Utrecht University Library
Partner in Science
Universiteit Utrecht

Onderzoekingen over moderne brisante nitro-explosiva

https://hdl.handle.net/1874/266570

A v° 192 Med 8 Oct 1910

ONDERZOEKINGEN OVER MODERNE BRISANTE NITRO-EXPLOSIVA



C. F. VAN DUIN

11.

A, qu.
192

ONDERZOEKINGEN OVER MODERNE BRISANTE NITRO-EXPLOSIVA

ONDERZOEKINGEN OVER MODERNE BRISANTE NITRO-EXPLOSIVA

PROEFSCHRIFT

TER VERKRIJGING VAN DEN GRAAD

VAN

DOCTOR IN DE SCHEIKUNDE

AAN DE RIJKS-UNIVERSITEIT TE UTRECHT

OP GEZAG VAN DEN RECTOR MAGNIFICUS

DR. G. W. KERNKAMP

HOOGLEERAAR IN DE FACULTEIT DER LETTEREN EN WIJSBEGEERTE

VOLGENS BESLUIT VAN DEN SENAAT DER UNIVERSITEIT

TEGEN DE BEDENKINGEN VAN

DE FACULTEIT DER WIS- EN NATUURKUNDE

TE VERDEDIGEN

op Dinsdag 8 October 1918 des namiddags te 4 uur

DOOR

CONSTANT FREDERIK VAN DUIN

GEBOREN TE STAD-VOLLENHOVE (O.)

TIJDELIJK LUITENANT-WERKTUIGKUNDIGE BIJ DE ARTILLERIE-INRICHTINGEN

UNIVERSITEITS BIBLIOTHEEK UTRECHT

A. H. KRUYT
AMSTERDAM
1918

AAN VADER EN MOEDER

Bij de voltooiïng van mijn proefschrift is het mij een aangename taak, U, Hoogleeraren in de Faculteit der Wis- en Natuurkunde, mijn welgemeenden dank te betuigen voor het van U ontvangen onderwijs.

In het bijzonder richt ik mij daarbij tot U, Hooggeleerde VAN ROMBURGH, Hooggeachte promotor. Uwe colleges waren het, die mijn overgang tot de studie der Chemie bewerkstelligden; Uw opwekkend voorbeeld en Uwe belangstelling hebben gemaakt, dat mijn studieverandering mij nimmer heeft berouwd. Gaarne had ik dan ook mijn proefschrift meer onder Uwe directe leiding bewerkt, dan thans het geval is geweest; de bijzondere tijdsomstandigheden maakten dit echter ten eenen male onmogelijk. Van ganscher harte dank ik U voor hetgeen Gij gedurende mijn geheelen studietijd voor mij zijt geweest; in het bijzonder denk ik daarbij aan den tijd, waarin ik, als Uw assistent, nog meer dan anders, van Uwe zoo rijke kennis en ervaring mocht profiteeren.

Doch ook U, Hooggeleerde COHEN, ben ik ten zeerste erkentelijk voor het vele, dat ik van U heb mogen leeren.

Hooggeleerde KRUYT, als een voorrecht beschouw ik het Uwe Colloïd-chemie-colleges te hebben gevolgd. Dat ik mij in deze wetenschap onder Uwe leiding ook practisch mocht bekwamen, zal bij mij steeds in dankbare herinnering blijven.

Tevens breng ik U, Hooggeachte DIRECTIE DER ARTILLERIE-INRICHTINGEN, mijn welgemeenden dank voor Uwe welwillendheid, dat Gij mij hebt toegestaan, de bij het onderzoek der moderne springstoffen verkregen gegevens voor mijn proefschrift te gebruiken.

Waarde ROETERS VAN LENNEP, zeer vele der in dit proefschrift neergelegde gegevens zijn door U mede bewerkt; ontvangt Gij ook op deze plaats voor Uwe gewaardeerde medewerking mijn hartelijken dank.

INHOUD.

Bldz.

INLEIDING 1

HOOFDSTUK I.

De brisantie van explosiva 3
Algemeene beschouwingen 3
De detonatiesnelheid 8
De energie 14

HOOFDSTUK II.

Bereiding en eigenschappen 23
2. 4. 6. Trinitrophenylmethylnitramine 23
2. 3. 4. 6. Tetranitro-aniline 26
Acetyl- 2. 3. 4. 6. tetranitroaniline 33
2. 4. 6. Trinitroamidophenol 33
2. 4. 6. Trinitroamidoanisol 34
2. 4. 6. Trinitroamidophenetol 34
2. 4. 6. Trinitrometaphenyleendiamine 35
2. 3. 4. 6. Tetranitrophenylmethylnitramine en de daarvan afgeleide derivaten 38
2. 4. 6. 3'. 4'. 6'. Hexanitrodiphenylaether 40
2. 4. 6. 2'. 4'. 6'. Hexanitrodiphenylsulfide 44
2. 4. 6. 2'. 4'. 6'. Hexanitrodiphenylsulfon 47
2. 4. 6. Trinitrodimethyldinitraminobenzol 49
Dipicrylamine 50
2. 4. 6. 2'. 3'. 4'. Hexanitrodiphenylamine 54
2. 3. 4. 6. Tetranitrophenol 61

Bldz.

HOOFDSTUK III.

Over de beweeglijkheid der methylnitraminogroep in derivaten van tetranitrophenylmethylnitramine en in trinitrodimethyldinitraminobenzol 62
2. 4. 6. Trinitromethylnitraminophenol 63
2. 4. 6. Trinitro-anilidophenylmethylnitramine 64
2. 4. 6. Trinitro-aminophenylmethylnitramine 66
2. 4. 6. Trinitrodimethylaminophenylmethylnitramine . . . 68
2. 4. 6. Trinitrodimethyldinitraminobenzol 69

HOOFDSTUK IV.

Stabiliteit 73

HOOFDSTUK V.

Bepaling der ontploffingstemperatuur 87

HOOFDSTUK VI.

Gevoeligheid tegenover mechanische invloeden 100

AFKORTINGEN.

Escales III, IV, VI en VII zijn verschillende deelen van het werk „Die Explosivstoffe" door DR. R. ESCALES. Deel III behandelt „Nitroglycerin und Dynamit", deel IV „Ammonsalpetersprengstoffe", deel VI „Nitrosprengstoffe", deel VII, geschreven door DR. R. ESCALES en DR. A. STETTBACHER, de „Initial-explosivstoffe."

Tevens zij opgemerkt, dat het „Zeitschrift für das Gesammte Schiesz-und Sprengstoffwesen" na 1 Augustus 1917 niet meer werd ontvangen, zoodat eventueel na dien datum daarin voorkomende verhandelingen, welke met het in dit proefschrift behandelde onderwerp in verband staan, niet konden worden besproken.

INLEIDING.

Bij het moderne springstofonderzoek, dat op den door BERTHELOT [1]), SARRAU, VIEILLE, ABEL e. a. gegeven grondslag door BICHEL [2]), KAST [3]), WILL, DAUTRICHE, NOBLE e. a. is uitgebreid en verbeterd, worden van een springstof de volgende constanten bepaald:

1. de detonatiesnelheid;
2. de energie, welke bij de detonatie vrijkomt;
3. de samenstelling der detonatieproducten;
4. de berekende detonatietemperatuur;
5. de druk in de 15 L.-bom van BICHEL; [4])
6. de uitholling in het loodblok van TRAUZL;
7. de duur en de lengte der vlam bij de detonatie van 100 gram springstof;
8. de stabiliteit en ontploffingstemperatuur;
9. de gevoeligheid tegenover slag of stoot.

Het ligt geenszins in mijne bedoeling de waarde van alle aldus verkregen gegevens te bespreken, daarvoor is de omvang van mijn onderzoek te gering, terwijl bovendien sommige gegevens voor de militaire brisante explosiva geen waarde hebben (de sub 7 genoemde).

De meeste waarde moet ongetwijfeld worden toegekend aan

---

[1]) BERTHELOT, Sur la Force des Matières Explosives d'après la Thermochimie, Paris 1883.

[2]) BICHEL, Methoden und Apparate der Sprengstoff A. G. CARBONIT, zur Prüfung von Sprengstoffen.

[3]) KAST, Anleitung zur chemischen und physikalischen Untersuchung der Spreng- und Zündstoffe, Braunschweig 1909.

[4]) BICHEL, Zeitschr. f. d. Ges. Schiesz- und Sprengstoffwesen 3, 365 (1901).

de sub 1, 2, 3, 8 en 9 genoemde factoren; daar echter de apparatuur voor de bepaling der detonatiesnelheid, energie en samenstelling der explosieproducten niet te mijner beschikking stond, moest ik mij, wat betreft de springstofconstanten, bepalen tot de stabiliteit en de gevoeligheid tegenover slag of stoot. Deze beide eigenschappen hebben echter een grootere beteekenis gekregen sinds FLÜRSCHEIM [1]) met het tetranitroaniline en het tetranitrophenylmethylnitramine heeft getracht explosiva met zeer beweeglijke nitrogroepen in de springstoftechniek in te voeren, terwijl anderzijds [2]) pogingen zijn aangewend om een dinitramine als explosiefstof te gebruiken. Ten einde nu het onderzoek over hoog gesubstitueerde stoffen met methylnitraminogroepen en beweeglijke nitrogroepen zoo volledig mogelijk te doen zijn, heb ik tevens derivaten van tetranitrophenylmethylnitramine, 2,4,6,2'3'4' hexanitrodiphenylamine en tetranitrophenol mede onderzocht, hoewel er onder deze vele zijn, welke wegens hun bereidingswijze voorloopig niet of wegens hunne eigenschappen nooit als springstof gebruikt kunnen worden.

Daar de op de volgende bladzijden beschreven onderzoekingen de moderne brisante nitro-explosiva gelden, moge echter een korte bespreking der brisantie en van de factoren, welke deze eigenschap bepalen, vooraf gaan.

Daarna zullen worden behandeld:

bereiding en eigenschappen;

de vervangbaarheid der methylnitraminogroep in derivaten van tetranitrophenylmethylnitramine en in trinitrodimethyldinitraminobenzol;

de stabiliteit en ontvlammingstemperatuur;

de gevoeligheid tegenover mechanische invloeden.

---

[1]) D. R. P. 241697 en 243079.

[2]) Fransch Patent 391107.

HOOFDSTUK I.

De brisantie van explosiva.

Een beschouwing der grootheden, welke vroeger als karakteristiek voor een springstof werden aangezien, de potentiaal [1]) en het karakteristieke product van Berthelot [2]), leert ons onmiddellijk, dat de tijdsfactor daarbij geen rol speelt, hoewel het belang van deze grootheid door Berthelot [3]) wel degelijk was doorzien. Pas in de laatste twintig jaren heeft men aan dezen factor meer aandacht geschonken; speciaal Bichel [4]) was een der eersten, die in zijne artikelen „Sprengstoffmessungen unter Berücksichtigung des zeitlichen Verlaufs der Explosion" op het gewicht daarvan heeft gewezen. Uit dien en uit lateren tijd dateeren dan ook de meeste gegevens over den invloed en de bepaling der detonatiesnelheid.

En juist de tijdsfactor speelt een zoo belangrijke rol bij de z.g. „brisantie" der explosiva. Brisant noemt men een springstof wanneer deze, ook zonder opsluiting, vernietigend op de naaste omgeving werkt; de omzetting in gasvormige producten moet

---

[1]) Product der. explosie-warmte en het mechanisch warmte-aequivalent.

[2]) Product van het specifiek volumen V_0 en de explosietemperatuur $= V_0 \cdot t = V_0 \cdot \frac{Q}{c}$ als Q de explosiewarmte voorstelt en c de waterwaarde der explosieproducten; alle grootheden betrokken op de gewichtseenheid springstof.

[3]) Berthelot, Sur la Force des Matières Explosives 1883 I, 68; Berthelot en Vieille, Ann. Chim. Phys. (5) 28, 289 (1883).

[4]) Bichel, Zeitschr. f.d. Ges. Schiesz- und Sprengstoffwesen 3, 341, 363, 403 (1908).

dan zóó snel plaats hebben, dat de omringende lucht geen tijd heeft om uit te wijken en zich dus als een vaste hindernis gedraagt [1]). Volgens HESS [2]) is de brisantie gelijk aan den per tijdseenheid geleverden arbeid, terwijl ESCALES en STETTBACHER [3]), evenals BRUNSWIG [4]) daaronder een betrekking tusschen tijd en druk verstaan in dien zin, dat een springstof des te brisanter is, naarmate de maximumgasdruk in een korteren tijd wordt bereikt. Een nauwkeurige definitie van het begrip is echter alleen door KAST [5]) gegeven, uitgaande van de overweging, dat drie factoren de waarde der springstofenergie bepalen, n.l.:

de beschikbare hoeveelheid energie;
de energieconcentratie en
de snelheid der energieontwikkeling.

De beschikbare hoeveelheid energie is bij de springstoffen in het algemeen niet bijzonder groot; 1 K.G. van de als springstof aan energie zoo rijke nitroglycerine levert bij de detonatie slechts 1470 Kal., terwijl 1 K.G. koolstof bij volledige verbranding 7860 Kal. ontwikkelt en 1 K.G. waterstof zelfs 29100 [6]). Eenigszins anders wordt deze verhouding reeds, wanneer men in aanmerking neemt, dat de springstof tevens zijn eigen zuurstofdrager is; zoo levert b.v. 1 K.G. waterstof + de voor de verbranding noodige zuurstof slechts 3230 Kal. Intusschen staan ook dan de springstoffen nog verre bij de verschillende brandstoffen ten achter. Beschouwt men de energie echter niet per gewichtshoeveelheid, doch per volume-eenheid, dan krijgt men een geheel ander beeld; levert immers 1 L. nitroglycerine bij de detonatie 2350 Kal. en 1 L. van een mengsel van waterstof en zuurstof slechts 1,7 Kal. Ten duidelijkste blijkt hieruit, dat niet alleen de beschikbare

---

[1]) STETTBACHER. Zeitschr. f.d. Ges. Schiesz- und Sprengstoffwesen 10, 193, 214, 229 (1915).
[2]) KAST, Anleitung 1909, 1022.
[3]) ESCALES en STETTBACHER, Initialexplosivstoffe, Leipzig 1917.
[4]) BRUNSWIG, Explosivstoffe, Leipzig 1909, 56.
[5]) KAST, Zeitschr. f. d. Ges. Schiesz- und Sprengstoffwesen 8, 65, 88, 133, 155, 172 (1913).
[6]) Zie ook BRUNSWIG, Explosivstoffe, Leipzig 1907, 14.

energie, doch tevens de energieconcentratie van het grootste gewicht is.

Dat de snelheid, waarmede de beschikbare energie vrijkomt, een belangrijke rol speelt, behoeft wel geen nader betoog; juist de korte tijd, waarin de omzetting in gasvormige producten onder groote warmte- en drukontwikkeling, plaats heeft, bepaalt het explosieve karakter van het systeem. Ware deze snelheid der energie-ontwikkeling niet zoo groot, dan zou zelfs de groote energie-concentratie het systeem niet tot een explosiefstof maken.

Op grond van de hierboven in het kort weergegeven beschouwingen, stelde KAST de brisantie-formule

$$B = \frac{E \cdot d}{t}$$ op,

of in woorden [1]): de brisantie is gelijk aan het maximum nuttig effect per volume-eenheid.

In deze formule beteekent dan:

E: de energie, vrijkomende bij de detonatie der gewichtseenheid springstof;
d: de ladingsdichtheid;
t: de tijd, waarin de energie ontwikkeld wordt.

Voor deze formule kan men ook schrijven:

$$B = E \frac{V}{l} d,$$

wanneer V de detonatie snelheiden l de lengte der detoneerende springstoflaag voorstelt. Men ziet derhalve, dat de brisantie van een explosiefstof afhankelijk is van de omstandigheden, waaronder men haar beschouwt. Brengt men een bepaalde hoeveelheid springstof in den vorm van een dunnen cylinder, welke aan den eenen kant wordt ontstoken, dan is l veel grooter, dan wanneer dezelfde hoeveelheid in den vorm van een bol wordt gebracht, welke centraal ontstoken wordt. Bij de vergelijking

---

[1]) KAST, Zeitschr. f. d. Ges. Schiesz- und Sprengstoffwesen 9, 33 (1914).

der brisantie van verschillende explosiva moet men deze dus onder geheel dezelfde omstandigheden nemen; de bovenstaande formule gaat dan over in:

$$B = E. V. d.$$

Tevens wijst KAST er op, dat in deze formule geen rekening is gehouden met de omstandigheid, dat de brisantie het grootst is in de richting, waarin zich de detonatie voortplant. Dit blijkt duidelijk uit de door hem meegedeelde proef, waarbij de stuiking van een kopercylinder werd nagegaan in de richting, waarin zich de detonatie voortplant en in tegenovergestelde richting; in het laatste geval bedroeg de stuiking 1,73 mM., in het eerste 2,81 mM.

De door KAST gegeven brisantie-formule stelt ons derhalve in staat de verschillende springstoffen volgens hare theoretische capaciteit te rangschikken; een methode om de daarin uitgedrukte brisantie vergelijkend of absoluut te bepalen, bestaat niet. Veelal stelt men voor practische doeleinden de brisantie evenredig met den druk, welken de springstof in niet opgesloten toestand op een onderlaag uitoefent, voor welken men een maat heeft in de stuiking van een kopercylindertje in het stuikapparaat [1]); de daarbij verkregen gegevens stemmen volgens MARSHALL [2]) vrij goed overeen met de formule:

$$B = K. P_v. U. D.$$

waarin K een constante, U de detonatiesnelheid, D de ladingsdichtheid en P_v den druk bij de detonatie in een betrekkelijk groot volume v voorstelt. In deze formule speelt de detonatiesnelheid een grootere rol dan de energie, daar de druk P_v niet alleen bepaald wordt door de energie, doch ook door het gasvolume, dat door deze energie verwarmd wordt, de soortelijke warmte der gassen en het eigen volumen der molekulen. Dat de druk, die een springstof in niet opgesloten toestand op de

[1]) KAST, l.c. 88.

[2]) MARSHALL, Explosives. Their Manufacture, Properties, Test and History, London 1915, 391.

onderlaag uitoefent, dan ook in de eerste plaats van de detonatiesnelheid afhangt, springt direct in het oog, wanneer men bedenkt, dat de lucht bij een brisante springstof dan geen gelegenheid heeft uit te wijken en zich daarom als een vaste hindernis gedraagt; wordt nu de detonatiesnelheid in dezelfde reden kleiner als de energie grooter, dan werkt de lucht veel minder als een opsluiting, zoodat de druk op de onderlaag kleiner wordt [1]). De beschouwing van KAST [2]), dat de formule $B = E. V. d$ gelijk is aan $B = f. V. d$ wanneer f de specifieke druk voorstelt, lijkt mij dan ook niet juist, al is het verschil bij overeenkomstige springstoffen zeer gering.

Ten slotte zij een enkel woord gewijd aan de beschouwing van BICHEL, die de werking van een springstof heeft gesplitst in een dynamisch en een statisch gedeelte. Als dynamische werking beschouwt BICHEL [3]) de stootkracht der detoneerende massa, welke ontstaat, doordat de explosieproducten met de detonatiesnelheid tegen het omhulsel worden geslingerd; deze stootkracht, brisantie, formuleert hij als $1/2\ mv^2$, wanneer m de massa der gasvormige explosieproducten en v de detonatiesnelheid voorstelt; de stootkracht is dus gelijk aan de kinetische energie der gasvormige explosieproducten. KAST [4]) heeft er echter reeds op gewezen, dat men van de kinetische energie van een springstof niet mag spreken; bovendien, al mocht dit wel, dan kon nog de door BICHEL gegeven formuleering niet juist zijn, daar de kinetische energie der gasvormige explosieproducten alleen $1/2\ mv^2$ kan gesteld worden, wanneer v de gemiddelde moleculaire snelheid bij de explosietemperatuur voorstelt. De detonatiesnelheid, zijnde alleen de snelheid, waarmede de chemische reactie zich voortplant, heeft daarmede niets te maken, daar men hier met een geheel ander geval te doen heeft dan

[1]) STETTBACHER, Zeitschr. f. d. Ges. Schiesz- und Sprenstoffwesen, **10**, 193, 214, 229, (1915).

[2]) KAST, Idem, **11**, 138 (1916).

[3]) BICHEL. Glückauf **41**, 1194 (1905).

BICHEL, Methoden und Apparate zur Prüfung von Sprengstoffen der Sprengstoff A. G. CARBONIT.

[4]) KAST, l. c. 66.

de door DIXON [1]) bestudeerde voortplanting der explosie in gassen. Volgens MARSHALL [2]) is de formule van BICHEL dan ook niet in overeenstemming met de experimenteele gegevens.

Afhankelijk van de wijze, waarop men de brisantie definieert, krijgt men derhalve een verschillende formuleering; de door KAST gegevene, B = E. V. d. is echter theoretisch het meest van belang. De grootheden, welke in die formule een rol spelen, zullen daarom nader worden besproken.

DE DETONATIESNELHEID.

Reeds door ABEL [3]) en BERTHELOT [4]) zijn proeven genomen over de detonatiesnelheid van explosiva; speciaal BERTHELOT verkreeg daarbij resultaten over de factoren, die op de detonatiesnelheid van invloed zijn, welke door de latere onderzoekingen van DAUTRICHE [5]), BICHEL [6]), COMEY [7]), KAST [8]) en FÖRG [9]) volkomen zijn bevestigd. Daarbij stelde BERTHELOT vast, dat de detonatiesnelheid toeneemt met de ladingsdichtheid, met den diameter der springstoflaag (de door hem gebruikte buizen waren alle zeer nauw) en met den weerstand van het omhulsel, terwijl hij tevens constateerde, dat dynamiet, hoewel 25 % onwerkzame

---

[1]) DIXON, B. B. **38**, 2422 (1905).
Zie ook BOËSEKEN, Koolwaterstoffen I, Delft 1915, 56.

[2]) MARSHALL, l. c.

[3]) ABEL, Phil. Trans. of the Royal Society of London **164**, 337 (1874).

[4]) BERTHELOT, Ann. chim. phys. [6] **6**, 556 (1885); **23**, 485 (1891).

[5]) DAUTRICHE, C. R. **143**, 641 (1906); **144**, 1030 (1907); Zeitschr.f. d. Ges. Schiesz- und Sprengstoffwesen **7**, 401 (1912).

[6]) BICHEL, Glückauf 1904; deze literatuur stond niet te mijner beschikking; ik kan deze daarom niet bespreken; Zeitschr. f. d. Ges. Schiesz- und Sprengstoffwesen **3**, 341, 365, 404 (1908).

[7]) COMEY, Seventh International Congress of Applied Chemistry, Section III B. Explosives, 28.

[8]) KAST, Zeitschr. f. d. Ges. Schiesz- und Sprengstoffwesen **8**, 65, 88, 133, 155. 172 (1913); **11**, 138 (1916).

[9]) FÖRG, Zeitschr. f. d. Ges. Schiesz- und Sprengstoffwesen **11**, 17, 37 (1916).

bestanddeelen bevattend, een veel grootere detonatiesnelheid had dan nitroglycerine. Dit bracht hem tot het onderzoek van een andere vloeibare springstof, methylnitraat, waarbij echter eenzelfde kleine detonatiesnelheid werd gevonden. Vandaar zijn conclusie: „la nitroglycerine pure, liquide visqueux, transmettant le choc, qui détermine la détonation, bien plus irrégulièrement que la silice, imbibée d'une manière uniforme avec le même liquide. La dynamite au mica produit des effects encore plus considérables d'après les observations, ce qui pouvait être également prévu en raison de la structure cristalline du mica, substance moins déformable que la silice amorphe". In het algemeen vond BERTHELOT gekristalliseerde verbindingen zeer geschikt voor de voortplanting der detonatie; hij wijst daarbij op de detonatiesnelheid van picrinezuur van 6500 M. en op het groote verschil tusschen nitroglycerine en methylnitraat eenerzijds en het kristallijne nitromanniet anderzijds. Voor beide eerstgenoemde explosiva vond hij een detonatiesnelheid van ± 1300 M., resp. 1600 M., doch voor nitromanniet met een ladingsdichtheid van 1,5, 7700 M.

Het door DAUTRICHE [1]) aanvankelijk verkregen algemeene resultaat, dat de detonatiesnelheid met de dichtheid eerst tot een maximum toeneemt, om daarna weer te verminderen, is gebleken onjuist te zijn; KAST [2]) toonde aan, dat deze vermindering bij de enkelvoudige brisante explosiva te wijten is aan een onvoldoende inleiding der detonatie. De latere proeven van DAUTRICHE [3]), COMEY [4]), KAST [5]) en FÖRG [6]), hebben dan doen zien:

1e. dat bij de niet uit mengsels bestaande springstoffen de detonatiesnelheid met de dichtheid tot een maximum toeneemt,

[1]) DAUTRICHE, C.R. **143**, 641 (1906); **144**, 1830 (1907).

[2]) KAST, l.c; Zeitschr. f. d. Ges. Schiesz- und Sprengstoffwesen **7**, 479 (1912).

