawierających sześćoazotan mannitu, czteroazotan erytrytu i czteroazotan pentaerytrytu, zbadano następujące układy:

I. Sześćoazotan mannitu z nitrobenzenem, *o*-nitrotoluenem (odmianą α i β), *o*-nitrobenzoesanem etylu, *o*-nitrocynamonianem etylu i fenylokarbaminianem etylu.

II. Czteroazotan erytrytu z 1.2.4.6-trójnitrofenetolem.

III. Czteroazotan pentaerytrytu z *m*-nitroaniliną i szczawianem metylu. Doświadczenia te doprowadziły do spostrzeżeń następujących:

1. Sześćoazotan mannitu daje topiące się niejednorodnie połączenia cząsteczkowe ze wszystkimi zbadanymi jednonitrowymi połączeniami. Prawdopodobny skład tych połączeń jest następujący:

1 nitromannit . 2 nitrobenzen,

1 nitromannit . 2 *o*-nitrotoluen,

2 nitromannit . 1 *o*-nitrobenzoesan etylu,

1 nitromannit . 2 *o*-nitrocynamonian etylu.

Z fenylokarbaminianem etylu daje zwykłą eutektykę.

2. Czteroazotan erytrytu daje zwykłą eutektykę z 1.2.4.6-trójnitrofenetolem.

3. Czteroazotan pentaerytrytu daje zwykłe eutektyki z obu zbadanymi substancjami.

Zakład Technologji Materiałów Wybuchowych
Politechniki Warszawskiej.

R é s u m é.

Le travail constitue la suite des recherches de l'auteur dans le domaine de l'analyse thermique des mélanges contenant les esters de l'acide nitrique, tels que: l'hexanitrate de mannite, le tétranitrate d'érythrite et le tétranitrate de pentaérythrite¹).

Les mélanges suivants ont été examinés: l'hexanitrate de mannite avec le nitrobenzène (fig. 1), le *o*-nitrotoluène (fig. 2), le *o*-nitrobenzoate d'éthyle (fig. 3), le *o*-nitrocannellate d'éthyle (fig. 4), le phénylcarbamate d'éthyle (fig. 5); le tétranitrate d'érythrite avec le 1.2.4.6-trinitrophenetol (fig. 6); le tétranitrate de pentaérythrite avec la *m*-nitraniline (fig. 7); ainsi que l'oxalate diméthylque (fig. 8).

Les expériences ont permis de faire les observations suivantes:

1. L'hexanitrate de mannite forme des produits d'addition moléculaire avec tous les nitrocomposés examinés, à savoir:

- 1 nitromannite . 2 nitrobenzène,
- 1 nitromannite . 2 *o*-nitrotoluène,
- 2 nitromannite . 1 *o*-nitrobensoate d'éthyle,
- 1 nitromannite . 2 *o*-nitrocanellate d'éthyle.

Avec le phenylcarbamate d'éthyle le nitromannite donne une eutectique simple.

2. Le tétranitrate d'érythrite et le tétranitrate de pentaérythrite ne forment que des eutectiques simples avec les substances examinées.

Laboratoire des Explosifs de l'Ecole
Polytechnique de Varsovie.

P R Z Y P I S Y .

- 1) T. Ź r b a ń s k i. Roczniki Chem. **13**, 399 (1933); **14**, 925 (1934); **15**, 191 (1935).
- 2) J. H a c k e l. Roczniki Chem. **16** (ten sam zeszyt Roczników); 3) Dynamit A.G. vorm. A. Nobel—DRP 499403, 505852, 568000 (1930).

