

LE SYSTEME Z α , β -DINITROSTILBENE — E α , β -DINITROSTILBENE

P. Dubois, M. Mariaud et R. Ceolin

LABORATOIRES DE CHIMIE ANALYTIQUE ET DE CHIMIE PHYSIQUE,
FACULTÉ DE PHARMACIE, 2 BIS BOULEVARD TONNELLÉ, 37042 TOURS CEDEX,
FRANCE

(Reçu le 18 février, 1987)

Z- α , β -dinitrostilbène (Z-DNS) is employed as amine reagent. The absence of isomerization into E-DNS by heating was verified using DTA. The Z-DNS–E-DNS phase diagram was established, and the following data obtained:

— for E-DNS, $T_f = 459$ K, $\Delta H_f = 15$ kJ·mol⁻¹, and solid-solid phase transition at $T = 439$ K.

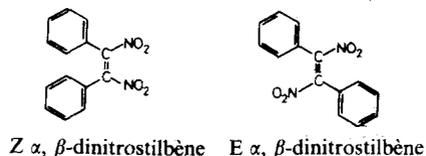
— for Z-DNS, $T_f = 380$ K, $\Delta H_f = 20$ kJ·mol⁻¹.

The binary phase diagram exhibits a eutectic equilibrium at 368 K with the liquid composition 89 < mol% Z-DNS < 90.

The Z-DNS-rich side liquidus curve is used for deducing that Z-DNS spontaneously isomerizes (20°, obscurity) with approximate rate 1% per year.

Le Z α , β -dinitrostilbène (Z-DNS), qui peut être synthétisé de deux manières différentes [1, 2], a été proposé [3, 6] puis commercialisé [7, 9] comme réactif de dosage colorimétrique des nucléophiles (amines primaires et secondaires, thiols et no-acides par exemple).

Par photoirradiation [9], le Z-DNS se transforme dans son isomère E selon le schéma suivant :



Dans la perspective du contrôle de ce réactif, de sa conservation et de son utilisation, nous avons étudié l'éventualité de son isomérisation par la chaleur et exploré, par ATD, le système formé entre les deux isomères du DNS.

Les analyses thermiques différentielles ont été effectuées avec l'analyseur METTLER FP 800 (cellule FP 85 et platine chauffante FP 84) et l'analyseur DuPont 990 (modules DSC et ATG).

John Wiley & Sons, Limited, Chichester
Akadémiai Kiadó, Budapest

1. Etude des isomères par ATD et ATG

A) E-dinitrostilbène

Ce composé, qui possède à température ambiante le diagramme de diffraction des rayons X décrit dans le tableau 1-A, donne à l'ATD les courbes A et B de la figure 1.

Tableau 1 Diagrammes de diffraction des rayons X du E-DNS (tableau 1A) et du Z-DNS (tableau 1B). Diffractomètre Rigaku. Distances d_{hkl} déduites des enregistrements $I = f(2\theta)$. Les intensités relatives I/I_0 sont exprimées en rapportant la surface de chaque pic à celle du plus intense, notée 100. Les réflexions marquées (*) dans le tableau 1B sont celles des traces de E-DNS présentes dans le Z-DNS

Tableau 1A		Tableau 1B	
d_{hkl} , Å	I/I_0	d_{hkl} , Å	I/I_0
7,66	24	11,0	0,5
7,04	13	9,25	11
4,756	6	8,58	10
4,716	5	7,79	37
4,595	4	6,39	35
4,534	2	5,77	6
4,235	27	5,71	12
3,870	10	4,897	11
3,834	14	4,631	51
3,798	10	4,548	17
3,538	100	4,267	17
3,404	4	4,177	11
3,276	5	4,019	100
3,229	8	3,869	9
2,876	3	3,687	31
2,829	3	3,564	4
2,799	4	3,531	1*
2,763	7	3,407	6
2,706	3	3,252	3
2,509	3	3,218	1
2,486	1	3,106	27
2,346	55	3,064	11
2,290	0,5	2,993	3
2,260	0,5	2,896	4
2,123	2	2,854	11
2,063	2	2,803	2
2,043	1	2,675	13
		2,590	6
		2,456	4
		2,348	1*
		2,292	2
		2,212	2
		2,207	1