[3]) DAUTRICHE, Zeitschr. f. d. Ges. Schiesz- und Sprengstoffwesen **7**, 401 (1912).

[4]) COMEY, l.c.

[5]) KAST, l.c.

[6]) FÖRG, l.c., zie ook KAST, Zeitschr. f. das Ges. Schiesz- und Sprengstoffwesen **11**, 138 (1916).

welk maximum typisch is voor de bepaalde springstof en de voor die springstof karakteristieke detonatiesnelheid weergeeft. Bij gemengde springstoffen kon meermalen een maximum der detonatiesnelheid worden geconstateerd, zooals b.v. door KAST bij Monachiet [1]), waarbij de vermindering der detonatiesnelheid bij stijgende dichtheid zelfs niet door een grooteren diameter der springstoflaag of een sterkere inleiding kon worden opgeheven, door FÖRG bij „Ammonal II" [2]) en door DAUTRICHE en verschillende Cheddieten [3]);

2e. dat vergrooting van den diameter der springstoflaag van invloed is, in dien zin, dat de detonatiesnelheid met de vergrooting van den diameter toeneemt. Daar de per tijdseenheid detoneerende hoeveelheid springstof evenredig is met het quadraat van den diameter, wordt bij een grooteren diameter een hoogere gasdruk bereikt, omdat minder energie door geleiding, enz. verloren gaat. Bij de proeven van DAUTRICHE en KAST werd nu gevonden, dat vanaf een diameter van 10 mM. bij de enkelvoudige nitrospringstoffen de detonatiesnelheid niet meer toeneemt, terwijl FÖRG bij verhooging van den diameter van 10 op 50 mM. een duidelijke stijging waarnam. Deze tegenspraak is echter slechts schijnbaar [4]), daar KAST deze springstoffen onderzocht bij een dichtheid van ± 1,5 en FÖRG bij een dichtheid van 0,8—0,9, terwijl de vergrooting van den diameter slechts dan van invloed is, wanneer zij den druk verhoogt. Bij den hoogen druk, welke bij de detonatie dezer springstoffen met groote ladingsdichtheid optreedt, heeft de verhooging van den druk

---

[1]) Monachiet bestaat uit: 81 dl ammoniumnitraat,
5 dl kaliumnitraat,
13 dl aromatische nitroverbindingen o.a. nitroxylolen,
1 dl meel.

[2]) Dit bestaat uit: 50 dl trinitrotoluol,
32 dl ammoniumnitraat,
16 dl aluminium-poeder,
2 dl kool.

[3]) Mengsels van chloraten, een koolstofbron en 5% van een vette olie.

[4]) KAST, Zeitschr. f. d. Ges. Schiesż- und Sprengstoffwesen **11**, 138 (1916).

door vergrooting van den diameter der springstoflaag dan geen invloed meer. In overeenstemming daarmede is, dat KAST bij ammoniumnitraat-springstoffen met een dichtheid van 1,1—1,2 een vergrooting der detonatiesnelheid tot een diameter van 50 mM. constateerde; KAST vermoedt dan ook, dat deze grens bij grootere dichtheden lager zal liggen.

Daar niet mede-detoneerende vreemde lichamen de detonatiesnelheid in het algemeen verminderen, zal een zeer nauwe buis denzelfden invloed uitoefenen [1]); deze invloed zal echter ook bij groote ladingsdichtheid, wanneer de door de springstof ontwikkelde druk zeer groot is, kleiner zijn dan bij kleine ladingsdichtheid;

3e. dat een sterkere insluiting de detonatiesnelheid eveneens vergroot; ook deze invloed uit zich alleen wanneer de daardoor teweeggebrachte drukverhooging tegenover die van de detoneerende springstof in aanmerking komt en dus alleen bij kleine ladingsdichtheid. Alleen FÖRG meende, dat een sterkere insluiting geen invloed op de detonatiesnelheid heeft; intusschen geven onderstaande waarden uit zijne proeven toch aan, dat de bovenaangegeven invloed bestaat. (Zie tabel pag. 12).

Men ziet derhalve, dat alle factoren een invloed in dezelfde richting uitoefenen, daar bij toenemende ladingsdichtheid, opsluiting en diameter der springstoflaag, de door de springstof ontwikkelde druk grooter wordt, hetgeen volkomen overeenstemt met de theorie van BERTHELOT [2]) en VIEILLE [3]), dat de detonatiesnelheid toeneemt met den door de springstof ontwikkelden druk. De invloed der ladingsdichtheid is echter het grootst.

Doch ook andere factoren, dan de drie hierboven genoemde, hebben invloed op de detonatiesnelheid. Zoo vond ABEL [4]), dat

---

[1]) KAST, Anleitung. 1909, 1024.

[2]) BERTHELOT, Sur la Force, etc. 1883 I, 166; Ann. chim. phys. (5), **28**, 289 (1883).

[3]) VIEILLE, Mém. des Poudres et Salpètres **X**, 177.

[4]) ABEL, Phil. Trans. of the Royal Society of London **164**, 337 (1874).

Springstof	Ladings-dichtheid	Diameter in m.M.	Insluiting	Detonatie snelheid
Picrinezuur	0.90	40	in papier	4400
Picrinezuur	0.85	40	in Mannes-mann-buis	4629
Trinitrotoluol	0.83	50	in papier	4099
Trinitrotoluol	0.85	40	in Mannes-mann-buis	4742
Ammonal I	0.85	40	in papier	3513
Ammonal I	0.85	40	in Mannes-mann-buis	3977
Ammonal II	0.85	40	in papier	4093
Ammonal II	0.85	40	in Mannes-mann-buis	4276

schietkatoen met 30 % water een grootere detonatiesnelheid heeft dan droog; KAST [1]) constateerde, dat de detonatiesnelheid van trinitrotoluol door toevoeging van 10 % dinitrotoluol geen invloed ondervond, terwijl verschillende onderzoekers [2]) de waarneming van ABEL en BERTHELOT hebben bevestigd, dat „Guhrdynamit" een veel grootere detonatiesnelheid heeft dan nitroglycerine. Bij deze laatste springstof nam COMEY bovendien het zeer eigenaardige verschijnsel waar, dat nitroglycerine met twee, in grootte zeer verschillende, snelheden kan detoneeren; zoo vond hij in eene serie van vijf proeven tweemaal een lage snelheid (1539 en 1463 M) en driemaal een hooge snelheid (6783, 8410 en 7877 M). Boven is er reeds op gewezen, dat

[1]) KAST, Zeitschr. f. d. Ges. Schiesz- und Sprengstoffwesen 8, 174 (1913).
[2]) Zie o.a. COMEY, l. c.

BERTHELOT de grootere detonatiesnelheid van het „Guhrdynamit" toeschreef aan den grooteren weerstand.

Interessante beschouwingen over de detonatiesnelheid der brisante explosiva danken wij aan STETTBACHER [1]), die het verschil tusschen de aliphatische nitraten en de aromatische nitrolichamen scherp in het licht stelde. Terwijl de samenstelling der eerste bijna of geheel overeenstemt met de ideale verbrandingsvergelijking, ontbreekt bij de laatste veel zuurstof voor de volledige verbranding. Een nitrocellulose b.v., welke in dit opzicht correspondeert met trinitrotoluol, zou in het geheel geen explosiefstof meer zijn! De oorzaak van de groote detonatiesnelheid zoekt hij dan ook in den benzolring, welke veel gemakkelijker dan de aliphatische binding uiteenvalt en dus ook hier weer een bijzondere plaats inneemt.

De beschouwingen van STETTBACHER hierover lijken mij geheel juist; de door BERTHELOT geconstateerde groote detonatiesnelheid van nitromanniet, welke door hem aan den gekristalliseerden toestand werd toegeschreven, pleit daar geenszins tegen; een met het nitromanniet in samenstelling correspondeerende aromatische nitroverbindingen zou een veel grootere detonatiesnelheid bezitten; het hiervoor in aanmerking komende hexanitrobenzol [2]) zou m. i. alleen om die reden al onbestaanbaar zijn. In verband met de typische verhouding van de benzolkern ten opzichte der detonatiesnelheid, zou ook een vergelijking van symm. trinitrobenzol en het trinitraat van hexahydrophloroglucine van belang zijn.

De thans gebruikelijke aromatische nitroverbindingen, picrinezuur, trinitrotoluol, trinitrophenylmethylnitramine, enz. hebben alle ongeveer dezelfde detonatiesnelheid van ruim 7000 M.; deze stoffen hebben alle dan ook ongeveer dezelfde energie en overeenkomstige constitutie. Dat een verdere nitreering van de benzolkern de detona-

---

[1]) STETTBACHER, Chemie und Sprengstoffideal, Zeitschr. f. d. Ges. Schiesz- und Sprengstoffwesen **11**, 75, 112, 135 (1916).

[2]) STETTBACHER noemt het hypothetische hexanitrobenzol: „die furchtbarste, zerstörungsgewaltigste Substanz, welche die Chemie jemals erlebt".

tiesnelheid aanzienlijk doet toenemen, bewijst de door STETTBACHER [1]) genomen proef met tetranitroaniline en tetryl. Deze vergrooting der detonatiesnelheid houdt natuurlijk ten nauwste verband met de beweeglijkheid der nieuw ingevoerde nitrogroep, zoodat het tetranitrophenylmethylnitramine, waarin de nitrogroep op plaats 3 beweeglijker is dan in tetranitroaniline, dit lichaam in detonatiesnelheid zeker zal overtreffen. Interessant zou in dit opzicht ook een onderzoek van het door BLANKSMA [2]) bereide pentanitrophenol en pentanitrophenylmethylnitramine zijn.

Op de methodiek van de bepaling der detonatiesnelheid ga ik hier verder niet in; verwezen zij daaromtrent naar publicatie's van DAUTRICHE [3]), METTEGANG [4]), KAST [5]) en FÖRG [6]).

DE ENERGIE.

De energie, welke bij de detonatie van een springstof vrijkomt, kan men berekenen en experimenteel bepalen; de eerste weg eischt, dat de reactieproducten nauwkeurig bekend zijn, terwijl het voor de tweede gewenscht is de springstof zooveel mogelijk onder dezelfde omstandigheden te onderzoeken, als waaronder zij wordt gebruikt.

Wat de berekening der energie aangaat, hiervoor is de grondslag gelegd door BERTHELOT [7]), doch is deze weg slechts zelden te gebruiken, omdat alleen bij die springstoffen, welke voldoende zuurstof in het molecuul hebben voor de volledige verbranding of op dien grondslag uit een oxydatiemiddel en een te oxydeeren stof zijn samengesteld, de verbrandingsproducten à priori bekend zijn. De meeste springstoffen hebben echter een belangrijk tekort aan zuurstof; bij deze is de samenstelling der explosieproducten,

---

1) STETTBACHER, l. c.
2) BLANKSMA, Recueil **21**, 254 (1902).
3) DAUTRICHE, C. R. **143**, 641 (1906).
4) BICHEL, Zeitschr. f. d. Ges. Schiesz- und Sprengstoffwesen **3**, 403 (1908).
5) KAST, l. c.
6) FÖRG, l. c.
7) BERTHELOT, Sur la Force des Matières Explosives d'après la Thermochimie, Paris 1883.

zooals die na afkoeling wordt bepaald, in hooge mate afhankelijk van de ladingsdichtheid, zoodat de berekening onmogelijk wordt. Inmiddels kan men, zonder al te groote fouten te maken, bij benadering dus, de energie bepalen volgens den door MALLARD en LE CHATELIER [1]) gegeven regel, volgens welken eerst alle koolstof verbrand wordt tot koolmonoxyde, terwijl de overblijvende zuurstof voor de eene helft het kooloxyde tot koolzuur oxydeert en voor de andere helft de waterstof tot water [2]).

Wat de bepaling der explosiewarmte aangaat, zij allereerst medegedeeld, dat bij springstoffen, welke voldoende zuurstof voor een volledige verbranding bezitten, de experimenteel bepaalde explosiewarmte met de berekende overeenstemde en van de ladingsdichtheid onafhankelijk was; SARRAU en VIEILLE hebben dit reeds voor nitroglycerine bewezen [3]). Geheel anders is dit bij de zuurstofarme explosiva; de bij de detonatie vrijkomende energie en de samenstelling der explosieproducten, zooals deze na afkoeling wordt bepaald, is hier in hooge mate afhankelijk van de ladingsdichtheid, welke bovendien niet hooger dan 0,5 kan worden opgevoerd, wegens het ontbreken van een tegen een nog hoogeren, plotseling optredenden druk, bestand materiaal. Tevens heeft men steeds het bezwaar, dat het gevonden calorisch effect bestaat uit de bij de detonatie vrijkomende energie en de warmte, welke vrijkomt bij de reactie's, die zich gedurende de afkoeling eventueel afspelen.

In het algemeen kan men zeggen, dat uit de proeven van NOBLE en ABEL [4]), SARRAU en VIEILLE [5]), de Dynamit A. G. vorm. ALFRED NOBEL en Co. [6]), de Centralstelle für wissenschaftlich-

[1]) MALLARD en LE CHATELIER, Mém. des Poudres et Salpètres, II, 445, 474 (1884—1889).

[2]) Vgl. b.v. FÖRG, Zeitschr. f. d. Ges. Schiesz- und Sprengstoffwesen **11**, 391 (1916).

[3]) SARRAU en VIEILLE, Mém. des Poudres et Salpètres, II, 126 (1884—1889).

[4]) NOBLE en ABEL, Mém. des Poudres et Salpètres VII, 204 (1894).

[5]) SARRAU en VIEILLE, Mém. des Poudres et Salpètres II, 126, 337 (1884—'89).

[6]) Mitteilungen aus dem Laboratorium der Dynamit A. G. vorm. ALFRED NOBEL en Co, Hamburg, Fabrik Schlebusch Manfort, Zeitschr. f. d. Ges. Schiesz- und Sprengstoffwesen **1**, 4, 24, 42, 56, 72 (1906); **2**, 281, 306 (1907).

technische Untersuchungen te Neubabelsberg [1]), NOBLE [2]), FÖRG [3]) e. a. is gebleken, dat bij stijgende ladingsdichtheid de bij de detonatie vrijkomende energie toeneemt, terwijl het volumen der permanente gassen kleiner wordt; tevens stijgt het koolzuurgehalte der explosiegassen, terwijl dat van het kooloxyde afneemt. Bij kleinere ladingsdichtheden ziet men het gehalte aan waterstof aanvankelijk toenemen, doch later voortdurend afnemen, terwijl tevens methaan in steeds grootere hoeveelheid optreedt; ook neemt de hoeveelheid van het gevormde water een weinig af [4]). Er moge nu alreeds op gewezen worden, dat SARRAU en VIEILLE [5]) deze verschijnselen hebben verklaard met de omzettingen:

$$CO + H_2O = CO_2 + H_2 + 10{,}1 \text{ Kal}$$

$$\text{en } 2\,CO + 2\,H_2 = CO_2 + CH_4 + 51{,}2 \text{ Kal};$$

de tweede reactie zou volgens hen dan pas optreden, wanneer door de eerste het gehalte der explosiegassen aan waterstof was vergroot.

Nevenstaande tabellen (blz. 17) mogen het boven gezegde voldoende toelichten.

Thans komt de vraag of de vermeerderde koolzuur- en methaanvorming bij grootere ladingsdichtheid te danken is aan de gedurende de afkoeling optredende reactie's; POPPENBERG en STEPHAN [6]) hebben in een serie van artikelen betoogd, dat zulks wel het geval is, terwijl de Dynamit A. G. vorm. ALFRED NOBEL en Co. [7]), doch voornamelijk KAST [8]), meenen, dat zulks slechts in

[1]) Als sub 6 pag. 15.

[2]) NOBLE, Philosophical Transactions of the Royal Society of London, **205**, 201 (1906); **206**, 453 (1906).

[3]) FÖRG, Zeitschr. f. d. Ges. Schiesz- und Sprengstoffwesen **11**, 329, 351, 367, 389 (1916).

[4]) Bij deze beschouwing is afgezien van de vorming van ammoniak, stikstofoxyden, cyaanverbindingen, enz., welke wel is waar dikwijls optreden, maar het karakter der explosie niet bepalen.

[5]) SARRAU en VIEILLE, Mém. des Poudres et Salpètres II, 126, 337 (1884—'89).

[6]) POPPENBERG en STEPHAN, Zeitschr. f. d. Ges. Schiesz- und Sprengstoffwesen **4**, 281, 305 (1909); **5**, 266, 291, 310, 452, 474 (1910). Zie ook MARSHALL, Explosives, etc. 372.

[7]) Zeitschr. f. d. Ges. Schiesz- und Sprengstoffwesen **1**, 4, (1906).

[8]) KAST, Anleitung 1909, 1044. Zeitschr. f. d. Ges. Schiesz- und Sprengstoffwesen **5**, 205, 248, 376, 399 (1910).

Picrinezuur:

Samenstelling der explosiegassen in volume %	Ladingsdichtheid			Waarnemers
	0,1	0,3	0,5	
CO_2	7,61	15,40	20,55	SARRAU en VIEILLE Mém. des Poudres et Salpètres II, 339 (1884—1889).
CO	61,56	54,34	48,80	
H_2	12,52	6,31	3,06	
CH_4	1,19	5,75	7,83	
Volume der permanente gassen bij 0° en 760 mM.	831,5	763,7	725,9	

„Kohlencarbonit" [1])

Ladingsdichtheid	Cal. per gram H_2O vloeibaar	Gasvolumen per gr. bij 0° en 760 m.M.	Samenstelling der gassen				Waarnemers
			CO_2	CO	H_2	CH_4	
0,097	640	506	18,9	37,5	26,7	2,9	Centralstelle Neubabelsberg Zeitschrift f. das Ges. Schiesz- und Sprengstoffwesen 1, 5, (1906).
0,142	642	528	19,2	36,0	27,6	2,8	
0,193	651	521	19,6	35,5	28,4	2,5	
0,239	662	511	20,5	34,2	27,9	3,2	
0,334	694	493	24,8	31,1	24,4	5,4	
0,381	705	481	26,8	28,8	23,6	6,1	
0,431	727	465	29,0	26,7	21,0	8,0	

[1]) 25,0 dl. nitroglycerine; 34,0 dl. kaliumnitraat; 39,5 dl. koolhydraten; 1,0 dl. bariumnitraat; 0,5 dl. soda.

veel mindere mate het geval is en dat de verhouding van het koolzuur-, kooloxyde-, waterstof- en methaangehalte naar een bepaalde grens neigt, die door proeven bij verschillende ladingsdichtheid kan worden bepaald; deze laatste onderzoekers meenen, dat koolzuur, methaan en waterstof de eenige explosieproducten bij de detonatie in eigen volumen zullen zijn.

POPPENBERG en STEPHAN wezen er nu allereerst op, dat men bij de bepaling der reactieconstante

$$k = \frac{C_{H_2O} \cdot C_{CO}}{C_{CO_2} \cdot C_{H_2}} \text{ der reactie}$$

$$CO + H_2O \lesseqgtr CO_2 + H_2$$

volgens de concentratie's der gassen in het afgekoelde gasmengsel, steeds een constante van ongeveer dezelfde grootte ($\pm$ 2.5) vindt, zelfs voor de in explosiewarmte zoozeer uiteenloopende springstoffen als trinitrotoluol en ammonal, nitrocellulose- en nitroglycerine-kruit. De explosietemperatuur dezer springstoffen zou dus ongeveer even hoog zijn, hetgeen onmogelijk juist kan zijn. De gelijkheid der waarden voor k beteekent veeleer, dat de explosiegassen gedurende de afkoeling nog met elkaar gereageerd hebben, waardoor het koolzuur- en waterstofgehalte is toegenomen. Is deze onderstelling juist, dan moet de ladingsdichtheid in dien zin van invloed zijn, dat k bij toenemende ladingsdichtheid afneemt, omdat de explosiegassen dan langer gelegenheid hebben met elkaar te reageeren; tevens moet dan bij explosie in een te voren verwarmden explosiecalorimeter meer koolzuur gevormd zijn dan wanneer diezelfde calorimeter op -100° was afgekoeld. Beide onderstellingen werden door hunne experimenten bevestigd, waarmede zij bewezen achtten, dat het kooloxydegehalte der explosiegassen op het oogenblik der explosie grooter is dan na afkoeling.

Wat de vorming van methaan betreft, meenen zij, dat dit niet volgens de door SARRAU en VIEILLE gegeven formuleering

$$2\ CO + 2\ H_2 \rightleftharpoons CO_2 + CH_4$$

ontstaat, doch volgens de reactie:

$$CO + 3\ H_2 = CH_4 + H_2O,$$

daar zij bij verhitting van kooloxyde en waterstof wel methaan en water, maar niet de aequivalente hoeveelheid koolzuur konden aantoonen. Ook deze reactie, welke in tegenstelling met de koolzuur- en waterstofvorming zeer sterk door den druk wordt bevorderd, heeft volgens hen gedurende de afkoeling der explosiegassen plaats, daar zij bij detonatie van pricrinezuur in eigen volumen, dus met maximale ladingsdichtheid, slechts 0,35 % methaan konden aantoonen, wanneer zij ervoor zorgden, dat de gassen zeer snel werden afgekoeld, hetgeen zij bereikten door deze arbeid te laten verrichten [1]).

Op grond van het bovenstaande corrigeerden zij de experimenteel bepaalde explosiewarmte van eenige explosiva, waarbij dan de vorming van methaan en koolzuur geëlimineerd werd, en toonden aan, dat de aldus gecorrigeerde explosiewarmte en het volumen der bij de detonatie gevormde gassen in werkelijkheid constanten van de desbetreffende springstof worden.

KAST heeft er in een serie van artikelen op gewezen, dat de bovenstaande theorie van POPPENBERG en STEPHAN niet juist is; deze onderzoeker meent, dat de onderlinge verhouding der aan de reactie deelnemende elementen in het springstofmolecuul (C, H, O) het verloop der explosie bepaalt. Speciaal meent KAST, dat bij den hoogen druk, welke bij de explosie optreedt, de methaanvorming, welke, hetzij volgens POPPENBERG en STEPHAN, hetzij volgens SARRAU en VIEILLE, zeer sterk door drukverhooging wordt bevorderd, van veel meer belang is dan de watergasreactie, waarbij alleen de snelheid, waarmede het evenwicht zich instelt, van den druk afhankelijk is. Onder den invloed van den uiterst hoogen druk zouden dan volgens KAST reeds gedurende de drukontwikkeling de reacties:

$$2\,CO = CO_2 + C + 42.4\ \text{Kal},$$
$$\text{en}\quad C + 2\,H_2 = CH_4 + 18.9\ \text{Kal}.$$

verloopen, hoewel deze met warmte-ontwikkeling gepaard gaan. KAST concludeert dan ook, dat bij groote ladingsdichtheid, d.w.z.

---

[1]) Zie voor hunne proef-conditie's: l.c. 293.

onder zeer hoogen druk, voornamelijk reeds gedurende de drukontwikkeling gecondenseerde moleculen, d.w.z. CO_2, CH_4 en H_2O zullen optreden en dat de vorming van kooloxyde alleen bij kleine ladingsdichtheid te verwachten is, en onderscheidt bij de explosie drie trappen:

1. volledige verbranding, wanneer het molecuul voldoende zuurstof bezit, b.v. nitroglycerine;
2. vorming van veel kooloxyde, b.v. schietkatoen bij kleine ladingsdichtheid;
3. vorming van veel methaan, b.v. bij dinitrobenzol.

Een conclusie te trekken uit de proeven van KAST eenerzijds en van POPPENBERG en STEPHAN anderzijds, is mij niet mogelijk, daar beide onderzoekers zich beroepen op hunne experimenten, welke bij den een soms geheel andere resultaten gaven dan bij den ander. Slechts moge nog op het volgende de aandacht worden gevestigd [1]).

1. De door POPPENBERG en STEPHAN uitgevoerde proeven, waarbij zij de springstof in haar eigen volumen lieten detoneeren en de gassen snel afkoelden door deze arbeid te laten verrichten, staan in lijnrechte tegenspraak met hunne theorie, dat de stijging van het koolzuurgehalte der explosiegassen met de ladingsdichtheid toegeschreven moet worden aan het reageeren der gassen gedurende de afkoeling. Het door hen bij picrinezuur met een ladingsdichtheid van 1,5 gevonden percentage koolzuur is zelfs veel grooter dan het door SARRAU en VIEILLE bij een ladingsdichtheid van 0,5 en langzame afkoeling der explosiegassen geconstateerde. Ook het bij de detonatie van het zoo zuurstofarme dinitrobenzol onder dezelfde omstandigheden gevonden percentage koolzuur van 18,37 % spreekt tegen hunne theorie. Deze hoeveelheid koolzuur moet direct bij de detonatie gevormd zijn, daar bij de betrekkelijk lage temperatuur, die bij deze proeven heerschte, de instelling van het evenwicht:

---

[1]) Vgl. KAST, l. c. 400.

$$CO + H_2O \rightleftarrows CO_2 + H_2$$

tijd noodig heeft [1]).

