





Ostatnio V e c c h i<sup>4</sup> oznaczył oporność cieczy Diversa otrzymując wartość 350 omów.

Ciężar właściwy ciekłych amoniaków azotanu amonu o różnych zawartościach  $\text{NH}_3$  w temperaturze  $15,5^\circ$  wyznaczył Divers metodą piknometryczną. Poza tym znaleźliśmy w literaturze, że oznaczeń ciężaru właściwego  $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot n\text{NH}_3$  w zakresie temperatur od 0 do  $40^\circ$  mieli dokonać Seidenberg i Iljińska<sup>5</sup>. Niestety praca tych autorów była dla nas niedostępna. Zakres stosowanych temperatur przez nich pozwala nam jednak przypuszczać, że pomiary ich odnosiły się albo do większych ciśnień niż normalne, albo do układów  $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{—H}_2\text{O—NH}_3$ .

Danych przewodnictwa elektrolitycznego, gęstości względnie ciężaru właściwego ciekłych amoniaków  $\text{LiNO}_3$  w dostępnej nam literaturze nie znaleźliśmy.

Jak wynika z opisu pomiarów dokonanych przez Diversa oraz V e c c h i, autorzy ci kładąc duży nacisk na dokładne odwodnienie azotanu amonu nie zwrócili odpowiedniej uwagi na właściwe osuszenie użytego gazowego amoniaku. W pracy jednego jak i drugiego autora amoniak był suszony tylko przy pomocy stałego KOH względnie NaOH. Tymczasem z naszych dotychczasowych obserwacji jak i z prac Franklina<sup>6</sup> nad ciekłym amoniakiem wynika, że tego rodzaju suszenie jest niewystarczające, że  $\text{NH}_3$  po przejściu nawet bardzo dużych warstw KOH zawiera spore ilości wody. Poza tym należy dodać, że sama ciecz Diversa (jak i inne ciekłe amoniakaty) jest silnie hygroskopijna, czego ani Divers, ani V e c c h i nie brali pod uwagę w swych pracach. Wyniki otrzymane przez tych obu badaczy zdają się odnosić do ciekłych amoniaków azotanu amonu z pewną ilością wody.

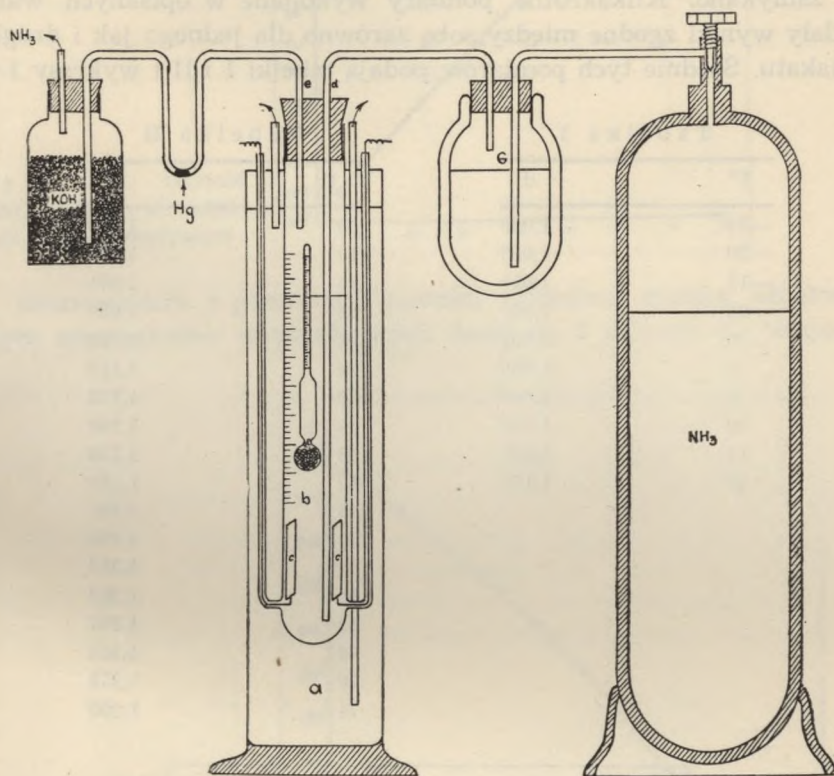
#### CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Chcąc osiągnąć możliwie całkowite wyeliminowanie wody przy naszych pomiarach staraliśmy się o możliwie jak najlepsze osuszenie azotanów amonu względnie litu oraz gazowego amoniaku, stosując przy tym aparaturę, która w dużym stopniu gwarantowała eliminację wilgoci atmosferycznej.