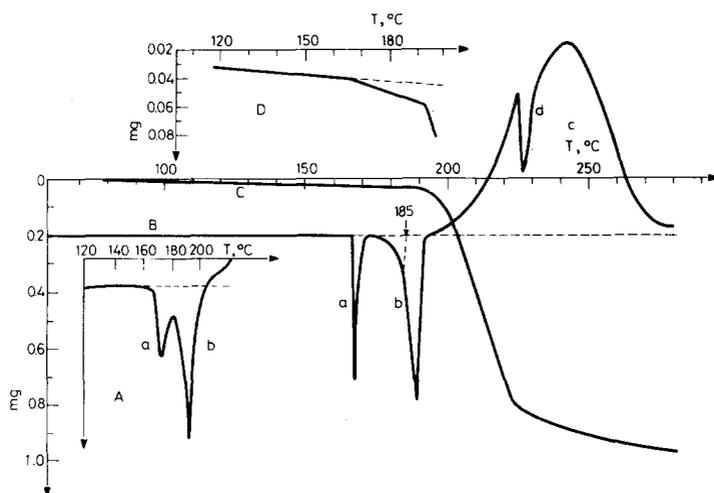


Fig. 1 E α , β -dinitrostilbène. Courbe A: ATD (analyseur Mettler FP 85), $\nu = 20 \text{ deg} \cdot \text{min}^{-1}$, $m = 1,10 \pm 0,02 \text{ mg}$; courbe B: ATD (analyseur DuPont 990), $\nu = 5 \text{ deg} \cdot \text{min}^{-1}$, $m = 1,10 \pm 0,02 \text{ mg}$, courbe C: ATG (analyseur DuPont 990), $\nu = 5 \text{ deg} \cdot \text{min}^{-1}$, $m = 1,00 \pm 0,02 \text{ mg}$

Sur la courbe B, obtenue avec une vitesse d'échauffement égale à $5 \text{ deg} \cdot \text{min}^{-1}$, on premier endotherme « a », d'allure invariante, débutant à 168° . L'endotherme « b », qui débute sensiblement à 183° , lui succède. Au delà s'installe l'effet exothermique « c ».

Sur la courbe B, obtenue avec une vitesse d'échauffement égale à $5 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$, on retrouve l'endotherme « a » à 166° . L'allure de l'endotherme « b » est différente : alors que sur la courbe A, il semble de type « invariant », il montre, sur la courbe « B », une allure de type « liquidus ».

L'interprétation de ces effets et de leur modification n'est pas possible par un examen visuel : les échantillons sont conditionnés dans des capsules d'aluminium sur lesquelles est serti un couvercle. Tout au plus, avons nous pu vérifier, par refroidissement brutal dans l'eau, suivi par une nouvelle analyse, la reproductibilité parfaite des accidents thermiques. Autrement dit, il n'a pas été possible, par trempé, de supprimer l'endotherme « a ». L'examen visuel, avec la cellule FP 84, qui permet de surcroît l'enregistrement de la courbe d'ATD, révèle que l'endotherme « a » est associé à un changement de couleur : les microcristaux de E-DNS virent brusquement du jaune au blanc. On observe ensuite une sublimation partielle puis la fusion, à 185° , des cristaux blancs non encore sublimés.

La succession des effets thermiques observés en ATD pourrait donc s'interpréter par le fait que le E-DNS présente un dimorphisme énantiotrope apparaissant à

166°. La forme « haute température » (β) possède une tension de vapeur moins négligeable que celle de la forme « basse température » (α). Ceci est vérifié par ATG : la courbe C de la figure 1 et, plus encore, la courbe D (fig. 1), qui en est un agrandissement entre 110 et 200°, montrent que l'endotherme « a » s'accompagne d'une légère perte de poids et que l'endotherme « b » est associé à une perte de poids plus importante, qui précède la perte liée à l'ébullition et à la dégradation du liquide. La courbe D montre encore que la pente de la courbe liée à la sublimation de la forme α est très inférieure à celle de la sublimation de la forme β .