2. Dat de vorming van methaan alleen gedurende de afkoeling plaats heeft, is bij bovengenoemde proeven wel bewezen voor picrinezuur, doch niet voor dinitrobenzol; het door POPPENBERG en STEPHAN gevonden methaangehalte van 4,75 % kan bezwaarlijk alleen gevormd zijn gedurende de afkoeling, daar de explosietemperatuur van dinitrobenzol zeker lager is dan die van picrinezuur zoodat de afkoeling korter heeft geduurd, terwijl bij deze betrekkelijk lage temperatuur ook de methaanvorming tijd noodig heeft.

Daar uit de proeven van MAYER en ALTMAYER [2]) gebleken is, dat bij 760 mM. druk methaan bij 1500° quantitatief in zijn elementen uiteenvalt en derhalve bij die temperatuur zeer weinig stabiel is, moet het alleen aan den zeer hoogen druk, welke bij de detonatie optreedt, toegeschreven worden, dat bij de explosietemperatuur van dinitrobenzol, welke zeker boven 1500° ligt, methaan gevormd wordt. Het lijkt mij daarom het waarschijnlijkst, dat bij zuurstofarme explosiva methaan ook reeds gedurende de drukontwikkeling gevormd wordt, doch dat de hoeveelheid daarvan bij afkoeling aanzienlijk wordt vergroot, terwijl bij springstoffen, welke meer zuurstof in het molecuul hebben, alleen de vorming gedurende de afkoeling in aanmerking komt.

Ten slotte zij een enkel woord gewijd aan de vraag of onder de omstandigheden der explosie het koolzuur en de waterdamp gedeeltelijk gedissocieerd zijn. Hoewel proeven bij dergelijke hooge drukkingen ontbreken, kan uit de omstandigheid, dat bij 760 mM. en 2900° waterdamp slechts voor 0,11 %, en koolzuur bij 3000° en 100 atmosferen druk slechts voor 0,17 % [3]) is gedissocieerd, met zekerheid worden afgeleid, dat deze processen hier geen rol spelen.

---

[1]) HABER, Thermodynamik technischer Gasreaktionen 1905, 124, 291; de temperatuur bleef door de arbeidsverrichting zoo laag, dat een isolatie van zijde niet verbrandde.

[2]) MAYER en ALTMAYER, B.B. **40**, 2134 (1907).

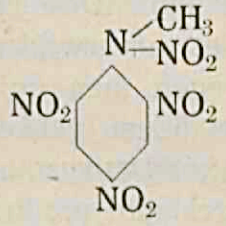
[3]) NERNST, Theoretische Chemie, (1913), 713 en 715.

Daar de beschouwingen van KAST gedeeltelijk niet op experimenteelen grondslag berusten, zullen nadere proeven noodzakelijk zijn, waarbij de afkoelingsperiode kunstmatig wordt verlengd, resp. verkort, dit laatste b.v. op de door POPPENBERG en STEPHAN aangegeven wijze. Op deze wijze en door bestudeering der bij de explosie optredende reactie's onder de daarbij heerschende omstandigheden van druk en temperatuur zal men tot een juiste conclusie kunnen komen.

HOOFDSTUK II.

BEREIDING EN EIGENSCHAPPEN.

I. TRINITROPHENYLMETHYLNITRAMINE (TETRYL).



Deze springstof, welke het eerst door MERTENS [1]) werd verkregen en waarvan VAN ROMBURGH [2]) de constitutie bepaalde, wordt volgens LANGENSCHEIDT [3]) in de techniek bereid door een oplossing van 1 dl dimethylaniline in 10 dl geconc. zwavelzuur langzamerhand te brengen in 4,3 [4]) dl salpeterzuur S. G. 1,48, dat op 40° is verwarmd. Gedurende de toevoeging van 2/3 der zwavelzure dimethylaniline-oplossing houdt men het reactiemengsel op 40°—44°; daarna laat men de temperatuur langzaam tot op 55° stijgen, terwijl het laatste 1/3 deel wordt toegevoegd. Ten slotte houdt men het geheel nog gedurende 2 uur op 53°—55°. Volgens deze werkwijze zou men uit 100 dl dimethylaniline 210 dl trinitro-

[1]) MERTENS, Dissertatie, Leiden 1877.

[2]) VAN ROMBURGH, Recueil **2**, 108 (1883).

[3]) LANGENSCHEIDT, Zeitschr. f. d. Ges. Schiesz- und Sprengstoffwesen **7**, 445 (1912).

[4]) ESCALES, die overigens het voorschrift van LANGENSCHEIDT woordelijk heeft overgenomen, geeft op: 5,3 dl. ESCALES VI, Nitrosprengstoffe, Leipzig, 1915, 192.

phenylmethylnitramine verkrijgen, overeenkomende met een rendement van 88 %.

Wanneer men volgens deze methode echter een kleine hoeveelheid dimethylaniline nitreert, bv. 100 Gram, heeft men dikwijls de reactie in het geheel niet in de hand; soms stijgt de temperatuur plotseling zoo sterk, dat de geheele massa ontvlamt. CLAESSEN [1]) heeft er dan ook reeds op gewezen, dat de bereiding van tetryl geenszins ongevaarlijk is en soms explosie-achtig verloopt. Bovendien is de opbrengst ook lang zoo hoog niet als LANGENSCHEIDT opgeeft; wij konden bij onze proeven uit 100 Gram dimethylaniline hoogstens 140 Gram tetryl krijgen, dat dan nog donker geel was gekleurd, een omstandigheid, waaronder de stabiliteit ten zeerste lijdt. Deze gele kleur is bovendien door omkristalliseeren niet te verwijderen [2]). Neemt men echter meer salpeterzuur en regelt men de temperatuur anders, dan heeft men de reactie niet alleen geheel in de hand, doch krijgt men tevens het door LANGENSCHEIDT opgegeven rendement van een slechts zeer licht gekleurd product, dat na omkristallisatie uit benzol geheel zuiver is.

Men gaat daarbij het best als volgt te werk:

100 Gram dimethylaniline worden onder koeling opgelost in 1 KG. ruw helder zwavelzuur; de temperatuur mag hierbij hoogstens tot 30° stijgen. Deze oplossing druppelt men, in twee uur, in 500 cc salpeterzuur S. G. 1,49, dat op 40° is verwarmd; gedurende de toevoeging houdt men de temperatuur tusschen 38° en 42°. Daarna verwarmt men de massa nog gedurende drie uren op 40°—42°, verhoogt de temperatuur in den loop van 1/2 uur geleidelijk tot 50°, houdt het reactiemengsel nog 1/2 uur op deze temperatuur en verwarmt ten slotte 2 uur op ± 55°. Den volgenden dag filtreert men het afgescheiden tetryl op glaswol af en wascht het met water zuurvrij; dit laatste

---

[1]) CLAESSEN, Nederlandsche octrooiaanvrage No. 5240 van 17 Augustus 1915.

[2]) Volgens een mededeeling van Prof. VAN ROMBURGH kan men donker gekleurd trinitrophenylmethylnitramine alleen zuiveren door de oplossing in sterk salpeterzuur gedurende eenigen tijd te verwarmen, b.v. op 70°.

gaat zeer gemakkelijk, daar het aldus bereide tetryl zeer fijn gekristalliseerd en zanderig is. Ten slotte wascht men het tetryl uit met kouden alcohol; deze lost waarschijnlijk minder stabiele en in benzol moeilijk oplosbare producten op. Ten minste, aldus behandelde praeparaten geven bij de stabiliteitsproeven veel betere resultaten dan de niet met alcohol behandelde; bovendien ruikt de alcohol na afloop der behandeling sterk naar aethylnitriet. Men verkrijgt aldus 215 Gram zeer licht geel gekleurd tetryl met een smeltpunt van 127°, dat na omkristallisatie uit benzol een smeltpunt heeft van 130° gec., een stolpunt van 128,7° gec. en aan zeer hooge stabiliteitseischen voldoet (zie later). Alleen zij hier medegedeeld, dat alle monsters donker geel gekleurd tetryl niet bestand bleken te zijn tegen de Hollandsche stabiliteitsproef, hetgeen met het op bovenstaande wijze bereide product ruimschoots het geval is.

Intusschen bevat het tetryl nog sporen zuur; kookt men 10 Gram gedurende 5 minuten met 100 cc water, dan heeft men ter neutralisatie van het filtraat 0,2 — 0,3 cc 1/10 N. natronloog noodig. LANGENSCHEIDT [1]) en ESCALES [2]) schrijven deze zure reactie toe aan de zure eigenschappen, welke tetryl zelf zou bezitten; daar dit lichaam eenigszins, zij het ook weinig, in water oplost, moet deze oplossing dus zuur reageeren. Op grond van zijn formule als secundair nitramine is het à priori reeds zeer onwaarschijnlijk, men kan wel zeggen onmogelijk, dat tetryl zelf zure eigenschappen zou bezitten; bovendien bewijst de volgende proef, dat de zure reactie van het filtraat zonder twijfel moet worden toegeschreven aan sporen ingesloten zuur en aan een weinig picrinezuur, dat bij koken van het tetryl met water ontstaat.

10 Gram tetryl werden gedurende 5 minuten met 100 cc water gekookt; ter neutralisatie van het filtraat waren 0,27 cc 1/10 N. NaOH noodig. Hetzelfde tetryl werd daarop wederom met 100 cc water gekookt; thans verbruikte het filtraat slechts 0,10 cc; een

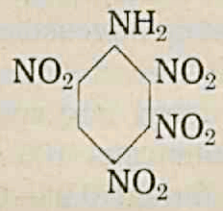
---

[1]) LANGENSCHEIDT l.c. 446.

[2]) ESCALES en STETTBACHER, Initialexplosivstoffe 1917, 249.

derde keer 0,07 cc, een vierde, vijfde en zesde keer, telkens 0,07 cc. Daar de kleur der oplossing onder het koken steeds donkerder geel werd, vermoedde ik, dat er picrinezuur gevormd werd, en kookte daarom het reeds zesmaal met kokend water behandelde tetryl gedurende 4 uur met 100 cc. water. Het tot op een klein volumen geconcentreerde filtraat gaf met een chloorkaliumoplossing direct een praecipitaat, dat onder het microscoop uit de typische naaldjes van kaliumpicraat bleek te bestaan. Evenals door koken met basen [1]), doch in veel mindere mate, wordt tetryl dus door koken met water in picrinezuur omgezet.

II. 2. 3. 4. 6. TETRANITROANILINE.



Zoowel wat bereiding als eigenschappen betreft, loopen de gegevens over tetranitroaniline ten zeerste uiteen. FLÜRSCHEIM [2]), die deze verbinding het eerst bereidde uit metanitroaniline en diverse geacyleerde m-nitroanilinen, vermeldt, dat men het gemakkelijk kan bereiden door aan de oplossing van 1 dl. m-nitroaniline in 36 dl. geconc. zwavelzuur 3 dl. kaliumnitraat toe te voegen en de massa daarna op 70 à 80° te verwarmen. Zoodra een reactie optreedt, koelt men het reactiemengsel af, opdat de temperatuur niet boven 100° zal stijgen; is de reactie voorbij, dan verwarmt men nog eenige minuten op 100°; na bekoeling kan men het product dan direct affiltreeren. De opbrengst zou bovendien zeer goed zijn, ongeveer 70 % der theorie; ook roemt FLÜRSCHEIM ten zeerste de stabiliteit

[1]) MERTENS, l.c.

[2]) FLÜRSCHEIM en SIMON, Proceed. Chem. Soc. London **26**, 81 (1910) FLÜRSCHEIM, Zeitschr. f. d. Ges. Schiesz- und Sprengstoffwesen **8**, 185 (1913); FLÜRSCHEIM, D. R. P. 241697 Chem C. 1912. I. 184; D. R. P. 243079 Chem C. 1912. I. 620.

van zijn product, waarvoor hij dan ook aanbeveelt om het bij 100° te drogen [1]). Tevens deelt hij mede, dat men de reactie ook bij lagere temperatuur, doch dan in een langeren tijdsduur kan laten verloopen.

Geheel anders zijn echter de ervaringen van STETTBACHER [2]), die alleen tetranitroaniline en dan nog in zeer slechte opbrengst kon verkrijgen, wanneer hij nitreerde bij 100° à 120°. Bovendien kon hij het tetranitroaniline niet zoo stabiliseeren, dat het product zonder ontleding bewaard kon worden; zelfs zijn zuiverste praeparaten begonnen na verloop van een week te ontleden onder afsplitsing van salpeterigzuur, hetgeen door hem wordt toegeschreven aan een reactie tusschen de aminogroep en een orthostandige nitrogroep (zie onder: stabiliteit).

Bij herhaling der proeven van FLÜRSCHEIM vonden wij nu, dat de hooge temperatuur waarbij hij, maar meer nog STETTBACHER, nitreerde, op de reactie een zeer nadeeligen invloed heeft, daar bij ongeveer 70° een vrij aanzienlijke gasontwikkeling optreedt, waarbij de hoeveelheid reeds gevormd en afgescheiden tetranitroaniline sterk vermindert. Dit is geheel in overeenstemming met de ervaring van SCHEPERS [3]), die opgeeft, dat bij de bereiding van 2.3.4.6. tetranitrophenylmethylnitramine bij hoogere temperatuur, onder ontwikkeling van bruine dampen bij 67° een heftige reactie optreedt, hetgeen zoowel op de qualiteit als op de quantiteit van het gevormde product een zeer nadeeligen invloed uitoefent. Ook BLANKSMA [4]) vermeed bij de bereiding van 2.3.4.6. tetranitrophenol een temperatuur hooger dan 50°.

Bovendien kregen wij merkwaardigerwijze een hooger rendement, wanneer wij niet van m-nitroaniline uitgingen, doch van het mengsel der nitroanilinen, dat men bij het nitreeren van

---

[1]) FLÜRSCHEIM, l. c., 185.

[2]) STETTBACHER, Zeitschr. f. d. Ges. Schiesz- und Sprengstoffwesen **11**, 114 (1916).

[3]) SCHEPERS, Dissertatie, Utrecht 1913, 21.

[4]) BLANKSMA, Recueil **21**, 254 (1902).

aniline in een groote overmaat zwavelzuur bij lagere temperatuur verkrijgt. De beste resultaten kregen wij als volgt:

26 Gram aniline worden opgelost in 700 cc geconc. zwavelzuur en bij —5° met een afgekoeld mengsel van 16 cc salpeterzuur S. G. 1,49 en 80 cc geconc. zwavelzuur genitreerd; na afloop laat men het geheel nog twee uur in het koudmakend mengsel staan. Daarna voegt men 117 Gram droog kaliumnitraat toe, daarbij zorgende, dat de temperatuur niet boven 50° stijgt, verwarmt gedurende 1½ uur op 50° en laat de massa gedurende 24 uur aan zichzelf over. Vervolgens filtreert men het tetranitroaniline op glaswol af, wascht het eenmaal uit met 50 % zwavelzuur en daarna met water tot zuurvrij. Opbrengst 26 Gram, met smeltpunt 207° gec. (na 190° 5° per minuut) [1]).

Gaat men direct van m-nitroaniline uit, dan verkrijgt men 30 gram tetranitroaniline; deze opbrengst is echter slechter wanneer men bedenkt, dat bij het nitreeren van aniline in een groote overmaat zwavelzuur bij lage temperatuur de aniline slechts voor 45 % wordt omgezet in m-nitroaniline [2]).

Voor het omkristalliseeren van tetranitroaniline kan men volgens FLÜRSCHEIM ijsazijn, nitrobenzol en aceton gebruiken. Bij het omkristalliseeren uit ijsazijn geeft het ruwe product steeds bruine dampen; het reeds eenmaal omgekristalliseerde product echter niet meer. Na tweemaal omkristalliseeren krijgt men het product met een smeltpunt van 220° gec. (na 190° 5° per minuut), een stikstofbepaling wees uit, dat het tetranitroaniline bij deze bewerking niet ontleedt, zooals het tetranitrophenylmethylnitramine, dat zelfs in geheel zuiveren staat in ijsazijnoplossing reeds spoedig onder ontwikkeling van veel bruine dampen en vorming van verharsingsproducten gaat ontleden.

[1]) Bij stoffen, welke bij het smelten ontleden, moet men natuurlijk steeds het zwavelzuurbad op dezelfde wijze verwarmen en de capillair steeds bij dezelfde temperatuur daarin brengen, wil men reproduceerbare waarden verkrijgen.

Kortheidshalve noteer ik dit steeds als: „na x° y° per minuut", hetgeen dan wil zeggen, dat de capillair bij x° in het zwavelzuurbad werd geplaatst, dat daarna y° per minuut werd verwarmd.

[2]) WITT en WITTE, B.B., **41**, 3095 (1908).

0,1199 Gram stof gaven 25,1 cc N. bij 6,5° en 761 mM.
Gevonden N = 25,35 %.
Berekend voor tetranitroaniline N = 25,65 %.

Uit op 140° verwarmde nitrobenzol krijgt men het tetranitroaniline veel minder zuiver en ook donkerder gekleurd dan uit ijsazijn; ook hier geeft het ruwe product nitreuze dampen.

Zeer voorzichtig zij men echter bij het omkristalliseeren uit aceton. Wij verwarmden 100 Gram tetranitroaniline met 600 cc niet speciaal gedroogde aceton; onder ontwikkeling van nitreuze dampen ging de massa wel in oplossing, doch bij bekoeling kristalliseerde er niets uit. Destilleert men een groot deel van de aceton af, dan verkrijgt men een geel gekleurd product, dat na omkristallisatie uit alcohol bij 178°—179° gec. onder ontleding smelt en met 2.4.6. trinitroamidophenol, verkregen uit tetranitrophenol en alcoholische ammoniak [1]), geen smeltpuntsverlaging gaf.

N analyse; 0,1754 Gram stof gaven 33,7 cc N bij 9,5° en 762 mM.
Gevonden: N = 22,96 %.
Berekend voor trinitroamidophenol: N = 23,00 %.

Men heeft hier dus geheel dezelfde reactie, welke door VAN ROMBURGH [2]) is ontdekt bij de inwerking van vochtige aceton en vochtig methylaethylketon op tetranitrophenylmethylnitramine, welke reactie door hem nader is bestudeerd bij het methylaethylketon. Behalve 2.4.6. trinitromethylnitraminophenol ontstonden daarbij massa's blauwzuur, α isonitrosomethylaethylketon, diacetyl en „een vloeibaar zuur, dat na neutralisatie met natriumcarbonaatoplossing met zilvernitraat een wit neerslag gaf, dat zich bij verhitting met water zwart kleurde", doch niet nader is onderzocht. Kortom, VAN ROMBURGH verkreeg de inwerkingsproducten van salpeterigzuur op methylaethylketon.

Bij de inwerking van vochtige aceton op tetranitroaniline ontstaat behalve het reeds gememoreerde trinitroamidophenol, zeer veel blauwzuur, terwijl na afdestilleeren van de aceton het

[1]) BLANKSMA, l.c.
[2]) VAN ROMBURGH, Versl. Kon. Akad. van Wetenschappen, Amsterdam **23**, 1340 (1915).

residu bij destillatie in vacuo uit een waterbad, een zuur reageerende vloeistof geeft, welke na neutralisatie met ammoniak zich na toevoeging van een zilverzout bij verwarming direct zwart kleurt [1]). Ik vermoedde daarom de aanwezigheid van mierenzuur; echter kon dit lichaam onder de reactieproducten geen enkele maal worden aangetoond. Behalve uit water (het grootste gedeelte) bleek de overgedestilleerde vloeistof te bestaan uit:

a. formaldehyde, dat kon worden aangetoond door de directe reductie van een ammoniakale zilveroxyde-oplossing en van een verdunde kaliumpermanganaatoplossing. Tevens ontstond met een oplossing van 0.1 Gr. morphine-chloorhydraat in 5 cc. geconcentreerd zwavelzuur direct de voor formaldehyde karakteristieke intensieve roodkleuring [2]).

b. azijnzuur; daartoe werd de vloeistof na neutralisatie met soda ingedampt, het verkregen zout bleek uit natriumacetaat te bestaan, daar:

met ferrichloride een roode verkleuring ontstond; bij koken dezer oplossing ontstaat een neerslag van basisch ferri-acetaat;

bij verwarming met alcohol en eenige druppels geconc. zwavelzuur direct de reuk van aethylacetaat optrad;

bij verwarming met p-nitrobenzylbromide in 63 % alcohol volgens EMMET REID [3]) kristallen met een smeltpunt van 78° werden verkregen, welke gemengd met volgens dienzelfden auteur bereid p-nitrobenzylacetaat geen smeltpuntsverlaging gaven.

In het residu in de kolf kon bovendien de aanwezigheid van oxaalzuur aangetoond worden; dit residu werd daarvoor met warm water geëxtraheerd, het extract met ammoniak alkalisch gemaakt en daarna met azijnzuur aangezuurd; bij toevoeging van een chloorcalciumoplossing ontstond een neerslag, dat bij ver-

---

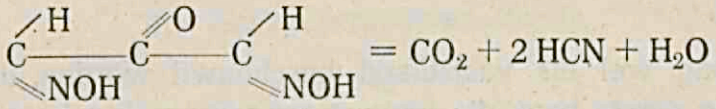
[1]) Men zij bij deze destillatie voorzichtig, daar het in de kolf achterblijvende trinitroamidophenol zeer onzuiver is en derhalve aanleiding kan geven tot explosie's. Vgl. de ervaring van VAN ROMBURGH bij het trinitromethylnitraminophenol, VAN ROMBURGH, l.c.

[2]) TENDLER en MANNINCK, Zeitschr. f. Anal. Chemie 48, 310 (1909).

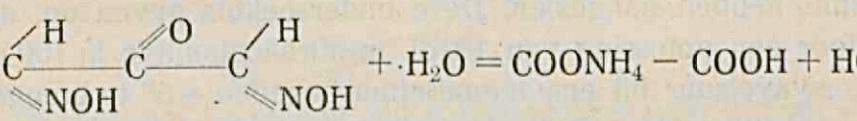
[3]) EMMET REID, Journal of the Am. Chem. Soc. 39, 124 (1917).

warming met verdund zwavelzuur en een kaliumpermanganaat-oplossing deze laatste direct reduceerde. Daarmede zijn dus de producten, die bij de ontleding van isonitroso- en di-isonitroso-aceton oplossingen in water ontstaan, aangetoond; deze verbindingen zelf kon ik niet isoleeren.

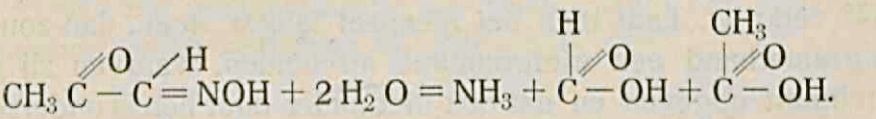
Van het di-isonitrosoaceton is reeds bekend, dat het bij verwarming der waterige oplossing volgens de reactie:



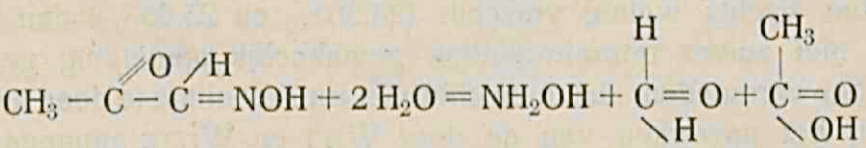
uiteenvalt; tevens ontstaan daarbij echter wat ammoniak, blauwzuur en oxaalzuur [1]):



Van het isonitrosoaceton vond ik alleen, dat het, met verdund zoutzuur op 140° verhit, zich als volgt splitst [2]):



De reactie is bij de lagere temperatuur, waarbij de inwerking der vochtige aceton op het tetranitroaniline plaats vindt, echter klaarblijkelijk verloopen volgens het schema:



In verband met het vorenstaande lijkt het mij daarom zeer waarschijnlijk, dat de zure reactie van het door VAN ROMBURGH verkregen destillaat moet worden toegeschreven aan de aanwezigheid van azijnzuur en de reduceerende werking aan die

[1]) VON PECHMANN en WEHSARG, B. B. 21, 2989 (1888).
[2]) TREADWELL en STEIGER, B. B. 15, 1059 (1882).

van acetaldehyde, welke producten dan uit het α isonitrosomethylaethylketon aldus ontstaan:

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ C=NOH \\ | \\ C=O \\ | \\ CH_3 \end{array} + 2\,H_2O = CH_3COOH + CH_3C\overset{\overset{O}{\parallel}}{-}H + NH_2OH.$$

Het mag wel als vaststaand beschouwd worden, dat FLÜRSCHEIM de eerste was, die bewust tetranitroaniline bereidde; het wil mij echter voorkomen, dat WITT en WITTE [1]) deze stof ook reeds in handen gehad hebben, doch haar voor een trinitroaniline hebben aangezien. Deze onderzoekers geven op, dat men door een oplossing van 10 dl. m-nitroacetanilide in 100 dl. 100 % zwavelzuur bij een temperatuur beneden + 5° te brengen in een oplossing van 15 dl. droog kaliumnitraat in 100 dl. 100 % zwavelzuur, en dit mengsel gedurende 24 uur bij kamertemperatuur te laten staan, het 3. 4. dinitroacetanilide [2]) van smpt. 144° verkrijgt. Laat men het mengsel langer staan, dan zou zich langzamerhand een trinitroaniline afscheiden, waarvan zij geen smeltpunt opgeven en dat ook niet nader door hen is onderzocht. Alleen vermelden zij een stikstofbepaling, welke overeenkomt met de voor een trinitroaniline berekende waarde. Overweegt men echter, dat het stikstofgehalte van trinitro- en tetranitroaniline slechts weinig verschilt (24.56 % en 25.65 %) dan kan een niet zuiver tetranitroaniline gemakkelijk aanleiding geven tot het vermoeden, dat men met een trinitroaniline te doen heeft.

