

Analiza termiczna mieszanin dwuskładnikowych, zawierających estry kwasu azotowego V.

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

(Otrzymano 21. IX. 1937 r.)

W dalszym ciągu badania układów, zawierających nitromannit, nitroerytryt i nitropentaerytryt¹⁾ zajęłem się układami, których opis stanowi treść pracy niniejszej.

I. Układy z nitromannitem.

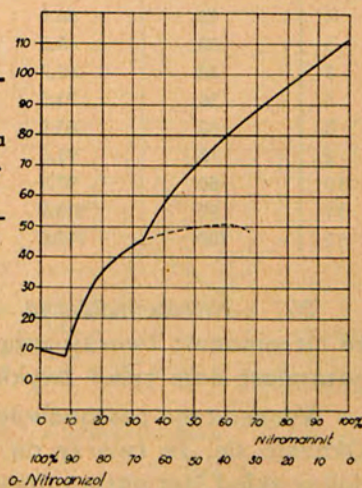
Jak wykazały badania poprzednie, nitromannit daje połączenia cząsteczkowe, topiące się niejednorodnie z pewnymi połączeniami aromatycznymi, zawierającymi jedną grupę nitrową w pierścieniu. W związku z tym zbadałem zachowanie się nitromannitu wobec *o*- i *m*-nitroanizolu, *o*-nitrobenzaldehydu, *p*-nitrobenzoesanu metylu.

30. *o*-Nitroanizol — nitromannit *).

Tablica 1.

Układ: *o*-nitroanizol — nitromannit.
Système: *o*-nitroanizol — nitromannite.

Nr	% wag. nitromannitu % en poids de nitromannite	p. k. Point du commencement de cristallisation	k. e. Point de solidification de l'eutectique
1	0	9,2	—
2	10,0	12,0	7,6
3	19,8	35,1	7,8
4	30,0	43,7	7,8
5	40,0	57,3	45,3—7,6
6	50,0	70,8	43,5
7	60,0	77,5	42,6
8	70,0	86,1	43,6
9	79,9	98,0	(35,3)
10	90,0	102,7	—
11	100,0	112,0	—



Rys. 1.

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

W jednej z prac poprzednich spostrzegłem, że nitromannit daje połączenie cząsteczkowe z *p*-nitroanizolem.

W pracy niniejszej udało się wyjaśnić, że nitromannit tworzy połączenie cząsteczkowe również z *o*- i *m*-nitroanizolem.

Tak więc na podstawie tablicy 1 i rys. 1 można sądzić, że mamy tu połączenie: 1 cząsteczka nitromannitu i 2 cząsteczki *o*-nitroanizolu, co odpowiada 59,6% nitromannitu.

Eutektyka, utworzona z tego połączenia i *o*-nitroanizolu, ma p. k. 7,8° i zawiera ok. 8% nitromannitu.

31. *m*-Nitroanizol — nitromannit. Identyczne do poprzedniego połączenie daje *m*-nitroanizol: 1 cząst. nitromannitu i 2 cząst. *m*-nitroanizolu.

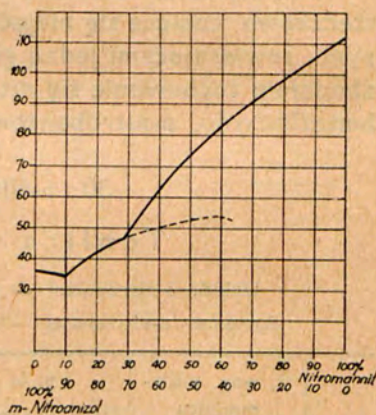
Eutektyka, tworząca się z tego połączenia i *m*-nitroanizolu, ma p. k. 34,0 i zawartość ok. 10% nitromannitu.

Tablica 2.

Układ: *m*-nitroanizol — nitromannit.

Système: *m*-nitroanizol — nitromannite.

Nr	% wag. nitromannitu	p. k.	k. e.
1	0	36,5	—
2	10	34,3	33,9
3	20	42,5	34,0
4	28	46,9	33,9
5	30	48,8	45,1—33,9
6	40	62,7	43,9—33,1
7	50	73,5	43,7—31,9
8	60	83,9	40,3
9	70	91,8	41,3
10	80	97,9	39,9
11	90	103,9	—
12	100	112,0	—



Rys. 2.