Chemicznie czysty  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  firmy F.O.Ch. Gliwice przekrystalizowano, następnie suszono w suszarce w temperaturze  $120^\circ$ , a następnie przez kilka dni przechowywano w eksykatorze próżniowym nad stężonym  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Azotan litu sporządzono z preparatu Lithium carbonicum puriss. D.A.B.6 J. D. Riedel — E. de Haën A. G., a po kilkukrotnym przekrystalizowaniu odwadniano w temperaturze  $200^\circ$  i następnie przechowywano w podobnych warunkach jak azotan amonu. Amoniak suszono w ten sposób, iż przelewano ciekły amoniak techniczny do małych sta-



lowych butli, do których uprzednio wrzucono kilkadziesiąt gramów metalicznego sodu. Jak wiadomo, sód rozpuszcza się w ciekłym amoniaku dając amoniakat, który z kolei reagując z wodą rozkłada ją. Po zakręceniu butli i wytrząśnięciu jej zawartości po kilku dniach pobierano amoniak za pomocą wentyla redukcyjnego, poprzez naczynie Dewara napełnione intensywnie zabarwionym roztworem sodu w bezwodnym ciekłym amoniaku ( $p_{\text{NH}_3} = 760 \text{ mm}$ ).



Rys. 1.

Aparatura w której dokonywano pomiarów, była stosunkowo prosta. W cylindrze szklanym *a*, o pojemności 2 litrów było umocowane wąskie naczynie szklane *b*, z wtopionymi elektrodami platynowymi *c*. Naczynie szklane *b* napełniano szybko suchym azotanem amonu, wkładano areometr, szybko korkowano i zalewano parafiną, po czym przy pomocy kranów *d*, *e* przepuszczano osuszony amoniak z butli *f* poprzez płótkę *g*. Cylinder *a* łączono rurami z termostatem Höpplera napełnionym alkoholem metylowym. Do uzyskiwania temperatur poniżej 0° stosowano zasobnik zimna ze stałym CO<sub>2</sub>. Podziałka w cm<sup>3</sup> na ścianach naczynia *b* pozwala-

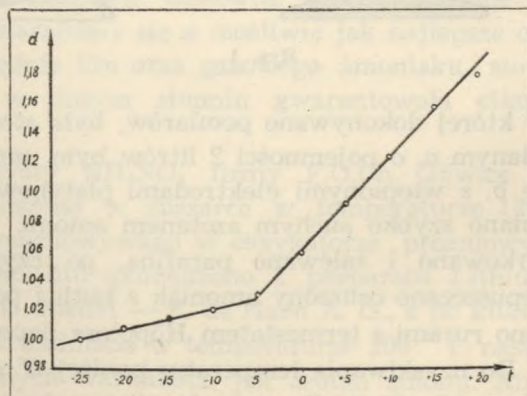
łała śledzić zmiany objętości wytworzonego ciekłego amoniaku zależnie od temperatury. Pomiarów gęstości dokonywano za pomocą areometru firmy Precision Thermometer and Instrument Co. Philadelphia P. A. w temperaturach od  $-20^{\circ}$  do  $20^{\circ}$  co  $5^{\circ}$  dla  $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot n\text{NH}_3$  i w zakresie  $5^{\circ}$  do  $70^{\circ}$  dla  $\text{LiNO}_3 \cdot n\text{NH}_3$  co  $4^{\circ}$ . Ciekłe amoniaki przed pomiarem w odpowiedniej temperaturze były nasycające a zarazem i mieszane przez 30 min. gazowym amoniakiem. W czasie samych pomiarów dopływ amoniaku zamykano. Kilkakrotne pomiary wykonane w opisanych warunkach dały wyniki zgodne między sobą zarówno dla jednego jak i drugiego amoniaku. Średnie tych pomiarów podają tabelki I i II i wykresy 1 i 2.