Bij het nawerken van de door WITT en WITTE aangegeven methode ter bereiding van 3. 4. dinitroaniline (zie blz. 56), wilden wij ook dit trinitroaniline isoleeren; hoewel wij ons echter steeds volkomen aan hunne voorschriften hielden, kregen wij nimmer een trinitroaniline, doch steeds tetranitroaniline, dat als zoodanig

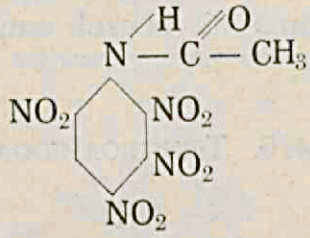
---

[1]) WITT en WITTE, B. B. **41**, 3095 (1908); zie ook FLÜRSCHEIM D. R. P. 243079.

[2]) WENDER, Gazetta Chimica **19**, 225 (1889).

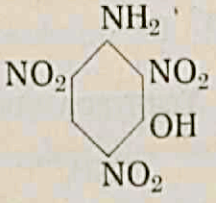
niet alleen kon geïdentificeerd worden door de omstandigheid, dat het hetzelfde smeltpunt had en, met deze stof gemengd, geen smeltpuntsverlaging gaf, doch tevens doordat door koken met vochtige aceton, het 2. 4. 6. trinitroamidophenol ontstond. Aangeteekend zij nog, dat men op deze wijze het tetranitroaniline direct zeer zuiver verkrijgt.

III. Acetyltetranitroaniline.



Dit lichaam bereidden wij volgens Flürscheim [1]), door verwarming van zuiver tetranitroaniline met azijnzuuranhydride en een weinig zwavelzuur; men verwarme daarbij echter niet hooger dan ± 80°. Na omkristallisatie uit ijsazijn smolt het acetyltetranitroaniline onder ontleding bij 169°—170° gec.

IV. 2. 4. 6. Trinitroamidophenol.



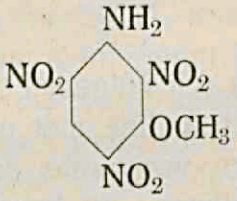
Flürscheim [2]) heeft zelf reeds opgegeven, dat men tetranitroaniline zeer gemakkelijk en zelfs bij gewone temperatuur in trinitroamidophenol kan omzetten, wanneer men aan de acetonoplossing een waterige natriumacetaatoplossing toevoegt. Volgens

[1]) Flürscheim, D. R. P. 241697 Ch. C. 1912 I, 184. Vgl. ook Witt en Witte, l. c. voor de bereiding van acetylpicramide.

[2]) Flürscheim, D. R. P. 243079, Ch. C. 1912, I, 620; Proc. Chem. Soc. London 26, 81.

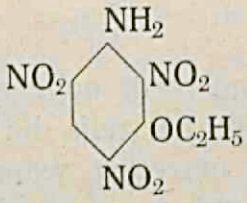
het onder tetranitroaniline medegedeelde is deze omzetting echter meer te danken aan het in de aceton aanwezige water, dan aan het natriumacetaat, al zal de alkalische reactie van dit laatste de omzetting ongetwijfeld versnellen. Wij bereidden het trinitroamidophenol steeds door 100 Gram tetranitroaniline op te lossen in 600 cM^3. aceton, waaraan wat water was toegevoegd; zoodra het tetranitroaniline was opgelost, destilleerden wij de aceton zoover af, totdat het trinitroamidophenol uitkristalliseerde. Dit werd dan afgefiltreerd, met kouden alcohol nagewasschen en eerst uit alcohol, daarna uit benzol omgekristalliseerd. Smeltpunt: 178°—179° gec.

V. 2. 4. 6. TRINITROAMIDOANISOL.



Ook dit lichaam werd volgens FLÜRSCHEIM door koken van ruw tetranitroaniline met absoluten methylalcohol bereid en daarna twee maal uit dit oplosmiddel ongekristalliseerd; wil men een zuiver product verkrijgen, dan moet men steeds absoluten alcohol gebruiken. Smeltpunt: 131° gec.

VI. 2. 4. 6. TRINITROAMIDOPHENETOL.

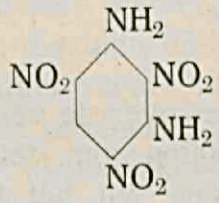


Bereiding overeenkomstig met die van het anisol, doch natuurlijk met absoluten aethylalcohol. Alleen viel het ons op, dat men uit ruw tetranitroaniline steeds zeer weinig en zeer onzuiver trinitroamidophenetol verkrijgt; het product is sterk met een harsachtige

massa verontreinigd, die men kan verwijderen door omkristallisatie uit aceton-alcohol [1]); daartegenover echter staat, dat het phenetol dan weer door trinitroamidophenol wordt verontreinigd (zie blz. 71), dat door omkristallisatie slechts moeilijk is te verwijderen. Hoewel het omkristalliseeren van het ruwe tetranitroaniline uit ijsazijn vrij bewerkelijk is, kan ik toch ten sterkste aanraden voor de bereiding van het phenetol van eenmaal omgekristalliseerd tetranitroaniline uit te gaan.

Smeltpunt 107° gec.

VII. 2. 4. 6. TRINITROMETAPHENYLEENDIAMINE.



Het trinitrometaphenyleendiamine is bereid door:

NÖLTING en COLLIN [2]) uit den diaethylaether van styphninezuur en absoluut alcoholische ammoniak; zij beschreven het lichaam als een geel, kristallijn product, dat eerst bij zeer hooge temperatuur smelt;

BARR [3]), op dezelfde wijze als door NÖLTING en COLLIN; ook deze onderzoeker beschrijft het als een geel product met een smeltpunt boven 250°;

BLANKSMA [4]), uit 1. 3. 2. 4. 6. oxymethylchloortrinitrobenzol; kleur en smeltpunt werden niet opgegeven;

MEISENHEIMER en PATZIG [5]) door inwerking van hydroxylamine

---

[1]) Vele der door ons onderzochte producten kan men zeer fraai zuiveren door de stof op te lossen in warme aceton en uit deze oplossing het product met kouden alcohol neer te slaan; wij gebruiken hiervoor kortheidshalve de uitdrukking: „omkirstalliseeren uit aceton-alcohol".

[2]) NÖLTING en COLLIN, B.B. **17.** 260 (1884).

[3]) BARR, B.B. **21.** 1546 (1888).

[4]) BLANKSMA, Recueil **21.** 324 (1902).

[5]) MEISENHEIMER en PATZIG, B.B. **39.** 2533 (1906).

op een alcoholisch-alkalische oplossing van symm-trinitrobenzol, waarbij als hoofdproduct picramide ontstaat; nadere gegevens ontbreken ook hier;

KÖRNER en CONTARDI [1]) uit 2. 4. 6. trinitrodibroom- en dichloorbenzol met alcoholische ammoniak; zij beschrijven het product als gele naalden met een smeltpunt boven 250°;

FLÜRSCHEIM [2]), uit tetranitroaniline en ammoniak; smeltpunt 275°;

VAN ROMBURGH en SCHEPERS [3]) door langdurige inwerking van een bijna verzadigde waterige ammoniakoplossing op 2. 3. 4. 6. tetranitrophenylmethylnitramine, zij verkregen het trinitrometaphenyleendiamine als een bruingeel product met een smeltpunt boven 270°.

Bij onze onderzoekingen over de vervangbaarheid der methylnitroaminogroep in derivaten van tetranitrophenylmethylnitramine (zie blz. 62), kregen wij het trinitrometaphenyleendiamine ook door inwerking van een sterke ammoniakoplossing op 2. 4. 6. trinitroanilido-phenylmethylnitramine, als een donkerbruin gekleurd product met een smeltpunt van 295° gec. (na 250° 10° per minuut), dat bij omkristallisatie uit ijsazijn tot 301° gec. (na 250° 10° per minuut) steeg. Ook door inwerking van ammoniak op 2. 4. 6. trinitrodimethylamino-phenylmethylnitramine kregen wij het als een donkerbruin gekleurd product met een smeltpunt van 290° gec., dat na omkristallisatie uit ijsazijn tot 296° gec. steeg (ook hier na 250° 10° per minuut); in beide gevallen was de kleur door de omkristallisatie veel donkerder geworden.

Daar men volgens bovengenoemde onderzoekingen het trinitrometaphenyleendiamine het zuiverst verkrijgt door vervanging van een halogeenatoom of een oxyalkylgroep door de amino-

---

[1]) KÖRNER en CONTARDI, Atti. R. Accad. dei Lincei Roma (5) 17. I. 465 (1908), (5) 18. I, 93 (1909) Ch. C. 1908 II, 47; 1909 I. 1157.

[2]) FLÜRSCHEIM, l. c.

[3]) VAN ROMBURGH en SCHEPERS, Verslagen Kon. Akad. van Wet. Amsterdam, XXII, 293 (1913); SCHEPERS, Dissertatie, Utrecht 1913, 41.

groep hebben wij het bereid door inwerking van ammoniak op trinitroamido-anisol en -phenetol. Dat een op analoge wijze geplaatste oxyalkylgroep gemakkelijk door ammoniak wordt vervangen, heb ik vroeger reeds aangetoond bij den isobutylaether van het trinitromethylnitraminophenol [1]); verdere proeven wezen uit, dat deze omzetting algemeen voor aethers van trinitroamidophenol en trinitromethylnitraminophenol geldt. Alleen krijgt men in het laatste geval naast het aminotrinitrophenylmethylnitramine steeds bij langere inwerking trinitrometaphenyleendiamine, ook hier echter in meer of minder donkerbruin gekleurden toestand. Voor de bereiding van trinitrometaphenyleendiamine overgiet men 10 gram zeer fijn gepoederd zuiver trinitroamidoanisol of -phenetol met 80 cM³. sterke, waterige ammoniak S. G. 0,90 en laat deze massa, die men dikwijls omschudt, gedurende 24 uur bij kamertemperatuur staan; de omzetting is dan geheel afgeloopen. Het gevormde product wordt na affiltreeren ammoniakvrij gewasschen, met alcohol opgekookt om eventueel sporen onaangetast anisol of phenetol te verwijderen en heeft dan een smeltpunt van 285° gec., dat na omkristallisatie uit ijsazijn stijgt tot 287°—288° gec. (na 250° 10° per minuut). Men verkrijgt het trinitrometaphenyleendiamine aldus in zeer fraaie, gele kristallen met staalblauwe reflex.

N-bepaling: 0,1342 Gram stof gaven 33,10 cc N. bij 17° en 768 mM.

Gevonden N = 28,78 %.

Berekend voor trinitrometaphenyleendiamine: N = 28,82 %.

In het algemeen kan men ook zeggen, dat men het trinitrometaphenyleendiamine min of meer donker gekleurd verkrijgt, wanneer een of beide aminogroepen in het molecuul treden door

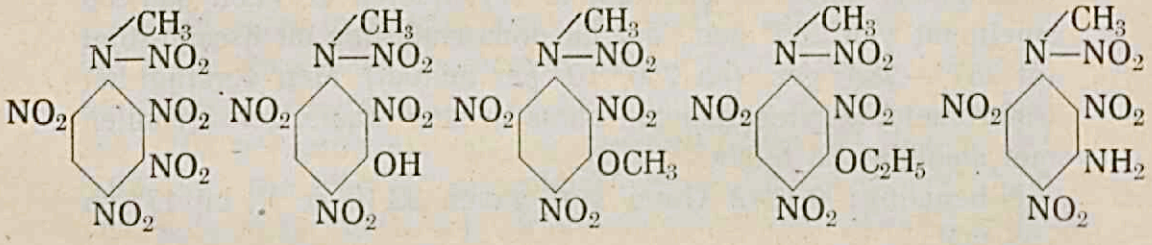
---

[1]) VAN DUIN, Kolloïd-Zeitschrift 17, 123 (1915); deze methode, de inwerking van geconc. waterige ammoniak op aethers van trinitroamidophenol, en trinitromethylnitraminophenol, stelt ons in staat om de correspondeerende alcoholen zeer zuiver te bereiden, hetgeen voor gemakkelijk toegankelijke alcoholen, welke geen gekristalliseerde esters geven, doch met tetranitroaniline of tetranitrophenylmethylnitramine onder vorming van aethers reageeren, van belang is. Vgl. VAN ROMBURGH en SCHEPERS, l. c.

substitutie der methylnitraminogroep. Merkwaardigerwijze is van het onzuivere product het smeltpunt steeds hooger dan van het zuivere; bovendien stijgt dit door omkristallisatie bij het onzuivere product, terwijl de kleur daarbij veel donkerder wordt; ook heeft men dan voor het omkristalliseeren meer ijsazijn noodig. Het zuivere product smelt aanvankelijk zonder ontleding bij 287°—288° gec. (na 250° 10° per minuut); kort na het smelten stijgen in de lichtgeel gekleurde smelt gasbelletjes op als teeken der ontleding.

Het hier waargenomen verschijnsel, donkerder kleur een hooger smeltpunt, kan men terugvinden bij de vervanging der methylnitraminogroep in trinitromethylnitraminophenol, waaruit door inwerking van ammoniak (zie blz. 63) via het ammoniumzout een bruin gekleurd trinitroamidophenol ontstaat met een smeltpunt van 181° gec. i. p. v. 178°—179° gec.

VIII—XII. 2. 3. 4. 6. TETRANITROPHENYLNITRAMINE
en de daarvan afgeleide derivaten.



Bij de bereiding dezer stoffen hebben wij ons geheel gehouden aan de door VAN ROMBURGH en SCHEPERS [1]) gegeven voorschriften. Het tetranitrophenylmethylnitramine, dat voor verdere proefnemingen werd gebruikt, zuiverden wij steeds door het onder verwarming op te lossen in salpeterzuur 1.49, waaraan, ter bescherming van de nitrogroep op plaats 3, wat geconc. zwavelzuur was toegevoegd [2]); uit de gefiltreerde oplossing sloegen wij het product dan met zwavelzuur neer, dat ten slotte

---

[1]) VAN ROMBURGH, Recueil 8, 273 (1889); VAN ROMBURGH en SCHEPERS, Verslagen Kon. Akad. van Wetenschappen **22**, 293 (1913); SCHEPERS, Dissertatie Utrecht 1913.

[2]) VAN ROMBURGH en SCHEPERS, l. c.

nog eens werd omgekristalliseerd uit op phosphorpentoxyde gedroogde benzol.

Smeltpunt: 146°—147° gec.

Het trinitromethylnitraminophenol [1]) werd verkregen uit het uit salpeter-zwavelzuur omgekristalliseerde nitramine door dit zoolang met water te koken, tot alles in oplossing was gegaan. Uit deze oplossing werd het phenol dan met zoutzuur neergeslagen, afgefiltreerd, boven natron gedroogd en uit benzol omgekristalliseerd.

Smeltpunt: 183° gec.

Het trinitromethylnitramino-anisol [2]) en -phenetol [3]) werden uit het ruwe nitramine bereid door koken met absoluten methyl- resp. aethylalcohol en gezuiverd door omkristallisatie uit deze solventia.

Smeltpunt van het anisol 96°—97° gec.; van het phenetol 98°—99° gec.

Opmerkelijk is, dat bij het nitramine de inwerking der alcoholen in de koude veel sneller plaats heeft dan bij het tetranitroaniline, hetgeen op een grootere beweeglijkheid der nitrogroep op plaats 3 wijst, tot welk resultaat ook de stabiliteitsproeven voeren.

Bij de bereiding van het aminotrinitrophenylmethylnitramine hebben wij niet de door SCHEPERS [4]) aangegeven methode gevolgd, doch als volgt gewerkt: In 400 cM^3. eener 10 % waterige ammoniakoplossing werden langzamerhand 140 Gr. ruw tetranitrophenylmethylnitramine gebracht; onderwijl koelt men het bekerglas met koud water af. Daarna laat men het geheel nog 1 uur aan zichzelf over, giet het reactiemengsel in 400 cM^3. 10 % zoutzuur uit en filtreert het gevormde aminotrinitrophenylmethylnitramine af. Opbrengst 120 Gram, welke ter zuivering eerst met alcohol werden opgekookt en daarna uit aceton-alcohol omgekristalliseerd. Smpt: 188° gec.

---

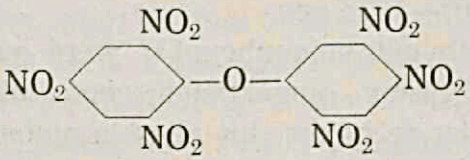
[1]) VAN ROMBURGH en SCHEPERS, l. c.

[2]) VAN ROMBURGH en SCHEPERS, l. c.

[3]) VAN ROMBURGH en SCHEPERS, l. c.

[4]) SCHEPERS, l.c. 39; deze methode is voor grootere hoeveelheden te tijdroovend; onze manier is echter volkomen analoog aan deze.

XIII. 2. 4. 6. 3'. 4'. 6' Hexanitrodiphenylaether.



Volgens het patent der Westphälisch-Anhaltische Sprengstoff A. G.[1]) kan men bovengenoemden hexanitrodiphenylaether bereiden uit de di-, tri-, tetra- en pentanitrodiphenylaethers, die een nitrogroep in een der benzolkernen op de plaats 3 bevatten; als uitgangsproduct neemt men het best een nitrodiphenylaether, die men gemakkelijk uit 2. 4 dinitrochloorbenzol of picrylchloride en m-nitrophenol kan verkrijgen. Wij gingen bij onze proeven steeds uit van den 2. 4. 6. 3' tetranitrodiphenylaether, welken men geheel volgens het voorschrift van genoemd patent gemakkelijk als volgt kan bereiden[2]): 30 Gram m-nitrophenol worden in zoo weinig mogelijk aceton opgelost; bij deze oplossing voegt men dan 8.7 Gr. NaOH, ook in zoo weinig mogelijk water opgelost. Nadat men dit mengsel eenige minuten heeft gekookt, voegt men langzamerhand een verzadigde oplossing van 51 Gram picrylchloride in aceton toe, kookt de geheele massa gedurende een uur en distilleert de aceton af. Het in de kolf achterblijvende residu wordt daarna met warm water en ten slotte met alcohol uitgekookt en uit ijsazijn omgekristalliseerd. Smpt. 172° gec.

Opbrengst aan ruw product: 50 Gram.

Volgens bovengenoemd patent[3]) kan men dezen tetranitrodiphenylaether gemakkelijk in 2. 4. 6. 3' 4' 6' hexanitrodiphenylaether omzetten, wanneer men hem in geconcentreerd zwavelzuur suspendeert en dit mengsel in de drie tot viervoudige hoeveelheid salpeterzwavelzuur (uit salpeterzuur S. G. 1.49 en 10 %

---

[1]) D. R. P. 281053; Ch. C. 1915. I. 74; daar het patent zelf door de bijzondere tijdsomstandigheden niet te verkrijgen was, moesten wij werken volgens Escales VI, 81.

[2]) Volgens Escales VI, 82.

[3]) Escales VI, l. c.

oleum) laat loopen. Men verhit het reactiemengsel dan op 100°; na eenigen tijd zou zich de hexanitrodiphenylaether als een vaste stof afscheiden.

Wanneer men echter 10 Gram 2. 4. 6. 3' tetranitrodiphenylaether in 50 cM^3. geconc. zwavelzuur suspendeert en die suspensie brengt in een mengsel van 150 cM^3. salpeterzwavelzuur, bestaande uit 25 cM^3. HNO_3 S. G. 1.49 en 125 cM^3. 10 % oleum en daarna gedurende 1 à 2 uur op 90° verwarmt, krijgt men in plaats van den 2. 4. 6. 3'. 4'. 6' hexanitrodiphenylaether, een na omkristallisatie uit ijsazijn of toluol bij 203°—204° gec. smeltend product, dat volgens de analyse een pentanitrodiphenylaether bleek te zijn en wel 2. 4. 6. 3'. 4' pentanitrodiphenylaether, die volgens bovengenoemd patent [1]) uit 3. 4. dinitrodiphenylaether en salpeterzwavelzuur bij 110° ontstaat.

Analyse: 0.1578 Gr. stof gaven 23.90 cc N bij 18° en 776 mM.
Gevonden N = 17.78 %.
Berekend voor pentanitrodiphenylaether: N = 17.73 %.

Zelfs, wanneer men 10 gram tetranitrodiphenylaether oplost in 40 cM^3. salpeterzuur S. G. 1,49 en deze oplossing bij 45° brengt in een mengsel van 75 cM^3. salpeterzuur 1,49 en 150 cM^3. 10 % oleum en het geheel daarna wederom 1 à 2 uur op 90° verhit, krijgt men steeds bovengenoemd pentanitroderivaat.

Daarentegen kregen wij met nog meer salpeterzuur S.G. 1,49 en 30 % oleum den 2. 4. 6. 3' 4' 6' hexanitrodiphenylaether op de volgende wijze:

De oplossing van 10 gram 2. 4. 6. 3' tetranitrodiphenylaether in 40 cM^3. salpeterzuur S.G. 1,49 brengt men bij 70° in een mengsel van 90 cM^3. salpeterzuur S.G. 1,49 en 170 cM^3. 30 % oleum en verhit deze oplossing gedurende 4 uur op 90°, waarbij zich langzamerhand een witte stof afscheidt, welke zeer onscherp tusschen 240° en 265° smelt en waarvan de omkristallisatie met groote verliezen (± 50 %) gepaard gaat. Het best kristalliseert men eerst om uit salpeterzuur S.G. 1,49 en daarna uit ijsazijn.

---

[1]) D. R. P. 281053; Ch. C. 1915, I. 74.

Smeltpunt: 278° gec. (na 200° 10° per minuut); het zuiverste product begint echter reeds bij 265° week te worden [1]).

Wanneer men het filtraat der omkristallisatie uit salpeterzuur s.g. 1,49 in water uitgiet, verkrijgt men een neerslag, dat zeer onscherp tusschen 215° en 250° smelt en dat wij eerst aanzagen voor met 2. 4. 6. 3' 4' pentanitrodiphenylaether verontreinigden 2. 4. 6. 3' 4' 6' hexanitrodiphenylaether. Nitreert men dit product echter op de boven aangegeven wijze met salpeterzuur s.g. 1,49 en 30 % oleum gedurende 4 uur bij 90°, dan blijft het smeltpunt geheel onveranderd; dit mengsel bestaat dus waarschijnlijk uit 2. 4. 6. 3' 4' 6' en 2. 4. 6. 2' 3' 4' hexanitrodiphenylaether [2]). Een stikstofbepaling wees ook uit, dat deze massa geheel of grootendeels uit hexanitroderivaten bestaat:

0,1462 gram stof gaven 24,20 cc N. bij 22°
en 767 mM. N. = 18,82 %.

Berekend voor pentanitrodiphenylaether N = 17,73 %;
voor hexanitrodiphenylaether N. = 19,10 %.

Pogingen, om uit dit mengsel laatstgenoemd hexanitroderivaat te isoleeren, zijn nog niet gedaan; wij hopen hierop later terug te komen.

Daar het ons van belang leek, de stabiliteit, gevoeligheid, enz. van 2. 4. 6. 3' 4' 6' hexanitrodiphenylaether te vergelijken met die van 2. 4. 6. 2' 4' 6' hexanitrodiphenylaether, hebben wij de navolgende proeven gedaan om dezen dipicrylaether te bereiden. Dat deze niet tot een resultaat geleid hebben, verwondert ons niet zoozeer, omdat door de Chemische Fabriek „Griesheim" wel de bereiding van 2. 4. 6. 2' 4' pentanitrodiphenylaether is gepatenteerd [3]), doch niet die van dipicrylaether, welk laatste product als springstof toch zeker boven het eerste is te verkiezen.

---

[1]) Volgens meer genoemd D. R. P. 2811053 ligt het smeltpunt bij 269° niet gec.

[2]) De vorming van 2. 4. 6. 2' 3' 6' hexanitrodiphenylaether acht ik, op grond van de hierna te vermelden pogingen, om 2. 4. 6. 2' 4' 6' hexanitrodiphenylaether te bereiden, uitgesloten.

[3]) D. R. P. 81970; ESCALES VI, 67.