32. *o*-Nitrobenzaldehyd — nitromannit. Badania poprzednie wyjaśniły, że nitromannit tworzy połączenie cząsteczkowe z *m*-nitrobenzaldehydem, natomiast daje tylko zwykłą eutektykę z *p*-nitrobenzaldehydem.

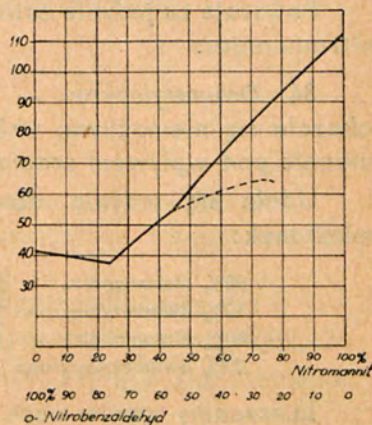
Wobec tego postanowiłem zbadać trzeci izomer — *o*-nitrobenzaldehyd. Okazało się, że tworzy on połączenie cząsteczkowe, którego prawdopodobny skład jest następujący: 1 cząsteczka nitromannitu i 1 cząst. *o*-nitrobenzaldehydu. Odpowiada to zawartości 75% nitromannitu.

Eutektyka tego połączenia z *o*-nitrobenzaldehydem ma p. k. 37,4° i zawartość nitromannitu ok. 24%.

Tablica 3.

Układ: *o*-nitrobenzaldehyd — nitromannit.
Système: *o*-nitrobenzaldéhyde — nitromannite.

Nr	% wag. nitromannitu	p. k.	k. e.
1	0	41,2	—
2	10	39,5	37,3
3	20	37,8	37,4
4	24	—	37,3
5	26	39,6	37,3
6	28	41,4	37,2
7	30	42,7	37,3
8	40	50,7	37,0
9	45	56,0	53,4—36,7
10	48	58,8	53,2—37,4
11	60	72,8	52,9—37,1
12	70	83,6	51,7—36,3
13	80	93,8	49,8
14	90	102,5	41,2
15	100	112,0	—



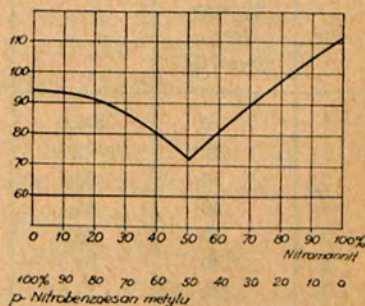
Rys. 3.

33. *p*-Nitrobenzoesan metylu — nitromannit. Poprzednie doświadczenia wskazały na to, że wszystkie trzy izomeryczne (*o*, *m* i *p*-) nitrobenzoesany etylu tworzą połączenie z nitromannitem.

Tablica 4.

Układ: *p*-nitrobenzoesan metylu — nitromannit.
Système: *p*-nitrobenzoate de methyl — nitromannite

Nr	% wag. nitromannitu	p. k.	k. e.
1	0	94,0	—
2	10	93,5	57,1
3	20	90,2	60,9
4	30	87,6	69,9
5	40	82,9	71,2
6	50	74,2	72,0
7	60	82,5	71,7
8	70	89,9	67,2
9	80	97,9	64,0
10	85	100,0	61,5
11	90	106,1	58,3



Rys. 4.

Natomiast ester metylowy jednego z tych kwasów (kw. *p*-nitrobenzoesowego) nie daje zupełnie połączenia cząsteczkowego, co widać z danych tablicy 4 i rys. 4.

Powstaje tu jedynie eutektyka mająca p. k. 72,0° i zawierająca ok. 51% nitromannitu.

34. *Dwumetylopyron — nitromannit*. Analiza termiczna tego układu okazała się niemożliwa, wskutek silnego rozkładu, jakiemu ulegał nitromannit pod wpływem stapiania w obecności dwumetylopyronu.

Udało się jedynie określić w przybliżeniu temperatury topnienia mieszanek:

90% nitromannitu	}	temp. topnienia ok. 108°.
10% dwumetylopyronu		
80% nitromannitu	}	temp. topnienia ok. 100°
20% dwumetylopyronu		
		po stopnieniu — wybuch.