Tabelka I

$t^{\circ}$	d
-25	1,000
-20	1,008
-15	1,015
-10	1,020
-5	1,031
0	1,059
5	1,086
10	1,123
15	1,156
20	1,178

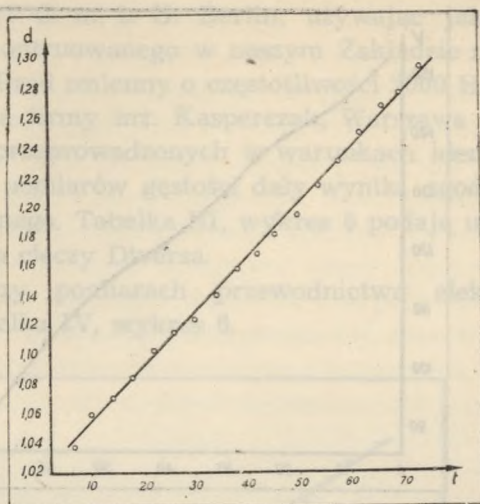
Tabelka II

$t^{\circ}$	d
6	1,038
10	1,061
14	1,071
18	1,085
22	1,100
26	1,115
30	1,123
34	1,140
38	1,158
42	1,168
46	1,181
50	1,195
54	1,215
58	1,232
62	1,250
66	1,268
70	1,275
74	1,295



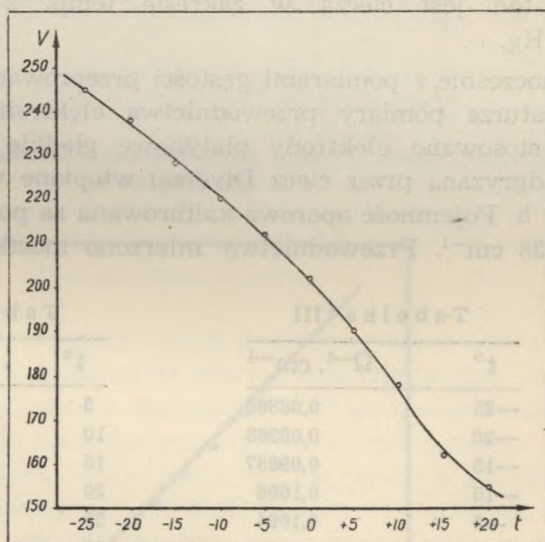
Wykres 1. Gęstość cieczy Diversa w zależności od temperatury





Wykres 2. Gęstość  $\text{LiNO}_3 \cdot n\text{NH}_3$  w zależności od temperatury

Równocześnie z pomiarami gęstości mierzono zmiany objętości ciekłych amoniaków wypełniających naczynie b w zależności od temperatury.



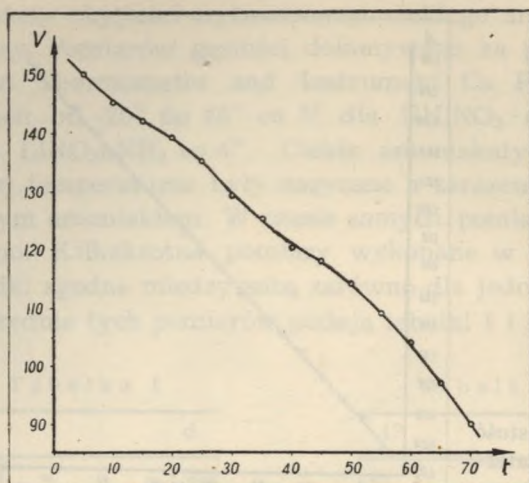
Wykres 3. Zmiana objętości cieczy Diversa w zależności od temperatury

Objętość  $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot n\text{NH}_3$  malała wraz ze wzrostem temperatury następująco:

t°	-25	-20	-15	-10	-5	0	5	10	15	20
V w ml	245	238	228	220	212	202	190	178	163	155