1. 10 Gram 2. 4. 6. 2' 4' pentanitrodiphenylaether, opgelost in 40 cM^3. salpeterzuur S. G. 1,49 werden gedurende 4 uur met een mengsel van 90 cM^3. HNO_3 S. G. 1,49 en 170 cM^3. 30 % oleum bij 90° genitreerd; het uitgangsproduct werd onveranderd teruggewonnen.
2. 2 Gram 2. 4. 6. 2' 4' pentanitrodiphenylaether werden met een mengsel van 40 cc reëel salpeterzuur en 20 cc 20 % oleum gedurende een half uur gekookt [1]), het salpeterzuur is dan verdreven. Bij uitgieten in water krijgt men echter geen neerslag; zelfs geen troebeling; de pentanitrodiphenylaether is dus geoxydeerd.
3. Door nitreeren met reëel salpeterzuur en phosphorpentoxyde. Nitreert men 3 gram 2. 4. 6. 2' 4' pentanitrodiphenylaether met 30 cM^3. reëel salpeterzuur en 21 gram P_2O_5 gedurende 2 uur bij 40° [2]), dan krijgt men wederom het uitgangsproduct onveranderd terug.
4. Ook wanneer men 3 gram 2. 4. 6. 2' 4' pentanitrodiphenylaether, hetzij gedurende korten tijd bij 30—40°, hetzij gedurende een week bij kamertemperatuur met een mengsel van 30 cM^3. reëel salpeterzuur en 30 cM^3. azijnzuuranhydride [3]) behandelt, is niet de minste verandering te bespeuren.
5. Kookt men gedurende 5 uur een oplossing van picrylchloryde of picrylbromide [4]) met zilverpicraat [5]), dan is niet de minste omzetting aan te toonen.
6. Eveneens krijgt men geen resultaat, wanneer men 10 Gram gesmolten picrylchloride gedurende 7 uur met 2 Gram zilverpicraat op 100° verhit.
7. Wel heeft omzetting plaats, doch niet in den gewenschten zin, wanneer men aequivalente hoeveelheden picrylchloride

---

[1]) Overeenkomstig de bereiding van picrylbromide uit 2. 4. dinitrobroombenzol volgens JACKSON en EARLE, Am. Chem. Journal 29, 212 (1903).

[2]) Wij nitreerden niet bij hoogere temperatuur, omdat bij 45° het gevormde N_2O_5 reeds merkbaar ontleedt.

[3]) Vgl. FRANCHIMONT en FRIEDMANN, Rec. 28, 192 (1908).

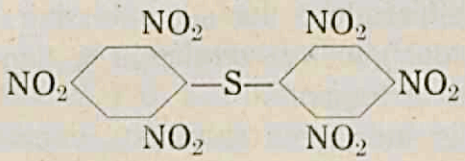
[4]) JACKSON en EARLE, l. c.

[5]) KAST, Zeitschr. f. d. Ges. Schiesz- und Sprengstoffwesen, 6, 32 (1911).

en zilverpicraat in absoluut alcoholisch milieu verwarmt. Wij losten 6,8 gram zilverpicraat op in 230 cM^3. kokenden absoluten alcohol en voegden aan deze oplossing 5 gram picrylchloride toe; bijna direct begint dan de afscheiding van chloorzilver. Het geheel werd dan gedurende 10 uur gekookt, waarna de omzetting grootendeels was afgeloopen. Het chloorzilver werd dan afgefiltreerd en de alcohol afgedestilleerd; het aldus verkregen residu werd tweemaal gedurende *korten* [1]) tijd met kokend water geëxtraheerd om onveranderd zilverpicraat te verwijderen en het dan overgeblevene uit absoluten alcohol omgekristalliseerd. Na eenige omkristallisaties, krijgt men dan een constant bij 79° smeltend product, dat gemengd met 2. 4. 6. trinitrophenetol geen smeltpuntsverlaging gaf. Het zilverpicraat heeft dus als zoutzuuronttrekkend middel gewerkt bij de reactie tusschen picrylchloride en alcohol.

Op grond van bovenstaande proeven meen ik te mogen concludeeren, dat tegen de vorming van 2. 4. 6. 2' 4' 6' hexanitrodiphenylaether een sterische hindernis bestaat.

XIV. 2. 4. 6. 2'. 4'. 6' HEXANITRODIPHENYLSULFIDE.



Nadat vroeger reeds was geconstateerd [2]), dat men nitroderivaten van diphenylsulfide kan bereiden door omzetting van chloornitrobenzolen met alkalisulfiden, vond de Sprengstoff A. G. Carbonit [3]), dat men 2. 4. 2'. 4' tetranitrodiphenylsulfide in veel beter

[1]) Door deze bewerking wordt wel is waar eenig trinitrophenetol gehydrolyseerd, doch bij een kortstondige behandeling met kokend water blijft er nog voldoende ter identificatie over; vgl. BROADBENT en SPARRE, Zeitschr. f. d. Ges. Schiesz- und Sprengstoffwesen 7. 417 (1912).

[2]) WILLGERODT Beilstein II, 1896, 803.

[3]) D. R. P. 94077.

opbrengst kan verkrijgen door omzetting van 2 mol 2. 4 dinitrochloorbenzol met 2 mol natriumthiosulfaat volgens de vergelijking:

$$2\ C_6H_3(NO_2)_2\ Cl + 2\ Na_2S_2O_3 = C_6H_3\ (NO_2)_2\ SC_6H_3(NO_2)_2 + Na_2S_3O_6 \quad (I)$$

Probeert men echter op analoge wijze met behulp van picrylchloride het dipicrylsulfide te bereiden, dan krijgt men steeds een zeer donker gekleurde, harsachtige massa.

Volgens nieuwere onderzoekingen der Sprengstoff A. G. Carbonit [1]) kan men het 2. 4. 6. 2'. 4'. 6' hexanitrodiphenylsulfide verkrijgen, wanneer men in plaats van 2, slechts 1 mol natriumthiosulfaat gebruikt en men het zich bij de reactie vormende zwavelzuur neutraliseert; de reactie speelt zich dan af volgens de vergelijking:

$$2\ C_6H_2\ (NO_2)_3\ Cl + Na_2S_2O_3 + H_2O = 2\ NaCl + H_2SO_4 + C_6H_2\ (NO_2)_3\ SC_6H_2\ (NO_2)_3. \quad (II)$$

met een opbrengst van ongeveer 90 %. Men moet echter oppassen, dat men niet de minste overmaat natriumthiosulfaat gebruikt, daar dan onder donkerkleuring ontleding optreedt.

Het voorschrift in dit patent gegeven bleek bij de bereiding van het hexanitrodiphenylsulfide volkomen juist; wij kregen met zuiver picrylchloride en de theoretische hoeveelheid natriumthiosulfaat nooit ontleding, doch wel wanneer wij iets meer gebruikten. Merkwaardigerwijze moesten wij met niet geheel zuiver picrylchloride, dat nog wat 2. 4. dinitrochloorbenzol bevatte, steeds minder thiosulfaat gebruiken, hetgeen men in verband met de reactie van dinitrochloorbenzol niet zou verwachten. Wil men echter zeker zijn een ruw product te verkrijgen, dat slechts eenmaal uit aceton-alcohol behoeft te worden omgekristalliseerd, dan doet men het best iets minder dan de theoretische hoeveelheid te nemen.

Geheel overeenkomstig bovengenoemd patent bereidden wij het hexanitrodiphenylsulfide derhalve als volgt:

---

[1]) D. R. P. 275037 Ch. C. 1914, II, 97. Escales VI, 79, 197.

In een kolf met terugvloeikoeler kookt men een oplossing van 20 Gr. zuiver picrylchloride in 100 cM^3. 95 % alcohol, waarin 3.8 Gram $MgCO_3$ is gesuspendeerd, langzamerhand voegt men daaraan in portie's en *onder voortdurend omschudden* 10 Gram fijngepoederd $Na_2S_2O_3$ 5 H_2O toe (theorie 10.03 Gram); men wacht daarbij met een nieuwe toevoeging van thiosulfaat tot de reeds toegevoegde hoeveelheid is omgezet. Na afloop der reactie filtreert men het ruwe product af, dat dan nog met alcohol, verdund zoutzuur en water werd gewasschen.

De opbrengst bedroeg 14.45, resp. 14.65 Gr. hexanitrodiphenylsulfide, overeenkomende met een opbrengst van 78.4 % resp. 79.5 %. Daar in het patent een opbrengst van ± 90 % wordt opgegeven, hebben wij de reactie ook met grootere hoeveelheden dan 20 Gram picrylchloride geprobeerd; met 60 Gram picrylchloride daalt de opbrengst echter tot 40 Gram hexanitrodiphenylsulfide = 72.35 %.

Wij hebben daarom in het filtraat van een bereiding met 20 Gram picrylchloride de hoeveelheid zwavelzuur bepaald om na te gaan of deze met de opbrengst aan hexanitrodiphenylsulfide correspondeerde. Volgens reactievergelijking II zouden met deze hoeveelheid picrylchloride 3.963 Gr. zwavelzuur gevormd moeten zijn, wij vonden 3.721 en 3.725 gemiddeld 3.723 Gr. correspondeerende met 93.9 % van de theoretische hoeveelheid. De opbrengst aan hexanitrodiphenylsulfide bedroeg bij deze proef wederom 79.4 % (zie boven), zoodat er ook zwavelzuur gevormd moet worden door een andere reactie dan de door vergelijking II weergegevene, iets waarvoor ook de onaangename reuk van organische zwavelverbindingen [1]), die bij de bereiding optreedt, pleit. Welke deze bijreactie is, kunnen wij echter niet aangeven.

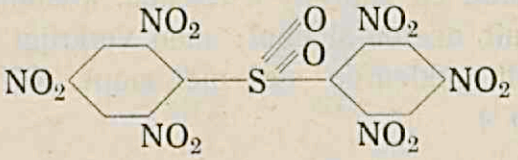
Het hexanitrodiphenylsulfide kan men het best omkristalliseeren uit aceton-alcohol of uit ijsazijn; het smpt. van het geheel zuivere product vonden wij bij 233°—234° gec. [2]).

---

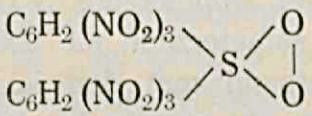
[1]) Hexanitrodiphenylsulfide zelf is reukeloos.

[2]) Volgens BEILSTEIN II, 803, is dit 226° niet gec.

XV. 2. 4. 6. 2'. 4'. 6'. Hexanitrodiphenylsulfon.



Volgens het D. R. P. 269826 [1]) der Sprengstoff A.G Carbonit kan men het hexanitrodiphenylsulfide in het correspondeerende sulfon omzetten, wanneer men het sulfide, gesuspendeerd in salpeterzuur, of azijnzuur met chroomzuur, bichromaten of zuurstofafgevende mangaanverbindingen behandelt. Aan de verbinding geven zij de peroxyde-achtige formule



welke echter door Stettbacher [2]) op grond van de groote stabiliteit bestreden is.

Het is ons tot nog toe echter niet gelukt met andere oxydatiemiddelen dan CrO_3 of $K_2Cr_2O_7$ het hexanitrodiphenylsulfide op de aangegeven wijze te oxydeeren; met kaliumpermanganaat, gesuspendeerd in salpeterzuur of azijnzuur, kregen wij het sulfide onveranderd terug. Met de theoretische hoeveelheid chroomzuur kregen wij echter als volgt goede resultaten:

Aan de suspensie van 17.1 gram hexanitrodiphenylsulfide in 100 cM^3. salpeterzuur S.G. 1.49 voegt men 5 gram fijngepoederd [3]) chroomzuur toe en laat de geheele massa, die men af en toe omschudt, zoo lang bij kamertemperatuur staan, tot al het chroomzuur is verdwenen, hetgeen meestal na 14 dagen het geval is. Men ziet dan tegelijkertijd het sulfide verdwijnen, ter-

---

[1]) Escales VI, 81, 283.

[2]) Stettbacher, Zeitschr. f. d. Ges. Schiesz- und Sprengstoffwesen, **11**, 115 (1916).

[3]) Het is zeer aan te bevelen, fijngepoederd chroomzuur te gebruiken; doet men dit niet, dan verloopt de reactie zeer veel langzamer, men zou soms zelfs zeggen, bijna niet.

wijl zich een zeer licht gekleurde stof in volumineuzen toestand afzet. Na filtreeren en zuurvrij wasschen, kristalliseert men deze het best om uit aceton-alcohol; men verkrijgt het sulfon dan als een geelwit gekleurde stof met smpt. 307° gec. (na 250° 10° per minuut) [1])

Analyse: 0,127 gr. stof gaven 18,75 cc. N bij 16° en 772 mM.
Gevonden: N = 17,40 %.
Berekend voor hexanitrodiphenylsulfon: N = 17.22 %.

Op deze wijze krijgt men het ruwe sulfon echter steeds verontreinigd met eenig sulfide; dit laatste is niet het geval, wanneer men het sulfide in het salpeterzuur S. G. 1.49 oplost. Echter moet men dan meer salpeterzuur, n.l. 200 cM^3. op 10 gr. sulfide, gebruiken. In verband met den langen tijdsduur, welke noodig is, wanneer men de reactie bij kamertemperatuur laat verloopen, hebben wij getracht door verwarming of door oplossing van het chroomzuur het proces te versnellen; noch in salpeterzuur- noch in azijnzuurmilieu kregen wij daarbij echter eenig resultaat.

Wat de constitutie betreft, sluiten wij ons geheel aan bij de reeds vermelde opvatting van STETTBACHER [2]); aan het door dezen onderzoeker reeds voor de sulfonformule pleitende argument der groote bestendigheid tegen hooge temperatuur, zouden wij nog willen toevoegen:

1. dat het sulfon, opgelost in ijsazijn, met joodkalium geen jodiumafscheiding geeft.
2. dat de gevoeligheid tegenover slag of stoot, zooals dit met den valhamer wordt bepaald, kleiner is dan die van het sulfide [3]); was het sulfon een peroxyde, dan zou het veel gevoeliger moeten zijn dan het sulfide.

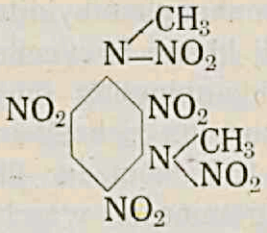
---

[1]) Reeds in verband met dit smpt. kan de in het patent opgegeven ontploffingstemperatuur van 250°—255° niet juist zijn.

[2]) STETTBACHER, l.c.

[3]) Zie blz. 109.

XVI. 2. 4. 6. TRINITRODIMETHYLDINITRAMINOBENZOL.



Het trinitrodimethyldinitraminobenzol is reeds verkregen:

1. door VAN ROMBURGH door koken van 1.3 dimethylphenyleendiamine met rookend salpeterzuur [1];
2. door VAN ROMBURGH [2]) bij ingieten van een oplossing van 1 vol. tetramethylmetaphenyleendiamine in 2 vol. zwavelzuur in salpeterzuur S. G. 1.48, gevolgd door koken;
3. door VAN ROMBURGH [3]) bij het inwerken van salpeterzuur S. G. 1.50 op 2. 4. 6. trinitro 3 methylaminophenylmethylnitramine;
4. door BLANKSMA en MEERUM TERWOGT [4]) uit 4.6 dinitrodimethylmetaphenyleendiamine en reëel salpeterzuur;
5. door BLANKSMA [5]) uit 1. 3. di-methylamino 2. 4. dinitrobenzol en sterk salpeterzuur.

Met de door VAN ROMBURGH het eerst gegeven methoden uit gealkyleerde metaphyleendiaminen, stemt ook de technische bereidingswijze overeen [6]).

Wij hebben dit lichaam bereid op een volkomen overeenkomstige wijze als VAN ROMBURGH [7]); alleen namen wij als uitgangsproduct niet het monomethyl- doch het dimethylaminotrinitrophenylmethylnitramine, dat wij met minder dimethylamine

---

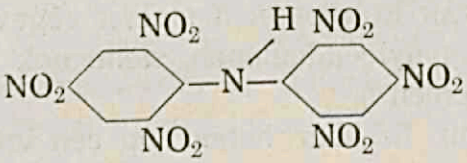
1) VAN ROMBURGH, Recueil **6**, 251 (1887).
2) VAN ROMBURGH, Recueil **7**, 3 (1888).
3) VAN ROMBURGH, Recueil **8**, 280 (1889).
4) BLANKSMA en MEERUM TERWOGT, Recueil **21**, 291 (1901).
5) BLANKSMA, Recueil **27**, 49 (1907).
6) Fransch Patent 391107; ESCALES, VI, 282.
7) VAN ROMBURGH, Recueil **8**, 280 (1889).

dan SCHEPERS [1]) deed, als volgt uit het tetranitrophenylmethylnitramine bereidden:

140 Gram tetranitrophenylmethylnitramine brengt men onder koeling met water, bij kleine hoeveelheden in 300 cc eener 8 % waterige dimethylamine-oplossing en laat het mengsel daarna gedurende een half uur aan zichzelf over. Men giet het geheel daarop uit in 250 cc 10 % zoutzuur, filtreert het dimethylaminotrinitrophenylmethylnitramine af, wascht dit zuurvrij en kookt het daarna met alcohol op. Opbrengst 100 Gram.

Dit ruwe product werd vervolgens bij kleine hoeveelheden in op 70°—80° verwarmd salpeterzuur S.G. 1,49 gebracht, waarbij de dimethylaminogroep door de methylnitraminogroep wordt vervangen. Om later na omkristalliseeren een licht gekleurd (bijna wit) product te krijgen, moet men niet te weinig salpeterzuur nemen (vgl. tetryl). Zooals reeds door VAN ROMBURGH is opgegeven, kristalliseert men het best om uit aceton-alcohol; het smpt. van het aldus gezuiverde product ligt bij 206° gec. (na 150° 10° per minuut).

XVII. DIPICRYLAMINE



Aangaande de bereiding van deze stof zij vermeld, dat AUSTEN [2]) het dipicrylamine reeds verkreeg door inwerking van salpeterzwavelzuur op picryl p-nitroaniline, GNEHM [3]) uit diphenylamine en salpeterzuur en MERTENS [4]) uit diphenylamine, opgelost in zwavelzuur, door deze oplossing in rookend salpeterzuur te

---

[1]) SCHEPERS, Dissertatie Utrecht 1913, 48, gebruikte voor de omzetting van 3 Gram nitramine 5 Gram dimethylamine.

[2]) AUSTEN, B.B. **7.** 1250 (1874).

[3]) GNEHM, B.B. **7.** 1399 (1874).

[4]) MERTENS, B.B. **11.** 845 (1878).

brengen. Tevens vermeldt JUILLARD [1]), dat alle nitrodiphenylaminen welke hij onderzocht, door behandeling met salpeterzwavelzuur in het hexanitroderivaat overgevoerd werden. Ook de bereiding door REUDLER [2]) uit asymm-diphenylureum met reëel salpeterzuur en zwavelzuur zij hier nog medegedeeld.

In het algemeen kan men zeggen, dat diphenylamine en zijn nitroderivaten zich zeer gemakkelijk tot dit product laten nitreeren; de techniek maakt hiervan dan ook gebruik door 2. 4. dinitrodiphenylamine in twee phasen tot het dipicrylamine te nitreeren en wel eerst met salpeterzuur S.G. 1.34 tot tetranitrodiphenylamine en dit verder met salpeterzuur S.G. 1.50 [3]). Men gebruikt hier alleen salpeterzuur zonder zwavelzuur, omdat de oplosbaarheid van het dinitrodiphenylamine in zwavelzuur te gering is. De methode om diphenylamine, opgelost in zwavelzuur, direct tot het hexanitroderivaat te nitreeren, schijnt vrijwel verlaten te zijn [4]).

Het voor onze verdere proefnemingen benoodigde dipicrylamine hebben wij uit picrylaniline met salpeterzwavelzuur bereid. 20 Gr. picrylaniline werden daartoe onder verwarming opgelost in 120 cc sterk zwavelzuur en daaraan een mengsel van 30 cM^3. salpeterzuur s.g. 1.49 en 50 cM^3. sterk zwavelzuur toegevoegd; het geheel werd daarna gedurende 1 uur op 70° verwarmd. Een uiterst fraai product verkrijgt men echter, wanneer men het 2. 4. 6. 2'. 4' pentanitrodiphenylamine bij 70° met salpeterzuur s.g. 1.49 nitreert. Het best kristalliseert men om uit ijsazijn; het dipicrylamine heeft dan een smpt. van 249° gec. (na 200° 10° per minuut).

Intusschen is het niet noodzakelijk bij het nitreeren van picrylaniline tot dipicrylamine zwavelzuur te gebruiken; lost men onder afkoeling 5 gram picrylaniline op in 20 cc reëel salpeterzuur en laat men deze oplossing gedurende 24 uur bij kamer-

---

[1]) JUILLARD, Bull. Soc. Chem. de Paris [3] **33**, 1172 (1905).

[2]) REUDLER, Recueil **33**. 35 (1914).

[3]) D. R. P. 86295 der Chem. Fabriek „Griesheim". CARTER, Zeitschr. f. d. Ges. Schiesz- und Sprengstoffwesen **8**, 205, 251 (1913).

[4]) Zeitschr. f. d. Ges. Schiesz- und Sprengstoffwesen **5**, 15 (1910); Escales VI, 185.

temperatuur staan dan is het picrylaniline quantitatief omgezet in dipicrylamine.

Een enkel woord zij hier tevens gewijd aan het 2. 4. 6. 4' tetranitro- en het 2. 4. 6. 2' 4'. pentanitrodiphenylamine. Het eerste kan volgens JUILLARD [2]) behalve uit picrylchloride [3]) en p-nitroaniline, verkregen worden door picrylaniline in ijsazijnoplossing in de koude gedurende twee dagen te nitreeren. Daarbij ontstaat tevens 2. 4. 6. 2' tetranitrodiphenylamine; JUILLARD kon beide producten door omkristallisatie uit toluol scheiden.

Het boven aangehaalde pentanitroderivaat verkreeg hij uit picrylaniline op dezelfde wijze, wanneer hij de inwerking van het salpeterzuur in ijsazijnmilieu in de koude gedurende eenige maanden voortzette.

Met salpeterzuur van verschillende sterkte kan men deze beide producten echter zeer gemakkelijk als volgt verkrijgen.

15 Gr. fijngepoederd picrylaniline worden met 75 cM^3. salpeterzuur s.g. 1,40 overgoten en daarna gedurende een week aan zichzelf overgelaten; men verkrijgt dan een mengsel van picryl-ortho- en -paranitroaniline, dat bij ± 170° smelt, doch waaruit eerstgenoemde verbinding niet is af te zonderen. Vermoedelijk ontstaat zij ook in geringer hoeveelheid dan bij de methode van JUILLARD, daar het smeltpunt van diens ruwe product bij 89° lag. Uit dit mengsel kan men het 2. 4. 6. 4' tetranitrodiphenylamine isoleeren door het achtereenvolgens om te kristalliseeren uit ijsazijn en toluol; men moet deze oplosmiddelen in de aangegeven volgorde gebruiken. Smpt. 223° gec., dat, door mengen met 2. 4. 6. 4' tetranitrodiphenylamine, bereid uit picrylchloride en p-nitroaniline, geen verandering ondergaat.

0,1062 Gr. stof gaven 18,6 cc N. bij 20° en 763 m.M.
Gevonden: N. = 20,02 %; berekend 20,07 %.

Het pentanitrodiphenylamine verkrijgt men nog gemakkelijker, nl. door salpeterzuur s.g. 1,49 onder koeling bij een temperatuur

---

[1]) JUILLARD, l. c.
[2]) WEDEKIND, B. B. **33**, 431 (1900).

beneden 25° met picrylaniline te verzadigen; laat men deze oplossing gedurende 24 uur aan zichzelf over, dan is het kolfje gevuld met kristallen van bijna zuiver pentanitrodiphenylamine, dat men ter algeheele zuivering het best uit ijsazijn omkristalliseert. Smeltpunt: 196°—197° gec.

0,1359 Gr. stof gaven 25,20 cc N. bij 19,5° en 763 m.M.
Gevonden N = 21,25 %.
Berekend voor pentanitrodiphenylamine: N = 21,33 %.

Koelt men de oplossing bij het oplossen van het picrylaniline niet, dan treden bij ± 50° veel nitreuze dampen op; men verkrijgt echter alleen hetzelfde pentanitroderivaat, zij het in minder zuiveren toestand, doch geen dipicrylamine.

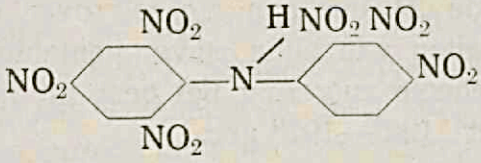
Hoe noodzakelijk het is, smeltpunten steeds gecorrigeerd op te geven, moge blijken uit onderstaand lijstje van eenige nitrodiphenylaminen, waarvan de smeltpunten dicht bij elkaar liggen. Het is dan ook aan TINGLE en BURKE [1]) niet mogelijk geweest, door middel van deze constanten hunne producten te identificeeren.

2. 4. 6. 2' tetranitrodiphenylamine 220° [2]), 233°—234° [3])
2. 4. 6. 3' tetranitrodiphenylamine 205° [4]), 202°—203° [5]), 213° gec.
2. 4. 6. 4' tetranitrodiphenylamine 216° [6]), 214°—215° [7]), 223° gec.
2. 4. 6. 2' 4' pentanitrodiphenylamine 193°—194° [8]), 196°—197° gec.
2. 4. 6. 3' 4' pentanitrodiphenylamine 232° gec. [9]).