Autrement dit, l'endotherme « a » correspond au point triple ($\alpha + \beta +$ vapeur) et l'endotherme « b » au point triple de fusion ($\beta +$ liquide + vapeur).

L'effet exothermique « c » (courbe B, fig. 1) qui, en capsules serties, survient dès 194°, peut être considéré comme le bilan de l'effet endothermique de l'ébullition et de l'effet exothermique de dégradation qui masque le précédent. Nous n'avons pas pu interpréter l'endotherme « d » qui se surajoute à l'exotherme « c ». On observe tout au plus que le pic « d » survient en fin de perte de poids et correspond à un palier sur la courbe d'ATD (courbe « c », fig. 1).

B) Z-dinitrostilbène

Le Z-dinitrostilbène, purifié par recristallisation dans l'éthanol, possède le diagramme de diffraction des rayons X décrit dans le tableau 1-B. A l'ATD et à l'ATG, il donne respectivement les courbes A et B de la figure 2.

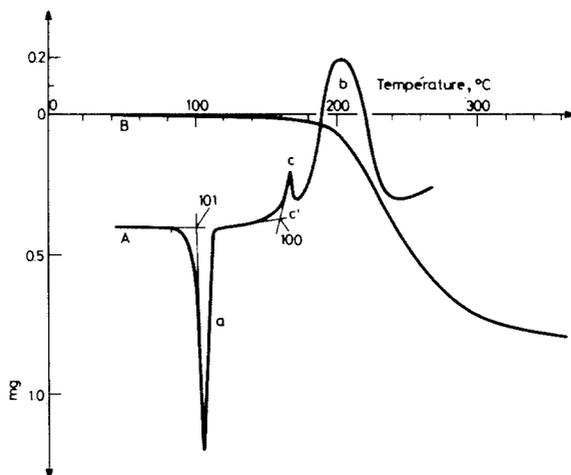


Fig. 2 Z α, β -dinitrostilbène. courbe A: ATD (analyseur DuPont 990), $v = 5 \text{ deg} \cdot \text{min}^{-1}$, $m = 1,40 \pm 0,02 \text{ mg}$, courbe B: ATG (analyseur DuPont 990), $v = 5 \text{ deg} \cdot \text{min}^{-1}$, $m = 0,85 \pm 0,02 \text{ mg}$

L'effet endothermique « a » dont le début est situé à 101° ($v = 5 \text{ deg} \cdot \text{min}^{-1}$) correspond à la fusion du DNS sans perte de poids comme le montre l'ATG. Il est suivi par un exotherme « b » qui s'installe progressivement dès 150° et auquel se superpose un endotherme « c » vers 170°. Ces deux effets correspondent à la dégradation de l'échantillon.

L'examen de la courbe A (fig. 2) laisserait croire qu'un exotherme « c' » se surajouterait, vers 160°, au début de l'exotherme « b », dans un intervalle de température où la perte de poids reste très faible. L'exotherme apparent « c' » pourrait être rattaché à l'isomérisation du Z-DNS. Il n'en est rien puisque la fusion du E-DNS, supposé s'être formé, n'apparaît pas à 185°.

Le maintien d'un échantillon de Z-DNS pendant 2 h à 80° suivi, après retour à température ambiante, d'un échauffement à l'ATD ne permet pas de mettre en évidence une quelconque modification de l'endotherme « a » de fusion.