Objętość zaś  $\text{LiNO}_3 \cdot n\text{NH}_3$  malała:

t°	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60	65	70
V w ml	150	145	142	139	135	129	125	120	118	114	108	103	97	90



Wykres 4. Zmiana objętości  $\text{LiNO}_3 \cdot n\text{NH}_3$  w zależności od temperatury

W czasie przeprowadzania doświadczeń z  $\text{LiNO}_3 \cdot n\text{NH}_3$  stwierdzono, że związek ten jest cieczą w zakresie temp.  $2^\circ - 76^\circ$  przy ciśnieniu 760 mm Hg.

Równocześnie z pomiarami gęstości przeprowadzono w powyżej opisanej aparaturze pomiary przewodnictwa elektrolitycznego. W tych pomiarach stosowano elektrody platynowe gładkie (czerni platynowa jest silnie nadgryzana przez ciecz Diversa) wtopione w ścianę dolnej części naczynia b. Pojemność oporowa kalibrowana za pomocą 0,1 n KCl wynosiła  $0,4438 \text{ cm}^{-1}$ . Przewodnictwo mierzono mostkiem firmy Ver. Fabr.

Tabela III

t°	$\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$
-25	0,08868
-20	0,09268
-15	0,09837
-10	0,1006
-5	0,1094
0	0,1170
5	0,1253
10	0,1387
15	0,1436
20	0,1595

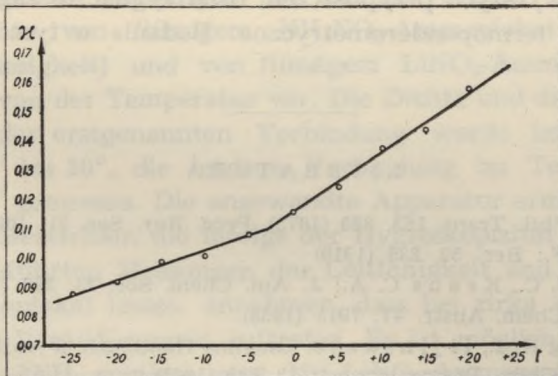
Tabela IV

t°	$\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$
5	0,02760
10	0,02858
15	0,02966
20	0,03082
25	0,03260
30	0,03480
35	0,03610
40	0,03833
45	0,04015
50	0,04228
55	0,04478
60	0,04717
65	0,04954
70	0,05196

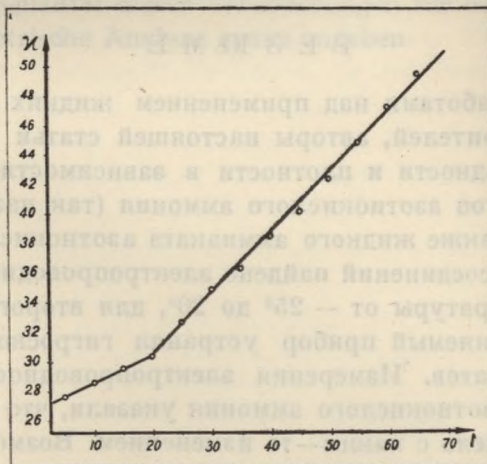


für Laboratoriumsbedarf G. m. b. H. Berlin, używając jako wskaźnika punktu kompensacji skontruowanego w naszym Zakładzie miliwoltomierza na prąd zmienny. Prąd zmienny o częstotliwości 2000 Hz uzyskiwano przy pomocy generatora firmy inż. Kasperczak, Warszawa typ RCPO 5. Kilka serii pomiarów, przeprowadzonych w warunkach identycznych jak dla powyżej opisanych pomiarów gęstości dały wyniki zgodne w granicach błędu doświadczalnego. Tabelka III, wykres 5 podają uzyskane wartości przewodnictwa dla cieczy Diversa.

Dane uzyskane przy pomiarach przewodnictwa elektrolitycznego  $\text{LiNO}_3 \cdot n\text{NH}_3$  ujmuje tabelka IV, wykres 6.