---

1) TINGLE en BURKE, Journ. Am. Chem. Soc. **31**, 1312 (1909).
2) WEDEKIND, l. c.
3) JUILLARD, l. c.
4) AUSTEN, l. c.
5) WEDEKIND, l. c.
6) AUSTEN, l. c.
7) WEDEKIND, l. c.
8) JUILLARD, l. c.
9) Zie onder 2. 4. 6. 2' 3' 4' hexanitrodiphenylamine.

XVIII. 2. 4. 6. 2' 3' 4' HEXANITRODIPHENYLAMINE.



Wij hebben dit, met het dipicrylamine isomere hexanitrodiphenylamine mede onderzocht, omdat daarbij het invoeren van een beweeglijke nitrogroep ons een stap nader kan brengen tot de bepaling der factoren welke de stabiliteit en gevoeligheid der nitro-explosiva bepalen [1]).

In de literatuur vindt men over dit lichaam alleen de opgave van AUSTEN [2]), dat men uit 2. 4. 6. 3' tetranitrodiphenylamine met salpeterzwavelzuur in de koude een hexanitroverbinding verkrijgt met een smpt. van 261°, waaruit men, door bij de kokende azijnzuuroplossing water te voegen, het 2. 4. 6. 3' tetranitrodiphenylamine terugkrijgt. Zonder dit laatste experiment herhaald te hebben, meen ik echter wel te mogen zeggen dat deze mededeeling van AUSTEN op een vergissing moet berusten. De door hem opgegeven methode om het hexanitrolichaam te bereiden, is echter de eenige, waarop dit ons ook is gelukt. Gaat men uit van een oplossing van picrylaniline in veel zwavelzuur en nitreert men deze eerst bij —5° met 1 mol. salpeterzuur, eveneens opgelost in zwavelzuur en deze oplossing vervolgens bij kamertemperatuur met meer salpeterzuur, dan verkrijgt men alleen het dipicrylamine.

Ter bereiding van het 2. 4. 6. 2'. 3'. 4' hexanitrodiphenylamine suspendeert men 10 gram 2. 4. 6. 3' tetranitrodiphenylamine in een mengsel van 40 cM³. salpeterzuur s.g. 1.49 en 100 cM³. sterk zwavelzuur en laat het geheel, dat men af en toe omschudt, gedurende 14 dagen aan zichzelf over; de omzetting is dan afgeloopen. Het product wordt afgefiltreerd, achtereenvolgens gewasschen met geconcentreerd -, 80 % -, 60 % -, 40 % - en 20 % zwavelzuur en ten slotte met water. Het smeltpunt van

[1]) vgl. ook WILL, B.B. 47, 704 (1914).
[2]) AUSTEN, B.B. 7, 1250 (1874).

het aldus verkregen product ligt steeds tusschen 170° en 190°, doch stijgt na eenmaal omkristalliseeren uit ijsazijn, direct tot 271° gec. en na herhaling tot 273—274° gec. (na 200° 10° per minuut).

Pogingen, om door temperatuursverhooging de vorming van het hexanitroderivaat te versnellen, leden schipbreuk, daar de suspensie van 2. 4. 6. 3' tetranitrodiphenylamine in het bovenaangegeven mengsel van salpeter-zwavelzuur reeds bij matige temperatuursverhooging (tusschen 30°—40°) verharst.

In het op bovenstaande wijze verkregen hexanitrodiphenylamine is de nitrogroep op plaats 3' uitermate beweeglijk; ammoniak en aminen werken bij gewone temperatuur direct daarop in. Het inwerkingsproduct van dimethylamine verkrijgt men b.v. het best door 5 gram hexanitrodiphenylamine te overgieten met 20 cc eener 20 % methylalcoholische dimethylamineoplossing; onder vrij groote warmte-ontwikkeling gaat de massa dan in oplossing. Deze wordt dan terstond afgekoeld, eenige uren aan zichzelf overgelaten, in verdund zoutzuur uitgegoten, het neerslag afgefiltreerd, met water uitgewasschen en omgekristalliseerd uit aceton-alcohol. Opbrengst 3 gram van het omgekristalliseerde product, dat men uit aceton-alcohol in zeer fraaie, bruin-gele kristallen met blauwen weerschijn verkrijgt [1]). Smpt. 249° gec. (na 200° 10° per minuut).

Analyse: I 0,1623 gram gaven 30,7 cc N. bij 12° en 754 mM.
II 0,1265 „ „ 24,0 cc M. „ 12° „ 754 „
I. N. = 22,17 %; II. N = 22,24 %.

Berekend voor pentanitrodimethylaminodiphenylamine: N. = 22,43 %.

Opgemerkt zij, dat men het best 5 gram hexanitrodiphenylamine tegelijk verwerkt; met grootere hoeveelheden is de opbrengst slechter.

In het uit 2. 4. 6. 3' tetranitrodiphenylamine met salpeterzwavel-

[1]) Om het product geheel zuiver te krijgen, moet men het wegens de met aceton intredende hydrolyse omkristalliseeren uit ijsazijn. Om de verontreinigingen te verwijderen is een eerste onkristallisatie uit aceton-alcohol echter zeer goed.

zuur verkregen hexanitroproduct moesten de nieuw ingetreden groepen de plaats 2' en 4', 4' en 6', of 2' en 6' bezetten. Daar het hexanitrodiphenylamine ook uit 2. 4. 6. 3' 4' pentanitrodiphenylamine door verder nitreeren ontstaat, vervalt de mogelijkheid der à priori toch al niet zeer waarschijnlijke bezetting der plaatsen 2' en 6'.

Het 2. 4. 6. 3' 4' pentanitrodiphenylamine verkregen wij door 3.5 Gr. picrylchloride met 1.2 Gr. 3. 4. dinitroaniline [1]) en 10 cM^3. toluol in een gesloten buis gedurende 8 uur op 140° te verwarmen. Werkt men bij hoogere temperatuur (160°), dan ontleedt het gevormde pentanitroderivaat, terwijl bij lagere temperatuur (120°) de opbrengst zeer gering is. Bij bekoeling vindt men in de buis dan het 2. 4. 6. 3' 4' pentanitrodiphenylamine in gele kristallen (1.2 Gr.) welke men het best zuivert door omkristallisatie uit ijsazijn, waaruit men het product in fraaie, bruingele kristallen verkrijgt.

Smpt.: 232° gec. (na 200° 10° per minuut).

Analyse: 0,1689 gram stof gaven 30,9 cc N. bij 19° en 764 mM.

N. = 21,00 %.

Berekend voor pentanitrodiphenylamine: N. = 21,32 %.

Op dezelfde wijze, als boven is aangegeven voor het 2. 4. 6. 3' tetranitrodiphenylamine, verder genitreerd, ontstaat uit dit pentanitroderivaat hetzelfde hexanitrodiphenylamine, waarmede bewezen is, dat een der nieuw ingetreden nitrogroepen de plaats 4' heeft bezet.

Om nu de plaats der tweede nitrogroep te bepalen, hebben wij de volgende proeven gedaan:

1. omzetting van picrylchloride met 2.3 dinitroaniline [2]); deze kon, zelfs bij 160°, niet worden bewerkstelligd. Men vergelijke hiermede het onderzoek van WEDEKIND [3]), die aan-

[1]) Bereiding volgens WITT en WITTE, B.B. **41**, 3095 (1908); het verdient aanbeveling het 3. 4. dinitroaniline uit water en niet uit alcohol om te kristalliseeren; een door ons eerst uit water omgekristalliseerd product met Smpt. 157° gec. smolt na omkristallisatie uit alcohol zeer onscherp bij ± 146°.

[2]) WENDER, Gazetta Chimica **19**, 225 (1889).

[3]) WEDEKIND, B.B. **33**, 431 (1900).

toonde, dat de omzetting van picrylchloride met nitroanilinen door koken in alcoholisch milieu het gemakkelijkst verloopt met m-nitroaniline; iets minder, doch ook zeer gemakkelijk gaat deze reactie met p-nitroaniline, terwijl de opbrengst met p-nitroaniline zeer gering was. JUILLARD [1]) kon deze laatste omzetting beter bewerkstelligen door langdurige verhitting op 175°. Het intreden eener tweede nitrogroep in o-nitroaniline heeft de basiciteit der aminogroep derhalve dermate verzwakt, dat de omzetting in het geheel niet meer verloopt. Ook met 2. 4. dinitrobroombenzol kon geen beter resultaat worden verkregen.

2. omzetting van 2. 3. dinitrobroombenzol met aniline. Volgens de door WENDER [2]) gegeven methode konden wij het 2. 3. dinitrobroombenzol niet verkrijgen; wel gelukte dit door 4,4 gram 2.3. dinitroaniline op te lossen in 150 cc 48 % broomwaterstofzuur en deze oplossing eerst te diazoteeren met een geconcentreerde oplossing van 2,2 gram natriumnitriet en de gevormde diazoverbinding volgens GATTERMANN met „moleculair" koper te ontleden. Opbrengst 50 % der theoretische.

   WENDER geeft reeds op, dat hij het 2. 3. dinitrobroombenzol niet geheel kon omzetten door verhitting met alcoholische ammoniak op 160°, terwijl ZÄNKER [3]) constateerde, dat in 3. 4. 6. trinitrochloorbenzol door de inwerking van aminen eerst de nitrogroep op plaats 3 wordt geëlimineerd. Om uit 2. 3. dinitroboombenzol en aniline het 2. 3. dinitrodiphenylamine te verkrijgen, is dan ook niet gelukt.

3. Ook de inwerking van picrylchloride op 4. 6. dinitro 3 aminodimethylaniline [4]) gelukte niet, zelfs niet door achturige verhitting op 140° in een oplossing in toluol.

---

[1]) JUILLAND, Bull. Soc. Chim. [3], 33, 1172 (1905).

[2]) WENDER l. c.

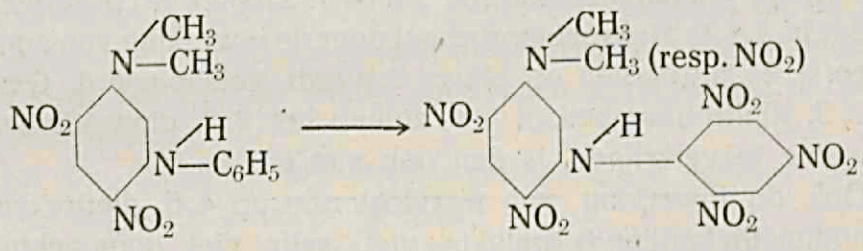
[3]) ZÄNKER, B. B. 36, 3953 (1903).

[4]) Dit lichaam hebben wij met welwillende toestemming van den Heer M. J. SMIT, chem. doctˢ. te Utrecht, bereid door inwerking van ammoniak op 3. 4. 6. trinitrodimethylaniline volgens een door den Heer SMIT ons aangegeven methode. Het zij mij vergund den Heer SMIT ook hier daarvoor mijn hartelijken dank te betuigen. Voor de bereiding van 3. 4. 6 trinitrodimethylaniline, zie VAN ROMBURGH, Recueil 8, 272 (1889).

4. Allereerst hebben wij 3. 4. 6. trinitrodimethylaniline omgezet met aniline. Men verhit daartoe 2 gram met 6 cM^3. aniline en 6 cM^3. absoluten alcohol gedurende 5 uur in een gesloten buis op 110°—120°; laat men de buis na bekoeling een paar dagen staan, dan is het 3. anilido 4. 6. dinitrodimethylaniline gedeeltelijk uitgekristalliseerd; de rest kan men verkrijgen door het filtraat met alcohol te verdunnen. Uit 8 gram trinitrodimethylaniline krijgt men op deze wijze 6,4 gram van het inwerkingsproduct, dat men uit alcohol omkristalliseert, waaruit men dit lichaam in zeer fraaie, bruine kristallen met sterk blauwen weerschijn verkrijgt. Smpt. 143° gec.

Analyse: 0,1448 gram gaven 23,1 cc N. bij 18° en 768 m.M.
N. = 18,54 %.
Berekend voor dinitroanilidodimethylaniline: N. = 18,55.

De bedoeling was nu, door verdere nitreering van dit product, een pentanitrodimethylamino- of pentanitromethylnitraminodiphenylamine te bereiden, dat al dan niet identiek moest zijn met het inwerkingsproduct van dimethylamine op het hexanitrodiphenylamine, resp. het daarvan afgeleide nitramine:

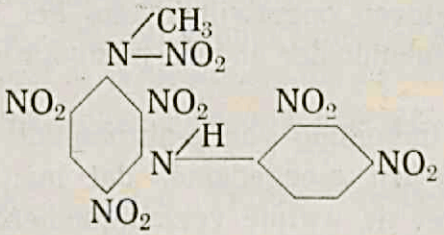


Hoewel het uiterst gemakkelijk gelukt picrylaniline met een overmaat salpeter-zwavelzuur [1]) verder te nitreeren tot dipicrylamine, verloopt hier de reactie geheel anders. Nitreert men de oplossing van 2. 6 gram 3 anilido 4. 6 dinitrodimethylaniline in

---

1) De oplossing 3 gram picrylaniline in 50 cc geconc. zwavelzuur, onder afkoeling gedruppeld in een mengsel van 12 cM^3. salpeterzuur s.g. 1,49 en 30 cM^3. gec. zwavelzuur geeft na 24 uur staan in de koude reeds een rijkelijke afscheiding van dipicrylamine.

50 cM^3. geconc. zwavelzuur gedurende eenige dagen bij kamertemperatuur met een mengsel van 15 cc salpeterzuur s.g. 1,49 en 30 cM^3. geconc. zwavelzuur, dan is wel een pentanitromethylnitraminodiphenylamine gevormd, doch een ander dan het boven geformuleerde, daar het identiek is met een uit 3 anilido 2. 4. 6. trinitrophenylmethylnitramine verkregen product, waaraan de formule



toekomt.

Dit lichaam kristalliseert men het best om uit ijsazijn; smeltpunt: 224°—225° (na 150° 10° per minuut).

Analyse: I 0,1338 gram stof gaf 27,8 cc N. bij 22° en 771 mM.
II 0,1181 gram stof gaf 25,1 cc N. bij 21,5° en 763 mM.
I. N. = 23,78 %; II. N = 24,12 %.
Berekend N. = 23,94 %.

Uit het 3 anilido 2. 4. 6 trinitrophenylmethylnitramine kan men dit lichaam als volgt verkrijgen. Een oplossing in salpeterzuur S. G. 1,49 geeft na 24 uur staan bij kamertemperatuur het 2. 4. 6. 2' tetranitro 5 methylnitraminodiphenylamine van smeltpunt 200° gec. (uit ijsazijn; na 150° 10° per minuut).

Analyse: I. 0,1247 gram stof gaf 25,35 cc. N. bij 20° en 762 mM.
II. 0,1191 gram stof gaf 24,15 cc. N. bij 20° en 769 mM.
I. N. = 23,19 %; II. N. = 23,37 %;
Berekend N. = 23,18 %.

Dat de nieuw ingetreden nitrogroep op de plaats 2' is gekomen blijkt hieruit, dat het nieuw gevormde product geheel andere eigenschappen heeft dan het uit tetranitrophenylmethylnitramine en p-nitroaniline verkregen en, daarmede gemengd, een smeltpuntsverlaging geeft.

Nitreert men nu het 2. 4. 6. 2' tetranitro — of het 2. 4. 6. 4' tetranitro — 5 methylnitraminodiphenylamine weder met reëel salpe-

terzuur 24 uur in de koude, dan krijgt men in beide gevallen het product met smeltpunt: 224°—225° gec., waarmede bovenstaande formule is bewezen.

Opmerkelijk is, dat het nitreeren met salpeterzuur S. G. 1,49 en 1,52 telkens slechts een nitrogroep doet intreden, bij picrylaniline treedt onder dezelfde omstandigheden steeds een nitrogroep meer in, hetgeen ongetwijfeld aan het sterke negatieve karakter der substituenten der andere phenylgroep toegeschreven moet worden.

Aangaande de inwerking van p-nitroaniline op tetranitrophenylmethylnitramine zij meegedeeld, dat men deze het best bewerkstelligt, door de warme verzadigde benzolische oplossing van het p-nitroaniline te brengen in de kokende verzadigde benzolische oplossing van het nitramine en daarna het geheel eenige uren te koken. Bij bekoeling scheidt zich eerst een bruin gekleurd product af, dat na omkristallisatie uit toluol bij 235° gec. smelt [1]) en een stikstofgehalte bezit van 24,39 % (gemiddelde van 24,31 % en 24,47 %); men filtreert dit dan af en koelt de oplossing verder af; daarbij krijgt men het 2. 4. 6. 4' tetranitro 5 methylnitramino diphenylamine, dat men ter zuivering eerst opkookt met alcohol om eventueel onveranderd p-nitroaniline te verwijderen en daarna omkristalliseert uit ijsazijn. Smeltpunt eveneens 200° (na 150° 10° per minuut); het product is veel meer donkergeel (in compacte kristallen oranje) gekleurd en gedraagt zich bij omkristallisatie uit ijsazijn anders dan het uit anilidotrinitrophenylmethylnitramine en salpeterzuur S. G. 1,49 verkregene, dat ook bij 200° onder ontleding smelt. Een mengsel der beide producten smelt bij ongeveer 190°.

Analyse: I 0,1548 gram stof gaf 32,4 cc. N. bij 22° en 759 mM.
II 0,1448 gram stof gaf 28,3 cc. N. bij 11° en 766 mM.
I. N. = 23,02 %; II. N. = 23,37 %.
Berekend: N. = 23,18 %.

Het is derhalve niet gelukt de plaats der tweede, nieuw in-

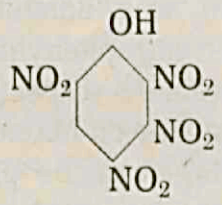
---

[1]) Dit product kan niet worden omgekristalliseerd uit ijsazijn; daarbij heeft ontleding plaats, terwijl de reuk van nitrobenzol optreedt.

getreden nitrogroep te bepalen, doch het is zeer waarschijnlijk, dat deze op de plaats 2′ staat, daar de nitrogroep op plaats 3' zeer beweeglijk [1]) is (vgl. de inwerking van dimethylamine) en bij hoogere temperatuur reeds spoedig afsplitsing van salpeterigzuur optreedt.

De meest waarschijnlijke formule van het uit 2. 4. 6. 3' tetranitrodiphenylamine met salpeterzwavelzuur verkregen product is dus 2. 4. 6. 2'. 3'. 4' hexanitrodiphenylamine; de plaats van de nitrogroep op plaats 4' is bewezen, die der nitrogroep op plaats 2' wel zeer waarschijnlijk, doch niet bewezen.

XIX. 2. 3. 4. 6. TETRANITROPHENOL.



Het tetranitrophenol bereidden wij volgens BLANKSMA [2]) uit m- nitrophenol en salpeterzwavelzuur. Reëel salpeterzuur te gebruiken is niet noodzakelijk; ook met salpeterzuur S. G. 1,49 verloopt de reactie op de door BLANKSMA aangegeven wijze, doch doet men het best dan niet meer dan 5 gram m-nitrophenol tegelijk te verwerken.

Het product wordt omgekristalliseerd uit droge chloroform.

Smeltpunt: 140° gec.

---

[1]) Vgl. VAN ROMBURGH en Mej. WENSINK, Verslagen Kon. Akad. van Wetenschappen te Amsterdam, **23**, 966 (1914) over het verschil in beweeglijkheid der nitrogroep op plaats 3 in 2. 3. 4. — en 3. 4. 6. trinitrodimethylaniline.

[2]) BLANKSMA, Recueil **21**, 254 (1902).

HOOFDSTUK III.

OVER DE BEWEEGLIJKHEID DER METHYLNITRAMINOGROEP IN DERIVATEN VAN TETRANITROPHENYLMETHYLNITRAMINE EN IN TRINITRODIMETHYLDINITRAMINOBENZOL.

Nadat reeds vroeger [1]) was aangetoond, dat ammoniak en aniline gemakkelijk op s. trinitrophenylmethylnitramine inwerkten onder vorming van picramide respectievelijk picrylaniline, bewezen in 1907 VAN ROMBURGH en MAURENBRECHER [2]), dat ook met andere aminen een analoge reactie plaats had onder vorming van gesubstitueerde picramiden en dat deze reactie bestond uit een afsplitsing der methylnitraminogroep als methylnitramine. Met p-toluidine verliep de reactie zelfs dermate gemakkelijk dat zij een uitstekende bereidingswijze voor het methylnitramine gaf.

Tracht men echter de methylnitraminogroep in s. trinitrophenylmethylnitramine te vervangen door inwerking van m-nitroaniline, dan ziet men, dat zelfs door langdurig samensmelten met een overmaat m-nitroaniline niet de minste inwerking plaats heeft, hetgeen des te wonderlijker is, omdat zoowel bij inwerking op keteenen [3]) als op phenylisocyanaat [4]) slechts een klein verschil in reactiviteit tusschen aniline en m-nitroaniline werd geconstateerd. Wij hebben daarom de vervangbaarheid der methylnitraminogroep nagegaan in 2. 4. 6. trinitromethylnitraminophenol,

---

[1]) MERTENS, Dissertatie. Leiden 1877.

[2]) VAN ROMBURGH, Recueil **2**, 109. (1883); VAN ROMBURGH en MAURENBRECHER, Verslagen Kon. Akad. van Wet. Afd. Wis- en Natuurkunde **15**, 731 (1907).

[3]) STAUDINGER, Die Ketene. Stuttgart 1912, 55.

[4]) LELLMANN, B. B. **17**, 2719 (1884).

2. 4. 6. trinitro 3 anilido-, 2. 4. 6. trinitro 3 amino-, 2. 4. 6. trinitro 3 dimethylamino-phenylmethylnitramine en 2. 4. 6. trinitrodimethyldinitraminobenzol, dus in die verbindingen, welke men zich van s.trinitrophenylmethylnitramine afgeleid kan denken door substitutie van een ten opzichte der methylnitraminogroep meta geplaatst waterstofatoom door de hydroxyl, anilido, amino, dimethylaminogroep resp. methylnitraminogroep, van welke de vier eerstgenoemde verbindingen zich door inwerking van het correspondeerende agens op tetranitrophenylmethylnitramine gemakkelijk laten bereiden [1]). Dat een substituent op de metaplaats een aanzienlijken invloed op de vervangbaarheid der methylnitraminogroep kan hebben, blijkt reeds uit de mededeeling van VAN ROMBURGH en SCHEPERS [2]), dat de inwerking van aethylamine op 2. 4. 6. trinitromethylnitraminophenol bij lage temperatuur (60°) niet plaats heeft en bij hoogere temperatuur (80°—140°) tot verharsing voert, terwijl, wanneer zich op de metaplaats de aethylaminogroep bevindt, de methylnitraminogroep door dit agens gemakkelijk wordt vervangen [3]).

2. 4. 6. TRINITROMETHYLNITRAMINOPHENOL.

Inwerking van ammoniak.

Lost men trinitromethylnitraminophenol op in verzadigde, waterige ammoniak, dan wordt de methylnitraminogroep niet gesubstitueerd. Immers, het uit die oplossing na langdurig staan met zoutzuur verkregen neerslag lost zeer gemakkelijk in kouden alcohol op; bovendien wijst het feit, dat de oplossing helder blijft, er reeds op, dat geen inwerking heeft plaats gehad, daar anders het ammoniumzout van trinitroamidophenol gevormd had moeten zijn, dat in ammoniak slechts zeer weinig oplosbaar is.

Wel krijgt men inwerking, wanneer men de massa in een

---

[1]) VAN ROMBURGH, Recueil 8, 272 (1889); VAN ROMBURGH en SCHEPERS. Verslagen Kon. Acad. van Wet. Afd. Wis- en Natuurkunde 22, 293 (1913); SCHEPERS, Dissertatie Utrecht 1913.

[2]) VAN ROMBURGH en SCHEPERS l. c. pag. 300; SCHEPERS l. c.

[3]) VAN ROMBURGH en SCHEPERS i. c. pag. 297; SCHEPERS l. c.

gesloten buis verhit. Wij verhitten aldus 5 gram trinitromethylnitraminophenol met 25 cc 20 % ammoniak gedurende 8 uur op ± 100°; de buis was na afloop gevuld met kristallen welke bij 248° gec. ontleedden, juist zooals het ammoniumzout van trinitroamidophenol, terwijl dit product door behandeling met zoutzuur trinitroamidophenol met smpt 181° gec., gaf. Onder deze omstandigheden is dus de methylnitraminogroep wel gesubstitueerd. Aniline werkt op het phenol echter niet in. Bij kortstondige inwerking van aniline, hetzij in alcoholische oplossing hetzij als zoodanig bij 100°, verkrijgt men geen inwerking, terwijl bij langdurige inwerking de massa verharst. De aanwezigheid der OH-groep op de metaplaats t.o. der methylnitraminogroep heeft de vervangbaarheid van deze laatste dus wel verminderd.

2. 4. 6. Trinitroanilidophenylmethylnitramine.

Inwerking van ammoniak.