Il en est de même en réalisant des cycles d'échauffement-refroidissement répétés sans que la température maximale n'excède 125°. Autrement dit, l'ATD montre que l'isomérisation du Z-DNS n'a pas lieu à l'échauffement même au-delà de la fusion. L'allure de l'endotherme « a » de fusion, qui s'apparente à un pic de type « liquidus », peut être interprétée par la présence de traces de E-DNS. En effet, l'analyse aux rayons X montre que les deux réflexions les plus intenses [$d_{hkl} = 3,538 \text{ \AA}$ ($I/I_0 = 100$) et $2,356 \text{ \AA}$ ($I/I_0 = 55$)] du E-DNS sont présentes, mais très faiblement ($I/I_0 \leq 1$), dans le diffractogramme du Z-DNS. Cette hypothèse a été vérifiée par chromatographie sur couche mince qui montre les deux isomères partiellement séparés.

La détermination par ATD du taux de pureté P% du Z-DNS conduit, avec $\Delta H_{fZ-DNS} = 20 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, à la valeur P% $\simeq 98$ et à T (fusion) = 107°.

C) Etude calorimétrique

En sommant les flux de chaleur mémorisés sur un ordinateur couplé à la cellule d'ATD Mettler FP 85, les enthalpies correspondant aux endothermes mis en évidence ont été déterminées.

Le tableau 2 rassemble les moyennes des quatre valeurs obtenues avec Z-DNS et E-DNS. On constate que l'entropie de fusion du Z-DNS est plus élevée que celle du E-DNS. Cette différence est comparable à celle que l'on observe entre le dipyridyle α - α' et la phénanthroline-1,10.

La fusion introduit dans le Z-DNS un désordre comparable à celui qu'elle engendre dans le dipyridyle α - α' . Pour ce dernier, on peut admettre que la libre rotation de la liaison C-C joignant les hétérocycles est rendue possible par passage dans l'état liquide alors qu'elle ne l'est pas pour la phénanthroline-1,10.

Cependant, l'expérience a montré que le désordre lié à la fusion ne suffit pas à

Tableau 2 Données calorimétriques obtenues pour le E-DNS et le Z-DNS. Malgré une différence de leurs entropies de fusion comparable à celle obtenue entre dipyridyle α - α' et phénanthroline, 1-10, l'ATD et la diffraction X montrent que le Z-DNS n'est pas isomérisé après passage dans l'état liquide. Il en est de même avec son homologue α cyano-

Composé	<i>M</i>	ΔH transition, kJ·mol ⁻¹	ΔH fusion, kJ·mol ⁻¹	<i>T</i> fusion, K	ΔS fusion, J·mol ⁻¹ K ⁻¹
E-DNS	270,25	9 ± 1	15 ± 2	459	33
Z-DNS	270,25		20 ± 2	380	53
dipyridyle, α - α'	156,19		20 ± 2	346	58
phénanthroline, 1-10	181,40		13 ± 1	390	33
Z α -cyano β -nitrostilbène	250,26		21 ± 2	368	57

isomériser le Z-DNS. Ceci est également vrai avec le Z α -cyano β -nitrostilbène. Ce dernier, fondant à 95°, est échauffé à la vitesse de 10 deg·min⁻¹ jusqu'à 180°. Le refroidissement du liquide jusqu'à 20° et sa recristallisation conduisent à des cristaux identiques à ceux du composé initial (forme cis).

II. Le diagramme polythermique E-DNS—Z-DNS

A) Partie technique

Les échantillons soumis à l'ATD ont une masse comprise entre 4 et 10 mg, mesurée avec une balance sensible à 0,01 mg.

Ils sont préparés par mélange du Z et du E-DNS dans les proportions souhaitées, l'homogénéisation étant réalisée par broyage au mortier.

L'expression de la fraction molaire tient compte des 2% de E-DNS présents dans le Z-DNS utilisé.

Chaque mélange est ensuite séparé en deux parties :

— une première est soumise à l'ATD ($\nu = 20 \text{ deg} \cdot \text{min}^{-1}$) en vue de déterminer approximativement la température de fin du liquidus et celle du début de décomposition.

— La seconde est alors homogénéisée par chauffage jusqu'à la température de fin du liquidus puis refroidie lentement jusqu'à 20° . Après recristallisation, achevée au bout d'une heure au plus, l'échantillon subit une ATD à 2 ou $5 \text{ deg} \cdot \text{min}^{-1}$.