Wykres 5. Przewodnictwo elektrolityczne cieczy Diversa w zależności od temperatury



Wykres 6. Przewodnictwo elektrolityczne  $\text{LiNO}_3 \cdot n\text{NH}_3$  w zależności od temperatury

Z uzyskanych danych gęstości i przewodnictwa elektrolitycznego  $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot n\text{NH}_3$  (wykresy 1 i 5) można byłoby wysunąć wniosek, że w temperaturze około  $-5^\circ$  mamy do czynienia z powstawaniem jakiegoś zdefiniowanego amoniaku, np.  $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 3\text{NH}_3$ , względnie że poniżej tej temperatury amoniak jest przyjmowany przez ciecz Diversa w sposób inny niż powyżej tej temperatury. Analogicznie dla  $\text{LiNO}_3 \cdot n\text{NH}_3$  (wykres 6) temperatura około  $20^\circ$  byłaby temperaturą, poniżej której  $\text{NH}_3$  byłby odmiennie wiązany przez amoniak azotanu litu, aniżeli powyżej tej temperatury. Ze względu że zmiany objętości ciekłego amoniaku azotanu amonu (wykres 3) i ciekłego amoniaku azotanu litu (wykres 4) nie potwierdzają powyższych przypuszczeń, rozstrzygnąć to zagadnienie może dopiero analiza termoponderometryczna. Badania w tym kierunku są w toku.

#### L I T E R A T U R A

1. Divers E.: Phil. Trans. 163, 359 (1873). Proc. Roy. Soc. 21, 109 (1873)
2. Ephraim F.: Ber. 52, 236 (1919)
3. Franklin E. C., Kraus C. A.: J. Am. Chem. Soc. 23, 290 (1900).
4. Vecchi E.: Chem. Abstr. 47, 7915 (1953).
5. Seidenberg K. I., Iljinskaja: Gmelins Handbuch. 8 Aufl. 23, Ammonium s. 131 (Zurnal Chim. Promyslennosti 12, 685 (1935).
6. Franklin E. C.: The Nitrogen System of Compounds. Amer. Chem. Soc. Monogr., Ser. 68. New York 1935.

#### Р Е З Ю М Е

В связи с работами над применением жидких аммиаков как неводных растворителей, авторы настоящей статьи провели измерения электропроводности и плотности в зависимости от температуры жидких аммиаков азотнокислого аммония (так называемой жидкости Диверса), а также жидкого аммиаката азотнокислого лития. Для первого из этих соединений найдено электропроводность и плотность в пределах температуры от  $-25^\circ$  до  $20^\circ$ , для второго соединения от  $5^\circ$  до  $70^\circ$ . Применяемый прибор устранял гигроскопичность исследованных аммиаков. Измерения электропроводности и плотности для аммиаката азотнокислого аммония указали, что при температуре около  $-5^\circ$  имеем дело с каким-то изменением. Возможно, что с образованием  $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 3\text{NH}_3$ . В случае аммиаката азотнокислого лития в температуре  $20^\circ$  химический состав аммиаката подвергается каким-то качественным изменениям. В виду того, что изменение объема обоих



аммиакатов в зависимости от температуры не указывает на возможность качественного изменения их химического состава, точное определение качества этих изменений в обоих случаях может дать только термогравиметрический анализ.