Laat men 10 gram trinitroanilidophenylmethylnitramine, gesuspendeerd in 80 cc. verzadigde ammoniakoplossing, gedurende 10 dagen staan, dan verkrijgt men na aanzuren een product, dat slechts gedeeltelijk in kokende aceton oplost, terwijl het uitgangsproduct daarin zeer goed oplosbaar is. Uit deze oplossing praecipiteert men met alcohol het uitgangsproduct onveranderd; het in aceton oplosbare residu, wegende ongeveer 1 gram, smelt onder ontleding bij 295° gec., na omkristallisatie uit ijsazijn bij 301° gec., en gaf bij analyse een stikstofgehalte, overeenkomende met dat van 2. 4. 6. trinitrometaphenyleendiamine.

142,2 mGr. stof gaven 35,30 cc. stikstof bij 18° en 768 mM.

Gevonden N = 28,85 %.

Berekend voor trinitrometaphenyleendiamine: N = 28,82 %.

Zoowel de anilido-, als de methylnitraminogroep worden dus gesubstitueerd; men heeft hier derhalve hetzelfde verschijnsel, als door Van Romburgh en Mej. Wensink [1]) is geconstateerd bij

---

[1]) Van Romburgh en Mej. Wensink, Verslagen Kon. Akad. van Wetenschappen Amsterdam **23**, 966 (1914).

inwerking van ammoniak en methylamine op 2. 3. 4. trinitrodimethylaniline, waarbij niet alleen de beweeglijke nitrogroep op plaats 3 door de alkylaminogroep werd vervangen, doch ook de dimethylaminogroep. Daar bij inwerking van ammoniak op trinitrodimethylaminophenylmethylnitramine de omzetting geheel in denzelfden geest na 8 dagen volkomen is verloopen, terwijl bij een kortere inwerking ook hier een deel van het uitgangsproduct onveranderd wordt teruggewonnen, vermoed ik, dat beide groepen tegelijkertijd worden gesubstitueerd. Vergelijkt men echter den gang der reactie bij het amino- en het dimethylaminoderivaat, dan ligt het vermoeden voor de hand, dat een dergelijke groep des te gemakkelijker kan worden vervangen, naar mate haar basisch karakter grooter is. In dit verband wijs ik op de inwerking van ammoniak op dipicrylamine, waarbij alleen zoutvorming optreedt en op de inwerking van dimethylamine op 2. 4. 6. 2'. 4' pentanitro 3' dimethylaminodiphenylamine, waarbij een splitsing niet kon worden aangetoond.

Inwerking van aniline.

Reeds VAN ROMBURGH en SCHEPERS [1]) wezen er op, dat men, uitgaande van tetranitrophenylmethylnitramine en aniline, alleen substitutie van de nitrogroep krijgt, terwijl met sterkere aminen en langdurige inwerking ook de methylnitraminogroep wordt vervangen. Gaat men echter uit van het tusschenproduct, en kookt men dit in benzolische oplossing gedurende langen tijd met een groote overmaat aniline, dan wordt ook de methylnitraminogroep gesubstitueerd en wordt het 2. 4. 6. trinitrodianilidobenzol gevormd. Wij kookten daartoe [2]) 20 gram trinitroanilidophenylmethylnitramine met 80 gram aniline en 80 cc. benzol

---

[1]) VAN ROMBURGH en SCHEPERS l.c. 298; SCHEPERS l.c. 55.

[2]) Met nadruk wijzen wij er op, dat de door ons gegeven methoden niet beschouwd moeten worden als de beste om de nieuwe gevormde stof te verkrijgen; het was ons er alleen om te doen om te zien of de reactie al dan niet mogelijk was. In dit geval is alleen zeker, dat men een grootere overmaat aniline moet nemen; met 40 gram aniline in 80 cc. benzol gedurende 6 uur kokend, krijgt men een veel kleinere opbrengst.

gedurende 20 uur; bij bekoeling kristalliseerde niets uit; wel ontstond na toevoeging van alcohol een praecipitaat, dat bij 207° smolt en waaruit men na 2-maal omkristalliseeren uit ijsazijn het 2. 4. 6. trinitrodianilidobenzol verkreeg in den vorm van korte, roode naaldjes, die bij 217° gec. onder ontleding smolten.

Analyse: 164,8 mgr. stof gaven 24,90 cc. N. bij 18° en 772 mM.

Gevonden N = 17,65 %

Berekend voor trinitrodianilidobenzol: 17,73 %.

Met metanitroaniline wordt de methylnitraminogroep hier niet vervangen; smelt men 10 gram trinitroanilidophenylmethylnitramine gedurende 14 uur bij 120° met 20 gram m-nitroaniline, dan krijgt men het uitgangsproduct onveranderd terug.

2. 4. 6. Trinitroaminophenylmethylnitramine.

Inwerking van ammoniak.

Door van Romburgh en Schepers [1]) is aangetoond, dat men door langdurige inwerking van een sterke ammoniakoplossing op tetranitrophenylmethylnitramine het 2. 4. 6. trinitrometaphenyleendiamine verkrijgt; daar reeds spoedig bij inwerking van ammoniak de nitrogroep op plaats 3 wordt gesubstitueerd, neemt deze reactie haar weg over het trinitroaminophenylmethylnitramine.

Inwerking van aniline.

Deze inwerking verloopt zeer gemakkelijk; kookt men gedurende 6 uur een mengsel van 5 gram trinitroaminophenylmethylnitramine met 10 gram aniline en 20 cc benzol, dan ontstaat het reeds door Blanksma [2]) uit 1. 3. 2. 4. 6. methoxyanilidotrinitrobenzol en ammoniak verkregen 1. 3. 2. 4. 6. amidoanilidotrinitrobenzol. Men destilleert daartoe na afloop der reactie de benzol af; door praecipitatie met alcohol krijgt men dan een neerslag, dat men ter zuivering eerst opkookt met alcohol en daarna om-

---

[1]) Van Romburgh en Schepers, l. c. 297.

[2]) Blanksma, Recueil **21**, 231 (1902).

kristalliseert door oplossen in aceton en neerslaan met alcohol. Men krijgt het product dan in roode naaldjes met een smeltpunt van 191° gec. [1]).

Analyse: 185,1 mGr. stof gaven 33.3 cc N. bij 18° en 761 mM.
Gevonden N = 21,89 %
Berekend voor amidoanilidotrinitrobenzol: N = 22,09 %.

De aangegeven structuur kon nader geïdentificeerd worden als identiek met die van het product verkregen door inwerking van aniline op tetranitroaniline. Men lost daartoe 10 gram aniline op in 50 cc droge benzol en voegt bij kleine hoeveelheden 10 gram tetranitroaniline toe; na 20 minuten koken filtreert men het product af en zuivert dit op de boven aangegeven wijze.
Beide producten gaven samen geen smeltpuntsverlaging.

Inwerking van m-nitroaniline.

Smelt men 10 gram trinitroaminophenylmethylnitramine gedurende 14 uur met 15 gram m-nitroaniline bij 110°—120°, en trekt het reactieproduct daarna ter verwijdering van onveranderd m-nitroaniline met kokenden alcohol uit, dan houdt men een residu over, waaruit door omkristallisatie uit ijsazijn het bij 272° gec. onder ontleding smeltend 2. 4. 6. 3' tetranitro 3 aminodiphenylamine werd verkregen.

Analyse: 138,6 mg. stof gaven 27,0 cc. N. bij 17° en 774 mM.
Gevonden N = 22,93 %.
Berekend voor 2.4.6.3' tetranitro 3 aminodiphenylamine N = 23,09 %.

Met 2. 4. 6. 3' tetranitro 3 aminodiphenylamine, verkregen door 10 gram tetranitroaniline en 10 gram m-nitroaniline en 50 cM^3. benzol gedurende 6 uur te koken, gaf het product geen smeltpuntsverlaging; de reactie, die dus heeft plaats gehad, is de vervanging der methylnitraminogroep geweest.
Met paranitroaniline kon de methylnitraminogroep niet vervangen worden.

---

[1]) BLANKSMA, l. c. geeft 186° niet gec. op.

2. 4. 6. TRINITRODIMETHYLAMINOPHENYLMETHYLNITRAMINE.

Inwerking van ammoniak.

Laat men een suspensie van 10 gram 2. 4. 6. trinitrodimethylaminophenylmethylnitramine in 100 cc. sterke ammoniak (s.g. 0,90) 8 dagen staan, dan is een product gevormd, dat geheel onoplosbaar is in aceton, bij 290° gec. ontleedt (na omkristallisatie uit ijsazijn bij 296° gec.) en bij analyse het stikstofgehalte blijkt te bezitten van 2. 4. 6. trinitrometaphenyleendiamine.

117.9 mGr. stof gaven 28,80 cc. N. bij 15° en 771 mM.

Gevonden N = 28,90 %.

Berekend voor tinitrometaphenyleendiamine: 28,82 %.

Onderbreekt men de inwerking van de ammoniak eerder, dan krijgt men, behalve wat trinitrometaphenyleendiamine, alleen onveranderd uitgangsproduct terug; het schijnt dus, dat zoowel de dimethylaminogroep als de methylnitraminogroep tegelijkertijd worden gesubstitueerd (zie blz. 65).

Inwerking van aniline.

Ook de inwerking van aniline voert merkwaardigerwijze tot hetzelfde resultaat als die van ammoniak: ook hier worden zoowel de dimethylaminogroep als de methylnitraminogroep vervangen. Men bereikt dit, door 10 gram trinitrodimethylaminophenylmethylnitramine met 40 gram aniline en 40 cc. alcohol gedurende 22 uur te koken; door praecipitatie met alcohol verkrijgt men dan een product dat na omkristallisatie uit ijsazijn bij 217° gec. smelt en met dianilidotrinitrobenzol, verkregen door inwerking van aniline op trinitroanilidophenylmethylnitramine geen smeltpuntsverlaging gaf.

Analyse: 127,5 mGr. gaven 19,40 cc. N. bij 15° C. en 767 mM.

Gevonden N = 17,90 %.

Berekend voor dianilidotrinitrobenzol: 17,73 %.

Door kortere inwerking van aniline kon ook hier geen tusschenproduct, waarbij nog maar een der beide groepen was gesubstitueerd, verkregen worden, beide groepen schijnen ook hier gelijktijdig te worden vervangen.

Met metanitroaniline kon geen inwerking verkregen worden; zelfs na 24 uur smelten van 10 gram trinitrodimethylamidophenylmethylnitramine met 60 gram m-nitro-aniline bij ongeveer 120° verkreeg ik het uitgangsproduct onveranderd terug, zij het dan ook donker gekleurd door de langdurige verhitting op hooge temperatuur.

2. 4. 6. Trinitrodimethyldinitraminobenzol.

Volgens een mondelinge mededeeling van Prof. van Romburgh, kan men in 2. 4. 6. trinitrodimethyldinitraminobenzol beide methylnitraminogroepen door middel van p-toluïdine gemakkelijk substitueeren onder vorming van trinitrodi-p-toluïdobenzol en methylnitramine; voôr dit laatste lichaam geeft deze omzetting tevens een goede bereidingswijze.

Ook met aniline verkrijgt men hetzelfde resultaat; kookt men 5 Gram trinitrodimethyldinitraminobenzol gedurende 8 uur met 15 Gram aniline en 15 cc benzol, dan ontstaat het reeds meermalen beschreven 2. 4. 6. trinitrodianilidobenzol in roode naaldjes met smeltpunt: 216°—217° gec. Met m-nitroaniline kon geen der methylnitraminogroepen echter vervangen worden.

Bijzonder eigenaardig verloopt bij dit lichaam de inwerking van ammoniak, waarbij wij aanvankelijk de vorming van trinitrometaphenyleendiamine verwachtten, welk lichaam tot nog toe onder de reactieproducten geen enkele maal kon worden aangetoond. Wij verkregen hier met methylalcoholische ammoniak een witte, fraai gekristalliseerde verbinding met een smeltpunt van 195°—196° gec. (na 150° 10° per minuut) met een stikstofgehalte van 21,51 % (gem. van 21,48 % en 21,54 %), benevens een donkerbruin gekleurde stof met een smeltpunt boven 300°, welke echter niet uit trinitrometaphenyleendiamine bestaat, daar zij een stikstofgehalte van 31,87 % bezit (gem. van 31,93 en 31,81 %; deze waarden gelden voor het niet omgekristalliseerde produkt).

Met aethylalcoholische ammoniak verkrijgt men, op dezelfde wijze werkend als met methylalcoholische ammoniak, (inwerking in de koude van de verzadigde alcoholische oplossing, waarbij het dinitramine eerst oplost,) een zeer lichtgeel gekleurd product met smelpunt 144° gec. en een stikstofgehalte van 23,35 %

(gem. van 23,27 % en 23,44 %), benevens het bovengenoemde boven 300° smeltende, donkerbruin gekleurde product, dat ook, en wel in grootere hoeveelheden, ontstaat bij de inwerking van waterige ammoniak, benevens een nog niet nader onderzochte, in alcohol oplosbare stof. Over de bij 144° gec. en 195°—196° gec. smeltende producten kan ik verder nog niets meedeelen, daar de elementairanalyse met koperoxyde geen bevredigende resultaten heeft gegeven; deze zal met loodchromaat worden herhaald.

Van het boven 300° smeltende product, dat alleen uit methylsalicylaat kan worden omgekristalliseerd, vermoedde ik, in verband met het stikstofgehalte, aanvankelijk, dat het uit 2. 4. 6. trinitrodimethyldihydrazinobenzol $C_6H(NO_2)_3\left(N\langle\begin{matrix}CH_3\\NH_2\end{matrix}\right)_2$ bestond, welke stof een stikstofgehalte van 32,56 % zou bezitten. Deze zou echter bij verwarming met verdunde alkali styphinezuur moeten geven; men krijgt dan echter een product, dat gemakkelijk in koud water oplost en hoogst explosief is; bij de smeltpuntsbepaling met eenige milligrammen stof detoneerde deze tusschen 160° en 170°, waardoor het kolfje met zwavelzuur uit elkaar geslagen werd.

Over de inwerking van ammoniak kan ik derhalve thans nog geen nadere mededeelingen doen; ik hoop later op dit onderwerp uitvoeriger terug te komen.

Uit het resultaat, verkregen met de hydroxyl-, anilido-, methylnitramino- en aminogroep op de meta plaats ten opzichte der methylnitraminogroep zou men moeten concludeeren, dat een negatieve groep de vervangbaarheid der methylnitraminogroep belemmert, terwijl een positieve groep de beweeglijkheid daarvan vergroot. Daarmede is echter niet in overeenstemming, dat in trinitrodimethylaminophenylmethylnitramine de methylnitraminogroep niet door m-nitroaniline te vervangen is. Juist den tegenovergestelden invloed vindt men bij de tetranitrolichamen; in deze is de nitrogroep op plaats 3 des te beweeglijker naarmate de substituent op plaats 1 een sterker negatief karakter heeft (vgl. tetranitroaniline en tetranitrophenylmethylnitramine).

Tevens vestigen wij er de aandacht op, dat de vervangbaar-

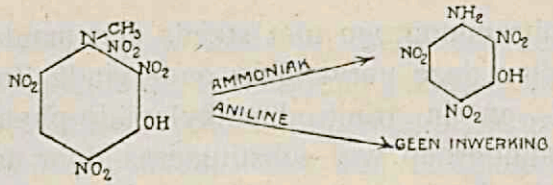
heid der methylnitraminogroep niet steeds een maatstaf is voor den tegenstand, dien deze vervanging ondervindt. Zoo kan men in trinitroanilido- en in trinitrodimethylamido-phenylmethylnitramine de nitraminogroep wel substitueeren door ammoniak en aniline, doch niet door m-nitroaniline; echter gaat de reactie met ammoniak bij het eerstgenoemde product veel langzamer dan bij het tweede. Immers, bij het anilidoderivaat is door sterke ammoniak na 10 dagen slechts 10 % van het uitgangsproduct omgezet; het tweede na 8 dagen reeds geheel.

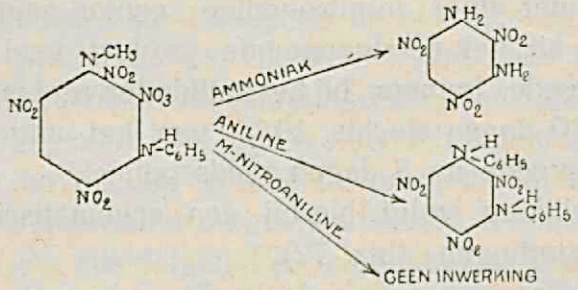
Ter verduidelijking volgt hierbij een schematisch overzicht der gedane omzettingen: (blz. 72).

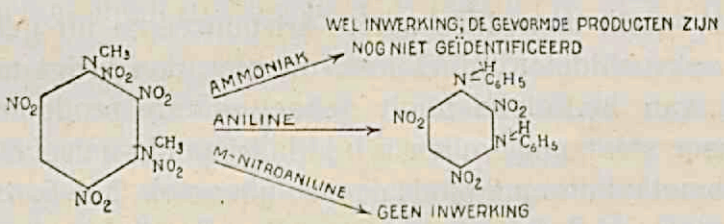
Bij het zuiveren van zeer vele in dit onderzoek beschreven stoffen, dient men deze om te kristalliseeren uit geheel watervrije oplosmiddelen; doet men dit niet, dan krijgt men ten gevolge van hydrolyse nooit geheel zuivere producten, hetgeen wel zeer sterk opgevallen is bij trinitroamido-anisol en -phenetol, trinitromethylnitramino-anisol en -phenetol, 2. 4. 6. trinitrodianilidobenzol en 2. 4. 6. 3' tetranitro 3 aminodiphenylamine.

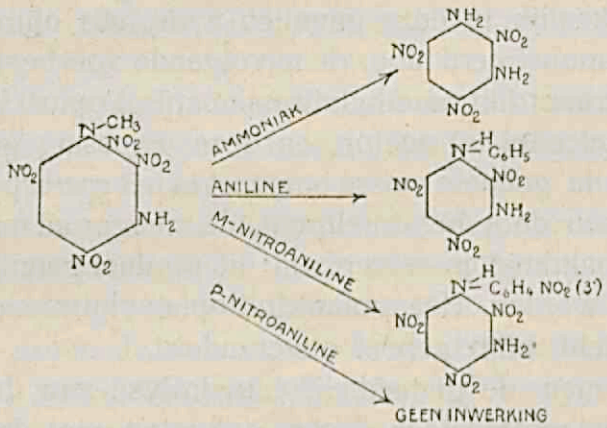
Hoe gemakkelijk in deze gevallen hydrolyse optreedt, moge worden gedemonstreerd door de navolgende voorbeelden. Wanneer men 5 Gram trinitromethylnitraminoanisol oplost in kokenden 65 % methylalcohol of aceton, en deze oplossing gedurende 8 uur kookt is de geheele massa omgezet in het correspondeerende phenol, hetgeen door het smeltpunt, de mengproef en de gemakkelijke oplosbaarheid in water van dit product gemakkelijk aangetoond kon worden. Het aminotrinitrophenylnitramine, op deze wijze behandeld, blijft geheel onveranderd.

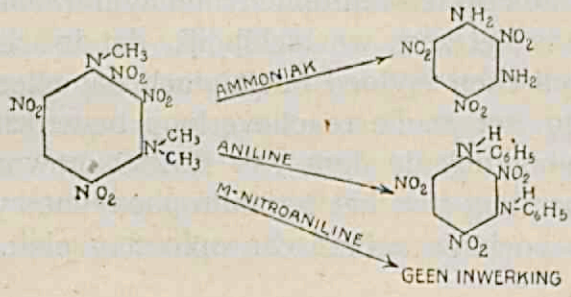
Vergelijkt men de gemakkelijke hydrolyse van deze aethers in aceton- of methylalcoholische oplossing met de inwerking van vochtige aceton op tetranitrophenylmethylnitramine en tetranitroaniline, dan is het zeer waarschijnlijk, dat de aceton daarbij zelve geen katalytischen invloed heeft, doch dat alleen zijn oplossende werking het snelle reactieverloop bewerkstelligt, een opvatting, waarvoor ook de door VAN ROMBURGH waargenomen gemakkelijke omzetting van het tetranitrophenylmethylnitramine in het phenol in vochtige aetherische oplossing pleit.


AMMONIAK
ANILINE
GEEN INWERKING


AMMONIAK
ANILINE
M-NITROANILINE
GEEN INWERKING


WEL INWERKING; DE GEVORMDE PRODUCTEN ZIJN NOG NIET GEÏDENTIFICEERD
AMMONIAK
ANILINE
M-NITROANILINE
GEEN INWERKING


AMMONIAK
ANILINE
M-NITROANILINE
P-NITROANILINE
GEEN INWERKING


AMMONIAK
ANILINE
M-NITROANILINE
GEEN INWERKING

HOOFDSTUK IV.

STABILITEIT.

Even uitgebreid als de literatuur is over de stabiliteit van nitroglycerine, schietkatoen en rookzwak buskruit, zoo beperkt is zij wat betreft de militaire brisante nitro-explosiva en de springstoffen voor industrieel gebruik. Voor de laatste zijn na een voorafgegane beproeving op initiatief van WILL en LENZE door het 8e internationale congres voor toegepaste scheikunde [1]) de stabiliteits-eischen vastgesteld, welke eischen door de Duitsche spoorwegen voor de nitro-explosiva eveneens zijn aangenomen [2]).

Dat men zich tot betrekkelijk korten tijd in dit opzicht minder om de brisante nitro-explosiva bekommerde, ligt in den aard der zaak, daar de als zoodanig gebruikte nitrolichamen, picrinezuur en trinitrotoluol uiterst betrouwbaar zijn. Voor het trinitrotoluol heeft VEROLA [3]) zelfs kunnen aantoonen, dat een verhitting op 130° gedurende 100 uur niet de minste verandering teweegbracht; het stolpunt van 80,7° C. was onveranderd gebleven. Voor picrinezuur staat een dergelijk gegeven mij niet ten dienste; alleen zij meegedeeld, dat in Nederland aan het picrinezuur de eisch gesteld werd (evenals aan trinitrotoluol), dat na een drieurige verwarming van 10 Gram op 95° niet de geringste hoeveelheid stikstofoxyden mocht kunnen worden aangetoond. Deze proef houdt het picrinezuur gemakkelijk uit; men kan het zelfs

---

[1]) Zeitschr. f. d. Ges. Schiesz- und Sprengstoffwesen 7, 435 (1912); 8, 345, 370 (1913).

[2]) ESCALES, IV, Ammonsalpetersprengstoffe, Leipzig 1909, 120.

[3]) VEROLA, Zeitschr. f. d. Ges. Schiesz- und Sprengstoffwesen 7, 211 (1912); ESCALES, VI, 297.

eenige weken achter elkaar gedurende 8 uur per dag op 95° verwarmen, zonder dat ook eenige nitreuze dampen aan te toonen zijn.

Echter is de quaestie der stabiliteit der brisante nitro-explosiva in een nieuw stadium getreden met het gebruik van die nitroproducten, welke een of meer nitrogroepen òf als methylnitraminogroep òf als beweeglijke nitrogroep bevatten. Bij de eerste groep, de nitraminen, hebben zich nog geen bezwaren voorgedaan; het tot nog toe vrijwel uitsluitend gebruikte trinitrophenylmethylnitramine is, mits behoorlijk gezuiverd, zeer stabiel. Geheel anders staat het echter in dit opzicht met het tetranitrophenylmethylnitramine en tetranitroaniline, welke weliswaar als zeer stabiel worden aanbevolen [1]) doch ook in geheel zuiveren toestand reeds spoedig beginnen te ontleden [2]). Des te merkwaardiger is dit, wanneer men bedenkt, dat tetranitroaniline bij 70° C. stabieler is dan nitroglycerine, terwijl bij gewone temperatuur de verhouding juist omgekeerd is. Het eerste, door SOBRERO in 1848 gemaakte monster nitroglycerine van 200 Gram wordt nog steeds in de Dynamietfabriek van NOBEL te Avigliana bewaard; het stikstofgehalte hiervan is nog niet in het minst veranderd, terwijl ook nog niet het geringste spoor zuur gevormd is [3]). Tegen de in verschillende landen voor nitroglycerine voorgeschreven stabiliteitsproef [4]) bij 71° is tetranitroaniline wel bestand; bij gewone temperatuur is echter ontleding na negen weken reeds duidelijk aan te toonen.

Bij het onderzoek naar de stabiliteit der brisante nitro-explosiva hebben wij niet nagegaan of deze springstoffen aan de algemeene stabiliteitseischen voor veiligheidsspringstoffen voldoen, daar deze voor technische producten gelden, voor welke

[1]) FLÜRSCHEIM, Zeitschr. f. das Ges. Schiesz- und Sprengstoffwesen 8, 185 (1913).

[2]) De mededeeling van CLAESSEN, Ned. Octrooiaanvrage No. 5240, dat 2. 3. 5. 6. tetranitroanisol aanzienlijk bestendiger is dan trinitrophenylmethylnitramine kan dan ook niet juist zijn. Deze conclusie is trouwens alleen gebaseerd op het hooge ontvlammingspunt van 300° C.

[3]) ESCALES, III, Nitroglycerin und Dynamit, Leipzig 1908, 3.