Les températures des invariants et des liquidus sont respectivement mesurées au début et au sommet des endothermes correspondants.

B) Résultats

L'allure générale du diagramme est donnée par la figure 3 qui rassemble les résultats obtenus avec $\nu = 2, 5$ et $20 \text{ deg} \cdot \text{min}^{-1}$. Deux horizontales d'invariance sont situées respectivement à $163,5^\circ$ ($\nu = 5 \text{ deg} \cdot \text{min}^{-1}$) et à 95° ($\nu = 2$ et $5 \text{ deg} \cdot \text{min}^{-1}$).

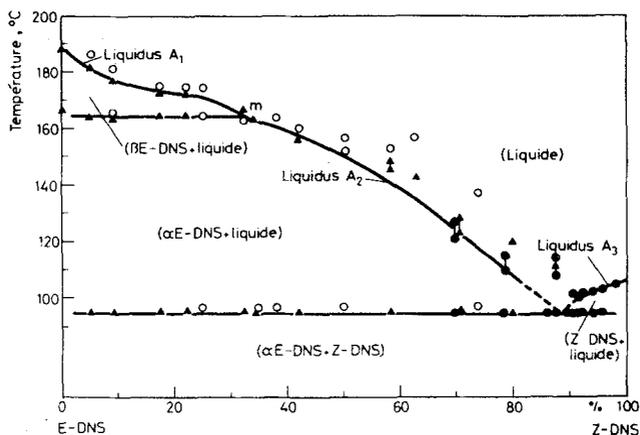


Fig. 3 Diagramme polythermique E-DNS—Z-DNS vitesse d'échauffement : ● $2 \text{ deg} \cdot \text{min}^{-1}$, ▲ $5 \text{ deg} \cdot \text{min}^{-1}$ ○ $20 \text{ deg} \cdot \text{min}^{-1}$

1. Invariant à $163,5^\circ$

Il se rattache au dimorphisme du E-DNS. Sa température étant inférieure à celle de la transformation du E-DNS pur (166°), il peut être considéré comme du type métatectique :



quand la température augmente.

La composition du liquide invariant m , correspondant à l'abscisse du point d'intersection des deux liquidus A1 et A2 avec l'horizontale d'invariance, est égale à 33 mol% Z-DNS.

La courbe de Tammann ne montre qu'une décroissance de la surface pondérée de l'endotherme correspondant, qui n'est plus perçue au-delà de 25 mol% Z-DNS.

Nous avons vu précédemment que la tension de vapeur de β E-DNS était perceptible par ATG en capsule ouverte. On peut cependant la considérer comme négligeable dans la mesure où l'utilisation de capsules serties (volume interne = 40 nm³) limite considérablement le détitrage par sublimation. En effet, ce dernier atteint tout au plus 6% (courbe D, fig. 1) lorsque la fusion du β E-DNS est achevée en capsule ouverte.

2. Invariant à 95°

L'endotherme correspondant est observé avec tous les échantillons analysés. Cet invariant correspond à l'équilibre eutectique :



quand la température augmente.

La détermination du liquidus A2 pour les teneurs en Z-DNS supérieures à 50% est peu précise pour les raisons suivantes :

- l'effet thermique est très faible,
- le retour à la ligne de base, très progressif, ne s'achève que 10° avant le début de la décomposition,

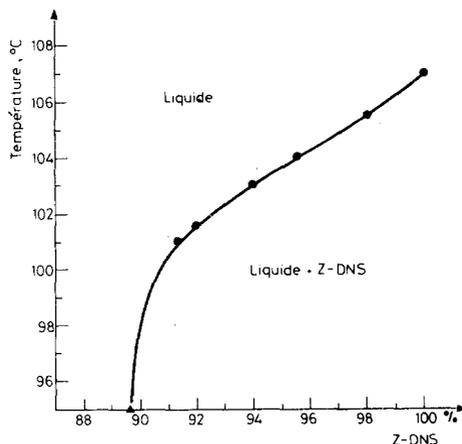


Fig. 4 Liquidus A3 issue de la température de fusion du Z-DNS. ● points expérimentaux, ▲ point déterminé par la méthode de Tammann

— les maximums des endothermes de liquidus sont étalés sur 5 voire 10° comme le soulignent les segments verticaux de la figure 3.