## ZUSAMMENFASSUNG

Da in unserem Institut Versuche über die Anwendbarkeit von flüssigen Ammoniakaten als nichtwässrige Lösungsmittel ausgeführt werden, nahmen die Autoren Messungen der elektrolytischen Leitfähigkeit, sowie der Dichte von flüssigem  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ -Ammoniakat (der. sog. Divers'schen Flüssigkeit) und von flüssigem  $\text{LiNO}_3$ -Ammoniakat in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur vor. Die Dichte und die elektrolytische Leitfähigkeit der erstgenannten Verbindung wurde im Temperaturbereich von  $-25^\circ$  bis  $20^\circ$ , die letztere Verbindung im Temperaturbereich von  $5^\circ$  bis  $70^\circ$  gemessen. Die angewandte Apparatur ermöglichte die Beseitigung der Messfehler, die infolge der Hygroskopizität entstehen könnten. Die ausgeführten Messungen der Leitfähigkeit und der Dichte vom  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ -Ammoniakat lassen annehmen, dass bei zirka  $-5^\circ$  (Abb. 1 u. 5) irgend welche Veränderungen auftreten. Es ist möglich, dass in diesem Falle  $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 3\text{NH}_3$  gebildet wird. Mit  $\text{LiNO}_3$ -Ammoniakat gehen in der Temperatur von  $20^\circ$  (Abb. 6) auch qualitative Veränderungen vor. Da aber die Volumenveränderungskurven (Abb. 3 u. 2) auf die Möglichkeit einer Änderung der Zusammensetzung dieser Ammoniakate nicht hinweisen, kann die Qualität dieser Veränderungen für beide Fälle erst eine thermoponderometrische Analyse genau angeben.

Die thermische Analyse zeigt, dass die Nitroverbindungen bei Erhitzung in der Regel in zwei Stufen zerfallen. In der ersten Stufe findet eine partielle Zersetzung statt, bei der die Nitrogruppe in Nitrosgruppen übergeht. In der zweiten Stufe erfolgt die vollständige Zersetzung zu Stickstoffdioxid und anderen Produkten. Die Temperatur, bei der diese Prozesse ablaufen, ist von der Struktur der Verbindung abhängig.

Die thermische Stabilität der Nitroverbindungen wird durch die Art der Nitrogruppe (primär, sekundär, tertiär) und die Art der Substituenten beeinflusst. Nitroverbindungen mit tertiären Nitrogruppen sind in der Regel stabiler als solche mit primären oder sekundären Nitrogruppen.

Die thermische Analyse wird durch die Messung der Wärmeentwicklung (Exothermie) oder -aufnahme (Endothermie) während der Zersetzung durchgeführt. Die Temperatur, bei der die maximale Wärmeentwicklung auftritt, ist ein Maß für die thermische Stabilität der Verbindung.

Die thermische Analyse zeigt, dass die Nitroverbindungen bei Erhitzung in der Regel in zwei Stufen zerfallen. In der ersten Stufe findet eine partielle Zersetzung statt, bei der die Nitrogruppe in Nitrosgruppen übergeht. In der zweiten Stufe erfolgt die vollständige Zersetzung zu Stickstoffdioxid und anderen Produkten. Die Temperatur, bei der diese Prozesse ablaufen, ist von der Struktur der Verbindung abhängig.

Die thermische Analyse zeigt, dass die Nitroverbindungen bei Erhitzung in der Regel in zwei Stufen zerfallen. In der ersten Stufe findet eine partielle Zersetzung statt, bei der die Nitrogruppe in Nitrosgruppen übergeht. In der zweiten Stufe erfolgt die vollständige Zersetzung zu Stickstoffdioxid und anderen Produkten. Die Temperatur, bei der diese Prozesse ablaufen, ist von der Struktur der Verbindung abhängig.

Die thermische Stabilität der Nitroverbindungen wird durch die Art der Nitrogruppe (primär, sekundär, tertiär) und die Art der Substituenten beeinflusst. Nitroverbindungen mit tertiären Nitrogruppen sind in der Regel stabiler als solche mit primären oder sekundären Nitrogruppen.

Die thermische Analyse wird durch die Messung der Wärmeentwicklung (Exothermie) oder -aufnahme (Endothermie) während der Zersetzung durchgeführt. Die Temperatur, bei der die maximale Wärmeentwicklung auftritt, ist ein Maß für die thermische Stabilität der Verbindung.

Die thermische Analyse zeigt, dass die Nitroverbindungen bei Erhitzung in der Regel in zwei Stufen zerfallen. In der ersten Stufe findet eine partielle Zersetzung statt, bei der die Nitrogruppe in Nitrosgruppen übergeht. In der zweiten Stufe erfolgt die vollständige Zersetzung zu Stickstoffdioxid und anderen Produkten. Die Temperatur, bei der diese Prozesse ablaufen, ist von der Struktur der Verbindung abhängig.