Mieszanki zawierające 40—50% nitromannitu i 60—50% dwumetylopyronu topiły się w pobliżu 94° z jednoczesnym bardzo intensywnym rozkładem.

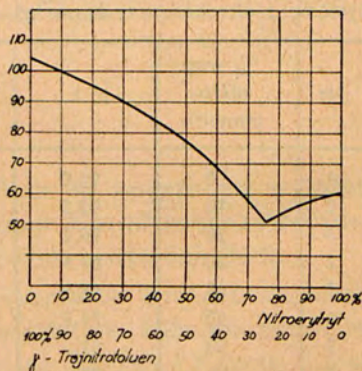
II. Układy z nitroerytrytem.

10. γ — *Trójnitrotoluen — nitroerytryt*. Dotychczasowe doświadczenia wykazały, że nitroerytryt daje połączenie cząsteczkowe z trójnitrowymi połączeniami, takimi jak α -trójnitrotoluen, 1.2.4.6-trójnitroanizol.

Tablica 5.

Układ: γ -trójnitrotoluen — nitroerytryt.
Système: γ -trinitrotoluène — nitroérythrite.

Nr	% wag. nitroerytrytu	p. k.	k. e.
1	0	104,0	—
2	20	95,4	47,2
3	30	90,4	48,0
4	40	84,4	50,1
5	50	76,9	50,1
6	60	69,9	50,3
7	70	57,8	50,5
8	75	52,0	50,4
9	79	52,9	50,3
10	85	56,0	50,5
11	90	57,4	49,4
12	100	60,5	—



Rys. 5.

Analiza termiczna mieszanin nitroerytrytu z γ -trójnitrotoluenem wskazuje natomiast na to, że nitroerytryt nie daje połączenia z trójnitrotoluenem niesymetrycznym — 1.2.4.5. Powstaje tu jedynie eutektyka o p. krzepnięcia 50,5°, zawierająca ok. 76% nitroerytrytu.

Streszczenie.

Zbadano za pomocą analizy termicznej następujące mieszaniny:

- I — sześćoazotanu mannitu z *o*- i *m*-nitroanizolem, z *o*-nitrobenzaldehydem i *p*-nitrobenzoesanem metylu,
- II — czteroazotanu erytrytu z 1.2.4.5-trójnitrotoluenem (γ).

Doświadczenia te pozwoliły na dokonanie spostrzeżeń następujących:

1. Sześćoazotan mannitu daje następujące topiące się niejednorodnie połączenia cząsteczkowe:

- 1 nitromannit . 2 *o*-nitroanizol,
- 1 nitromannit . 2 *m*-nitroanizol,
- 1 nitromannit . 1 *o*-nitrobenzaldehyd.

Z *p*-nitrobenzoesanem metylu daje jedynie zwykłą eutektykę.

2. Czteroazotan erytrytu tworzy zwykłą eutektykę z 1.2.4.5-trójnitrotoluenem.

Zakład Technologii Materiałów Wybuchowych
Politechniki Warszawskiej.

Résumé.

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 et le tétranitrate d'érythrite.

Les mélanges suivants ont été examinés:

l'hexanitrate de mannite avec le *o*-nitroanisole (fig. 1), le *m*-nitroanisole (fig. 2), le *o*-nitrobenzaldéhyde (fig. 3), le *p*-nitrobenzoate de méthyle (fig. 4); le tétranitrate d'érythrite avec le 1.2.4.5-trinitrotoluène (fig. 5).

Les expériences ont permis de faire les observations suivantes:

1. L'hexanitrate de mannite forme les produits d'addition moléculaire:

- 1 nitromannite . 2 *o*-nitroanisole,
- 1 nitromannite . 2 *m*-nitroanisole,
- 1 nitromannite . 1 *o*-nitrobenzaldéhyde.

Avec le *p*-nitrobenzoate de méthyle la nitromannite donne une eutectique simple.

2. Le tétranitrate d'érythrite ne donne qu'une eutectique simple avec le 1.2.4.5-trinitrotoluène.

Laboratoire des Explosifs
de l'Ecole Polytechnique de Varsovie.

P R Z Y P I S Y.

1) T. Urbański, Roczniki Chem. **13**, 399 (1933); **14**, 925 (1934); **15**, 191 (1935); **16**, 359 (1936).