Par suite, la détermination de la composition du liquide ϵ , par l'intersection du liquidus A2 et de l'horizontale 95°, ne peut être qu'approximative (environ 90 mol% Z-DNS).

La mesure des températures du liquidus A3 est rendue aisée par un retour rapide à la ligne de base (un exemple est donné dans la figure 6). Mais l'allure de la courbe A3 telle que la montre la figure 4 ne permet guère, par extrapolation, que la

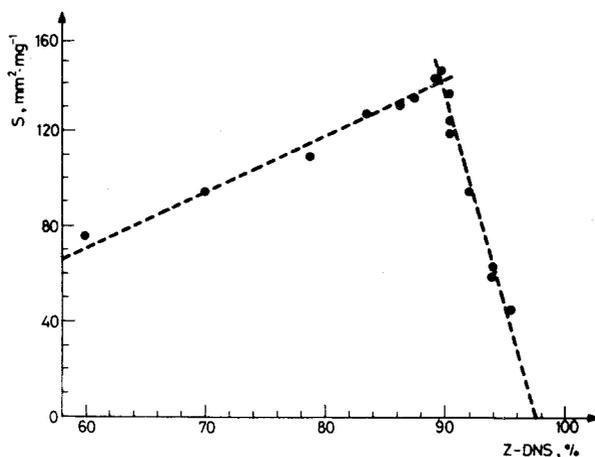


Fig. 5 Courbe de Tammann de l'invariant eutectique, déterminée selon la méthode illustrée sur la figure 6, entre 60 et 100 mol% Z-DNS

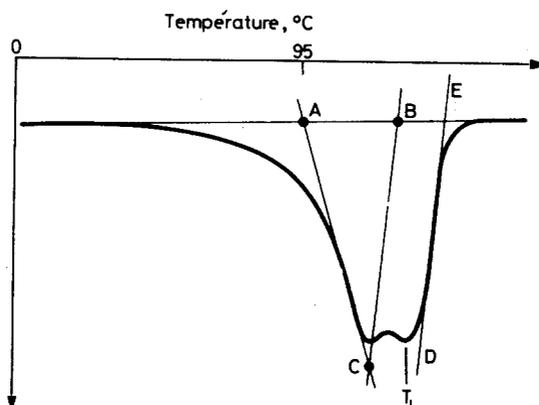


Fig. 6 Délimitation du pic d'eutexie, utilisée pour construire la courbe de Tammann représentée sur la figure 5. L'aire ABC (en nm^2) est rapportée à la masse (en mg) de l'échantillon. Le segment BC est tracé parallèlement à la droite DE. Cette courbe d'ATD ($v = 2 \text{ deg} \cdot \text{min}^{-1}$) est celle de l'échantillon 92 mol% Z-DNS ($T_L = 101,6 \text{ }^\circ\text{C}$)

confirmation de la température de fusion du Z-DNS pur à $T = 107^\circ$, valeur très voisine de celle (180°) trouvée avec le banc de Kofler [8].

La composition du liquide eutectique a été déterminée par la méthode de Tammann (figure 5). Cependant, le fait que, dans le secteur riche en Z-DNS, le pic de liquidus soit toujours partiellement superposé à celui du pic d'invariance nous a conduit à appliquer une méthode de mesure des surfaces décrite par la figure 6. C'est en fait l'aire du triangle ABC qui est mesurée. Le segment BC représente le retour idéal à la ligne de base du pic d'invariance. Il est parallèle au segment DE tangent à la courbe de retour à la ligne de base du pic de liquidus.

Cette construction a été appliquée aux pics du secteur compris entre 60 et 96 mol% Z-DNS. L'intersection des deux droites ainsi obtenues (fig. 5) donne, pour le liquide eutectique, une composition comprise entre 89 et 90 mol% Z-DNS.

On note que, du côté riche en Z-DNS, la courbe de Tammann ne s'annule pas à 100 mais seulement vers 99 mol% Z-DNS. Ceci peut tenir aussi bien à la méthode d'appréciation des surfaces des pics d'eutexie qu'à l'existence d'une solution solide, de faible étendue, du E-DNS dans le Z-DNS. Cette dernière n'a pas pu être mise en évidence. Elle aurait en effet permis d'expliquer le fait que les recristallisations du Z-DNS ne conduisent qu'à un composé pur à 98%.

III. Discussion et conclusion

L'étude par ATD du système E-DNS—Z-DNS montre tout d'abord que :

— le E-DNS présente un dimorphisme, la forme haute température ne pouvant cependant être isolée, même temporairement, à 20° ,

— le E-DNS, au contraire du Z-DNS, possède, dans l'état solide, une tension de vapeur qui ne devient non négligeable que peu avant sa fusion. Cependant, nous l'avons négligée dans la mesure où son influence sur le détitrage reste faible et diminue avec la fraction molaire. Mais, en toute rigueur, si cette tension de vapeur devait être prise en compte, il faudrait considérer le diagramme présenté comme une section sensiblement isochore ($V/m = 7 \pm 3 \text{ mm}^3 \cdot \text{mg}^{-1}$) de la représentation $T-V-x$ du binaire et ajouter la phase vapeur aux différents domaines identifiés.

— il n'existe pas d'association moléculaire entre le E-DNS et le Z-DNS, qui ne forment qu'un eutectique à 95° et $89 < \text{mol\%Z-DNS} < 90$.

Cette étude montre également que la chaleur et le passage dans l'état liquide ne permettent pas d'isomériser significativement le Z-DNS dans un temps comparable à celui de son usage comme réactif chimique. Elle permet enfin d'apprécier l'isomérisation spontanée du Z-DNS en fonction du temps à température ambiante:

— le liquidus décrit sur la figure 4 peut être considéré comme linéaire entre 92 et 98 mol% Z-DNS.

— l'ATD d'un échantillon du Z-DNS purifié (pureté = 98%) conservé pendant 18 mois à l'obscurité montre (fig. 7) que la température (104,5°) du liquidus est abaissée d'un degré par rapport à celle (105,5°) du liquidus obtenu, avec le même échantillon, 18 mois plus tôt.

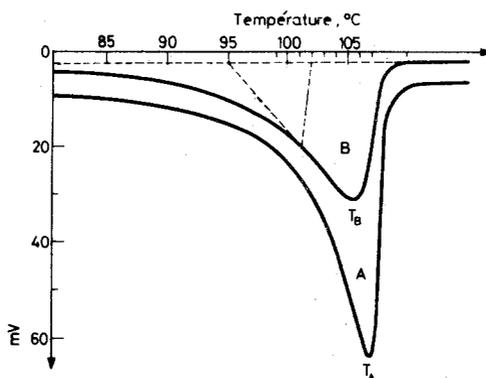


Fig. 7 Evolution de la courbe d'ATD en fonction du temps t pour l'échantillon 98 mol% Z-DNS. Analyseur Mettler FP 85, $v = 2 \text{ deg} \cdot \text{min}^{-1}$. Courbe A : $t = 0$, $m = 10,00 \text{ mg}$, courbe B : $t = 18$ mois, $m = 6,11 \text{ mg}$. Les températures T_A (105,5) et T_B (104,5) des sommets des liquidus sont déterminées en appliquant aux températures brutes T la correction $T - v/3 - h/33$ (h = hauteur du pic en mV)

En utilisant le liquidus décrit sur la figure 4, on note que cet abaissement de température correspond à une évolution de composition de 98 à 96,5 mol% Z-DNS.

Plus encore, il semble que, la courbe d'ATD, correspondant au pic B (fig. 7), soit rectiligne entre 95 et 101°, ce qui pourrait être dû au pic d'eutexie. En délimitant ce dernier comme sur la figure 6 (origine à 95° et sommet à 101°), l'aire ainsi trouvée est en bon accord avec l'aire déduite de la courbe de Tammann de la figure 5 pour 96,5 mol% Z-DNS.

Si cette étude du vieillissement d'un échantillon purifiée 18 mois auparavant n'apporte pas de précision sur l'éventuelle existence d'une solution solide du Z-DNS, elle montre que ce dernier s'isomérise lentement mais spontanément, à 20°, à un rythme d'environ 1% par an. Ce taux d'isomérisation reste faible, voire négligeable ; il peut cependant justifier une purification avant l'emploi du Z-DNS comme réactif.

* * *

Nous tenons à remercier Monsieur Viel, directeur de recherches au CNRS, qui nous a aimablement confié des échantillons d'isomères du dinitrostilbène.

Bibliographie

1. K. N. Campbell, J. Shavel et S. K. Campbell, J. Amer. Chem. Soc., 75 (1953) 2400.
2. J. C. Dore et C. Viel, Eur. J. Med. Chem., 9 (1974) 673.
3. P. Dubois, P. Levillain et C. Viel, Comptes Rendus Acad. Sci. Fr., 288C (1979) 311.
4. P. Dubois, P. Levillain et C. Viel, Comptes Rendus Acad. Sci. Fr., 290C (1980) 21.
5. P. Dubois, J. Lacroix, R. Lacroix, P. Levillain et C. Viel, J. Pharm. Belg., 36 (1981) 203.
6. P. Dubois, P. Levillain et C. Viel, Talanta, 28 (1981) 843.
7. Contrat Anvar-CNRS/Janssen, n° 83-451600, 1985.
8. C. Viel, Janssen Chimica Acta, 3 (3) (1985) 2.
9. R. Colau, J. C. Dore et C. Viel, Actes du 99^e Congrès National des Sociétés Savantes (Besançon, 1974), Sciences, 1975, Fasc. IV, p. 61.

Zusammenfassung — Z- α , β -Dinitrostilben (Z-DNS) dient als Aminreagenz. Das Fehlen der Isomerisation zu E-DNS wurde mittels DTA überprüft. Das Z-DNS—E-DNS Phasendiagramm wurde erstellt und folgende Daten erhalten: — für E-DNS $T_f = 459$ K, $\Delta H_f = 15$ kJ/mol, Festphasenumwandlung bei $T = 439$ K. — Für Z-DNS $T_f = 380$ K, $\Delta H_f = 20$ kJ/mol. Das binäre Phasendiagramm zeigt bei 368 K ein eutektisches Gleichgewicht mit einer Flüssigkeitsphasenzusammensetzung von $89 < \text{mol\%Z-DNS} < 90$. Aus der Liquiduskurve an der Z-DNS-reichen Seite kann man für Z-DNS auf eine spontane Isomerisierung (20 °C, unter Lichtausschluß) mit einer Geschwindigkeit von 1% pro Jahr schließen.

Резюме — Z- α , β -динитростильбен (Z-ДНС) используется в качестве реагента на амины. Методом ДТА было подтверждено отсутствие его изомеризации до E-ДНС при нагревании. Установлена фазовая диаграмма Z-ДНС—E-ДНС и получены следующие данные: для E-ДНС, $T_f = 459$ К, $\Delta H_f = 15$ кдж/моль и твердотельный фазовый переход при $T = 439$ К, а для Z-ДНС — $T_f = 380$ К, $\Delta H_f = 20$ кдж/моль. Бинарная фазовая диаграмма показывает наличие эвтектического равновесия при 368 К с жидким составом $89 < \text{мольные проценты Z-ДНС} < 90$. Сторона кривой ликвидуса, обогащенная Z-ДНС, была использована для установления того, что Z-ДНС самопроизвольно изомеризуется при 20° со скоростью приблизительно 1% за год.