[4]) KAST, Spreng- und Zündmittel (1909), 952.

de proef volgens ABEL, waarbij de eerste ontwikkeling van nitreuze dampen wordt nagegaan, te gevoelig is [1]). Deze proef wordt genomen door 2 monsters, ieder van 10 Gram der springstof, gedurende 48 uur op 75° te verwarmen in weegfleschjes van bepaalde afmetingen; na afloop mag de springstof niet in het minst ontleed zijn, terwijl ook het uiterlijk en de reuk niet veranderd mogen zijn [2]). Bij nitrolichamen heeft men daarbij bovendien nog bepaald, dat, mochten wel veranderingen zijn vastgesteld, de gevoeligheid der springstof dan nader moest worden nagegaan [3]).

Daar bij ons onderzoek alleen chemisch zuivere lichamen werden gebruikt, hebben wij door middel van een met glycerineoplossing bevochtigd joodzinkstijfselpapiertje volgens ABEL nagegaan, wanneer kleuring optrad; de aldus aangetoonde stikstofoxyden moesten wegens de zuiverheid der gebruikte producten van de springstof zelve afkomstig zijn en konden daarom een goed denkbeeld geven van de stabiliteit.

Bij onze stabiliteitsproeven hebben wij in de eerste plaats onderzocht of de desbetreffende springstof voldeed aan den in Nederland aan picrinezuur en trotyl gestelden eisch, dat na een drie-urige verwarming van 10 Gram op 95° C., niet de minste ontleding moest kunnen worden aangetoond. Wanneer deze proef in bevestigenden zin uitviel, werd de verwarming voortgezet, en wel gedurende 8 uur per dag. Was na 30 dagen de stof nog onveranderd dan werd de proef gestaakt, omdat een langere voortzetting toch geen zin had; de termijn van 30 dagen is in dezen overigens geheel willekeurig gekozen. Voldeed de springstof niet aan dezen eisch, dan werd de stabiliteit bij lagere temperaturen nader gecontroleerd.

Bij de stabiliteitsproeven bij 32°, 50° en 95° werden 10 Gram springstof in de voor de stabiliteitsproeven voor rookzwak buskruit en schietkatoen gebruikelijke fleschjes verwarmd. Deze

[1]) LENZE, Zeitschr. f. das Ges. Schiesz- und Sprengstoffwesen 4, 303 (1909).

[2]) Zeitschr. f. das Ges. Schiesz- und Sprengstoffwesen 8, 370 (1913).

[3]) ESCALES IV, 120.

fleschjes, met een inhoud van 29.3 ± 3c.M.^{3} en een hoogte, tot de stop gemeten, van 46,1 ± 2 m.M., moeten voldoen aan de z.g. „aetherproef", welke hierin bestaat, dat men een fleschje met 10 c.M.^{3} aether vult en daarna 24 uur bij kamertemperatuur laat staan. De gewichtsvermindering mag dan ten hoogste 100 m.Gr. bedragen.

Bij de proeven bij andere temperaturen werden 10 Gram springstof gebracht in een buis van ± 16 c.M. lengte en ± 17 m.M. diameter met een slijpstuk van ± 2 c.M.: deze buizen voldeden ook aan de „aetherproef." De buizen werden dan in een waterbad van constante temperatuur geplaatst, hetgeen met de weegfleschjes niet kan geschieden.

Wat het gebruikte joodzinkstijfselpapier betreft, dit werd op de volgende manier gemaakt:

4 Gram stijfsel, 20 Gram zinkchloride en 100 c.M.^{3} water worden gedurende 2 uur gekookt: daarna voegt men 2 Gram zinkjodide en 1 Liter water toe en filtreert af. In deze oplossing drenkt men reepen filtreerpapier N^0 590 der Firma Schleicher en Schüll gedurende 1 minuut, droogt deze dan in het donker en bewaart ze in hermetisch afgesloten bussen. Bij het gebruik wordt het aldus gepraepareerde papier aan den onderkant met een druppel eener 10 % glycerineoplossing bevochtigd. Ik deel de methoden, waarop het joodzinkstijfselpapier is bereid, mede, omdat daaraan nogal waarde wordt gehecht [1]) en het voor de reproduceerbaarheid der proeven van belang is.

Hieronder volgen nu de resultaten, welke met de verschillende springstoffen verkregen zijn; de in de literatuur aanwezige gegevens zijn daarbij tevens opgenomen. Bovendien is telkens vermeld op welke wijze de onderzochte stof werd gezuiverd, terwijl iedere proef met 10 Gram stof is gedaan.

1. *Trinitrophenylmethylnitramine (tetryl).*

Bereiding en zuivering volgens de op blz. 23 aangegeven methode.

[1]) Vgl. Zeitschr. f. d. Ges. Schiesz- und Sprengstoffwesen 9, 293 (1914), alwaar de bereiding van het in Engeland gebruikte papier nauwkeurig is beschreven.

Stolpunt 128,7° gec.; smeltpunt 130° gec.

Daar deze springstof een der standaardspringstoffen is, welke bij de stabiliteitsproef der Duitsche Spoorwegen steeds mede moet worden beproefd, voldoet zij natuurlijk ruim aan dien eisch.

Bij onze proeven is gebleken, dat eenigszins donkergeel gekleurd tetryl niet aan den Hollandschen eisch voldoet. Beproeft men echter het op de boven aangegeven wijze bereide product, dan is dit wel het geval; wij hebben 4 fleschjes, ieder met 10 Gram tetryl, gedurende 185 dagen [1]) en gedurende 8 uur per dag op 95° verwarmd, zonder dat ook maar het geringste spoor stikstofoxyde kon worden aangetoond. Na afloop der proef was het product donkergeel gekleurd; gelijk steeds het geval is met meer of minder donkergeel gekleurd tetryl, kan deze kleur alleen verwijderd worden door de stof bij ± 70° op te lossen in sterk salpeterzuur. Giet men deze oplossing dan in water uit, dan krijgt men wederom een slechts zeer licht gekleurd product.

2. *Tetranitroaniline.*

Het ruwe product was tweemaal uit absoluten ijsazijn omgekristalliseerd en daarna in vacuo boven kali gedroogd.

Smeltpunt: 217° gec. (na 190° 5° p. minuut).

Volgens FLÜRSCHEIM [2]) kan men gemakkelijk een product bereiden, dat bij 71° na 60 minuten het reageerpapier niet kleurt, terwijl volgens het onderzoek van denzelfden schrijver de stabiliteit bij 120° even goed is als die van tetryl.

STETTBACHER [3]) heeft er echter reeds op gewezen, dat ook het zuiverste tetranitroaniline reeds na 8 dagen begint te ontleden,

---

[1]) Wegens het groote belang van tetryl voor de moderne springstofindustrie is deze proef na 30 dagen voortgezet.

[2]) FLÜRSCHEIM, Zeitschr. f. d. Ges. Schiesz- und Sprengstoffwesen 8, 185 (1913).

[3]) STETTBACHER, Zeitschr. f. d. Ges. Schiesz- und Sprengstoffwesen 11, 114 (1916).

hetgeen door hem aan een reactie tusschen een orthonitrogroep en de aminogroep wordt toegeschreven [1]).

Stabiliteitsproef bij 70°: Na een twee-urige verwarming op 70° was niet de minste hoeveelheid stikstofoxyde aan te toonen, doch steeds was dit na 3 uur wel het geval.

Bij 60° kregen wij na 18 uur nog niet de minste reactie, doch wel na 26 uur.

Bij 50° werden de monsters dag en nacht verwarmd; op den 17en dag gaf de inhoud van twee der vier fleschjes een reactie met joodzinkstijfselpapier.

Bij 32° kon alreeds na 9 weken met het reageerpapier de aanwezigheid van stikstofoxyde worden aangetoond.

3. *Acetyltetranitroaniline.*

Het ruwe product was uit ijsazijn omgekristalliseerd en daarna in vacuo boven kali gedroogd. Smeltpunt: 169°—170° gec.

Speciale stabiliteitsproeven zijn hiermede niet gedaan; alleen zij vermeld, dat een op bovenstaande wijze gezuiverd praeparaat, dat in een goed gesloten fleschje was bewaard, na 2 maanden reeds sterk was ontleed.

4. *Trinitroamidophenol.*

Het ruwe, door omzetting van ruw tetranitroaniline met vochtige aceton verkregen product is eerst omgekristalliseerd uit alcohol en daarna uit benzol.

Smeltpunt: 178°—179° gec.

In twee fleschjes, ieder met 10 gram stof gevuld, welke gedurende 30 dagen 8 uur per dag op 95° waren verwarmd, was niet de minste hoeveelheid stikstofoxyde aan te toonen.

Het product was alleen wat donkerder gekleurd, welke kleur echter door omkristallisatie uit alcohol weer verdween.

5. *Trinitroamidoanisol.*

Bereiding door omzetting van ruw tetranitroaniline met abso-

---

[1]) STETTBACHER l. c.; ESCALES, VII. Initialexplosivstoffe door Dr. R. ESCALES en Dr. A. STETTBACHER 1917, 250, 254.

luten methylalcohol, waaruit het anisol daarna nog tweemaal werd omgekristalliseerd.

Smeltpunt 131° gec.

De stabiliteitsproef bij 95° had hier een even gunstig verloop als bij het correspondeerende phenol; ook hier kon na een verhitting van 30 dagen gedurende 8 uur per dag niet de minste ontleding aangetoond worden. Het dan eenigszins donker gekleurde product is na omkristallisatie uit absoluten methylalcohol weer geheel zuiver.

6. *Trinitroamidophenetol.*

Bereiding en zuivering op geheel dezelfde wijze als bij het anisol is aangegeven, doch natuurlijk met absoluten aethylalcohol.

Smeltpunt: 107° gec.

De stabiliteitsproef bij 95° verliep ook hier gunstig; na de verhitting gedurende 30 dagen 8 uur per dag was ook hier niet de minste ontleding aan te toonen; de eenigszins donkere kleur van het product kon ook hier door eenmaal omkristalliseeren worden weggenomen.

7. *Trinitrometaphenyleendiamine.*

Bereiding uit geheel zuiver trinitroamidoanisol en -phenetol door inwerking van sterke ammoniak S. G. 0,90 gedurende 24 uur. Omgekristalliseerd uit ijsazijn en in vacuo boven kali gedroogd.

Smeltpunt: 287°—288° gec. (na 250° 10° per minuut).

Zeer interessant is het verloop der stabilileitsproef bij dit product; immers ware de interpretatie van STETTBACHER over de geringe stabiliteit van tetranitroaniline juist, dan moest het trinitrometaphenyleendiamine nog minder stabiel zijn. Echter verdraagt dit product de verwarming op 95° gedurende 30 dagen 8 uur per dag zonder de minste ontleding; de kleur is zelfs bijna niet donkerder geworden en omkristallisatie uit ijsazijn geeft het diamine dan ook in zeer fraaien toestand terug.

8. *Tetranitrophenylmethylnitramine.*

Het ruwe product was eerst omgekristalliseerd uit salpeterzwavelzuur en daarna uit op phosphorpentoxyde gedroogde benzol.

Smeltpunt: 146—147° gec.; het product was bijna geheel wit.

In verband met het tetranitroaniline heeft STETTBACHER [1]) reeds het vermoeden uitgesproken, dat het tetranitrophenylmethylnitramine bestendiger zou zijn dan tetranitroaniline. Zooals echter blijken zal is juist het omgekeerde het geval.

Stabiliteit bij 60°: Van de 4 beproefde fleschjes gaven drie na een uur verwarming op 60° een zwakke reactie met joodzinkstijfelpapier; na 2 uur gaven alle 4 een sterkere reactie.

Stabiliteit bij 50°: Na 15 dagen gaven beide monsters een duidelijke reactie.

Stabiliteit bij 32°: Van de 2 fleschjes gaf de inhoud van het eene na 4 weken en de inhoud van het andere na 5 weken een positieve reactie op joodzinkstijfselpapier:

Bij de stabiliteitsproeven met de tetranitrolichamen zij er nog eens speciaal op gewezen, dat het hierbij niet geoorloofd is, het met een 10% glycerineoplossing bevochtigde joodkaliumstijfselpapiertje in de buis met de te onderzoeken stof op te hangen, omdat deze stoffen bij temperatuursverhooging zeer snel met waterdamp reageeren. Wij hebben dus ook hier na bepaalde tijden nagegaan of de aanwezigheid van stikstofoxyden kon worden aangetoond door het reageerpapiertje hoogstens 30 seconden in de buis te brengen.

Bij stabiliteitsproeven met stoffen, welke zoo gemakkelijk in tegenwoordigheid van waterdamp stikstofoxyden afsplitsen, heeft men trouwens bij andere voorgeslagen reagentia hetzelfde bezwaar [2]).

9. *Trinitromethylnitraminophenol.*

Bereiding uit eenmaal uit salpeter-zwavelzuur omgekristalliseerd nitramine door koken met water; het product werd uit benzol omgekristalliseerd. Smeltpunt: 183° gec.

---

[1]) STETTBACHER, Zeitschr. f. d. Ges. Schiesz- und Sprengstoffwesen **11**, 114 (1916).

[2]) Vgl. GUTTMANN, Zeitschr. f. Angew. Chemie 1897, 265; EGERTON, Zeitschr. f. d. Ges. Schiesz- und Sprengstoffwesen **8**, 390 (1913) welke onderzoekers met een diphenylamineoplossing resp. een naphtylamine- of dimethylanilineoplossing werkten, welke ook water bevat.

De stabiliteitsproef bij 95° gedurende 30 dagen 8 uur per dag, verdraagt het phenol zonder de minste ontleding; na afloop daarvan is het aanvankelijk geheel kleurlooze product slechts zeer weinig gekleurd en door omkristallisatie uit benzol wederom geheel te zuiveren.

10. *Trinitromethylnitraminoanisol.*

Bereiding uit het ruwe nitramine door omzetting met absoluten methylalcohol, waaruit het product daarna nog tweemaal werd omgekristalliseerd. Smeltpunt: 96°—97° gec.

In de verwachting, dat het anisol de stabiliteitsproef bij 95° even goed zou weerstaan als het phenol, zagen wij ons teleurgesteld; merkwaardigerwijze is de stabiliteit veel geringer.

Bij 90° krijgt men na 1 uur verwarming nog geen reactie, doch steeds na 2 uur; bij 80° viel de proef na 24 uur nog negatief uit, doch positief na 26 uur. Bij 70° krijgt men, wanneer men de fleschjes gedurende 8 uur per dag verwarmt, een blijvende reactie op den 15en dag en bij 50°, bij permanente verwarming, na 20 weken.

11. *Trinitromethylnitraminophenetol.*

Bereiding en zuivering als bij het anisol doch met absoluten aethylalcohol.

Smeltpunt 98°—99° gec.

Ook hier vindt men een aan die van het anisol analoge stabiliteit, welke echter bij alle onderzochte temperaturen kleiner was dan die van het anisol.

Bij 90° ziet men na 1 uur verwarming nog geen reactie optreden doch wel na 2 uur; deze is beslist sterker dan bij het anisol; bij 80° krijgt men ze reeds na 12 uur (na 10 uur nog niet); bij 70° bij een achturige verwarming per dag na 7 dagen en bij 50° na 20 weken.

Daar het zoo opvallend was, dat het phenetol een geringere stabiliteit bezit dan het anisol, hebben wij voor de proeven bij verschillende temperaturen steeds praeparaten van verschillende bereidingen gebruikt; het resultaat was echter, behalve bij de proef bij 50°, steeds hetzelfde.

12. *Aminotrinitrophenylmethylnitramine.*

Het ruwe product is eerst met alcohol uitgekookt en daarna tweemaal uit aceton-alcohol omgekristalliseerd.

Smeltpunt: 188° gec.

Na gedurende dertig dagen 8 uur per dag op 95° verwarmd te zijn geweest, is nog geen ontleding aan te toonen; alleen is de kleur eenigszins donkerder geworden. Door omkristallisatie uit aceton-alcohol krijgt men het product weer geheel zuiver.

13. 2. 4. 6. 3' 4' 6' *Hexanitrodiphenylaether.*

Het ruwe product was eerst omgekristalliseerd uit salpeterzuur S. G. 1,49, daarna uit absoluten ijsazijn en ten slotte in vacuo boven kali gedroogd.

Smeltpunt: 277° gec.

Na 3 urige verwarming op 95° kon, niettegenstaande de aanwezigheid van een beweeglijke nitrogroep, niet de minste ontleding worden aangetoond; na 8 uur krijgt men echter steeds een reactie.

14. *Hexanitrodiphenylsulfide.*

Het ruwe product was eerst gezuiverd door oplossen in aceton en praecipiteeren met alcohol, daarna uit ijsazijn omgekristalliseerd en in vacuo boven kali gedroogd.

Smeltpunt: 233° gec.

Na 30 dagen gedurende 8 uur per dag op 95° verwarmd te zijn geweest, was niet de minste ontleding aan te toonen. Na afloop der proef is het sulfide nogal donker gekleurd, welke kleur wel grootendeels, doch niet geheel verdwijnt, wanneer men het product tweemaal omkristalliseert uit aceton-alcohol.

15. *Hexanitrodiphenylsulfon.*

Het ruwe product werd gezuiverd door tweemaal omkristalliseeren uit aceton-alcohol.

Smeltpunt: 307° gec. (na 250° 10° per minuut).

In het D. R. P. der Carbonit A. G. wordt opgegeven, dat langdurige verhitting op 130° geen verandering teweegbrengt; zelfs

is deze groote stabiliteit een aanwijzing, dat aan dit lichaam geen peroxyde-structuur toekomt, doch die van een sulfon [1]).

De verwarming op 95° gedurende 30 dagen 8 uur per dag, verdraagt deze verbinding dan ook zonder ontleding; alleen kleurt het zich de eerste dagen nogal sterk en is na de proef zelfs zeer donker geworden. Door omkristallisatie uit aceton-alcohol is het product dan wel grootendeels, doch niet geheel te zuiveren.

16. *Trinitrodimethyldinitraminobenzol.*

Zuivering door tweevoudige omkristallisatie uit aceton-alcohol.

Smeltpunt: 206° gec. (na 150° 10° per minuut).

Bij de stabiliteitsproef bij 95° gaf de inhoud van een der vier fleschjes na 3 dagen een reactie, terwijl na 4 dagen bij alle 4 fleschjes de ontleding kon worden aangetoond.

17. *Dipicrylamine.*

Bereiding uit 2. 4. 6. 2' 4' pentanitrodiphenylamine met salpeterzuur 1,49; het ruwe product werd uit ijsazijn omgekristalliseerd en in vacuo boven kali gedroogd.

Smeltpunt: 249° gec. (na 200° 10° per minuut).

Na verwarming op 95° gedurende 30 dagen 8 uur per dag is nog niet de minste ontleding aan te toonen.

18. 2. 4. 6. 2' 3' 4' *Hexanitrodiphenylamine.*

Het ruwe product werd tweemaal uit absoluten ijsazijn omgekristalliseerd en daarna in vacuo boven kali gedroogd.

Smeltpunt: 273°—274° gec. (na 250° 10° per minuut).

Daar dit product vrij moeilijk toegankelijk is, hebben wij alleen nagegaan of de vervanging van een niet beweeglijke nitrogroep in dipicrylamine door een beweeglijke, de stabiliteit erg doet verminderen; dit is inderdaad gebleken het geval te zijn. Na verwarming op 95° gedurende een uur geeft de inhoud der fleschjes reeds een sterke reactie met joodzinkstijfselpapier.

---

[1]) STETTBACHER, Zeitschr. f. d. Ges. Schiesz- und Sprengstoffwesen **11**, 115 (1916).

19. *Tetranitrophenol.*

Het ruwe product was tweemaal uit droge chloroform omgekristalliseerd en daarna in vacuo boven kali gedroogd.

Smeltpunt: 140° gec.

Met het tetranitrophenol hebben wij alleen de stabiliteit bij 70° onderzocht wegens de moeilijke zuivering van het product, terwijl het op die wijze verkregen gegeven voor het gestelde doel voldoende was: tetranitrophenol blijkt zich daarbij geheel analoog aan de andere tetranitroverbindingen te gedragen. Na een drie-urige verwarming op 70° kon de aanwezigheid van stikstofoxyden nog niet worden aangetoond, doch duidelijk na 4 uur.

Wat betreft de stabiliteitsproeven met de onderzochte tetranitroverbindingen, zij nog opgemerkt, dat de daarbij aangetoonde stikstofoxyden van de stof zelf afkomstig moeten zijn en niet hun aanwezigheid te danken hebben aan een reactie van het onderzochte product met het in het reageerpapiertje aanwezige vocht. Dit blijkt duidelijk uit de volgende, met tetranitroaniline genomen proef, waarbij drie buizen, ieder met 10 gram stof, in een waterbad van 70° werden geplaatst. De eerste buis werd gecontroleerd na een uur; de inhoud daarvan gaf geen reactie met het reageerpapier. Na twee uur werd de tweede buis ook gecontroleerd; in geen van beide kon de aanwezigheid van stikstofoxyden worden aangetoond, terwijl dit bij alle buizen na drie uur wel het geval was. Zou er vocht van het reageerpapiertje in de buis gekomen zijn, dan had de inhoud der eerste buis ongetwijfeld eerder een reactie moeten geven dan die der tweede of derde buis.

Bovendien is in een exsiccator met zwavelzuur, waarin geheel zuiver tetranitrophenylmethylnitramine wordt bewaard, na ongeveer denzelfden tijd de aanwezigheid van stikstofoxyden even duidelijk aan te toonen als bij de stabiliteitsproef bij 32°.

Conclusie's:

1. Er kon aangetoond worden, dat 2. 3. 4. 6. tetranitroverbindingen in chemisch zuiveren toestand, zoowel bij hoogere,

als bij gewone temperatuur reeds spoedig beginnen te ontleden, hetgeen aan een afsplitsing van salpeterigzuur uit de nitrogroep op plaats 3 moet worden toegeschreven. Vergelijkt men daarbij het tetranitroaniline met het tetranitrophenylmethylnitramine, dan blijkt, dat de verbinding met de meest reactieve nitrogroep de geringste stabiliteit bezit. De reeds vermelde opvatting van STETTBACHER, dat het zich bij de ontleding vormende salpeterigzuur bij tetranitroaniline ontstaan zou door een reactie tusschen de amidogroep en een orthonitrogroep is onjuist, daar het trinitrometaphenyleendiamine en het aminotrinitrophenylmethylnitramine, waarbij deze afsplitsing minstens even gemakkelijk moest verloopen, zeer stabiele verbindingen zijn.

Tevens pleit de omstandigheid, dat dipicrylamine zeer stabiel is en 2. 4. 6. 2' 3' 4' hexanitrodiphenylamine niet, ten zeerste voor bovengenoemde opvatting, dat de afsplitsing van stikstofoxyden in nitrolichamen met een beweeglijke nitrogroep, in deze laatste plaats heeft. Dat de relatieve beweeglijkheid dezer nitrogroep daarbij van uitermate groot belang is, bewijst de proef met den 2. 4. 6. 3' 4' 6' hexanitrodiphenylaether, waarin de nitrogroep op plaats 3' veel minder beweeglijk is dan in het 2. 4. 6. 2' 3' 4' hexanitrodiphenylamine.

2. Uit de proeven met trinitrophenylmethylnitramine en trinitrodimethyldinitraminobenzol blijkt, dat de invloed eener methylnitraminogroep op de stabiliteit ook ongunstig werkt, al staat deze invloed dan ook ver achter bij dien eener beweeglijke nitrogroep. Mits men met voldoend zuivere stoffen te maken heeft, brengt de invoering dezer tweede methylnitraminogroep niet de minste bezwaren met zich. In verband met de bij tetryl opgedane ervaringen zal het echter zaak zijn bij de bereiding niet te zuinig te zijn met salpeterzuur.

3. Het eigenaardige gedrag van trinitromethylnitraminoanisol en -phenetol, zoowel wat hunne absolute als relatieve stabiliteit betreft, kan ik niet verklaren. Een samenhang met de groote lichtgevoeligheid dezer stoffen lijkt mij ook uitgesloten, daar het uiterst stabiele trinitromethylnitraminophenol

nog sterker lichtgevoelig is. Misschien is in deze stoffen de methylnitraminogroep zeer beweeglijk geworden; dit kan echter niet nader worden gecontroleerd, daar met de daarvoor in aanmerking komende basische agentia allereerst de oxyalkylgroep wordt gesubstitueerd.

Een goede methode om eenigszins een denkbeeld te krijgen van de mate van beweeglijkheid van een nitrogroep, bezit men in de bepaling der verbrandingswarmte. Bepaalt men deze b.v. van:

2. 4. dinitrophenylmethylnitramine,
2. 4. 6. trinitrophenylmethylnitramine,
2. 3. 4. 6. tetranitrophenylmethylnitramine

eenerzijds, en van

2. 4. dinitroaniline
2. 4. 6. trinitroaniline
2. 3. 4. 6. tetranitroaniline

anderzijds, dan zal, in verband met de grootere beweeglijkheid der vierde nitrogroep in het nitramine, moeten blijken, dat de sprong in de waarde der verbrandingswarmte, wanneer men van het tri- tot het tetranitrolichaam overgaat, grooter is bij het nitramine dan bij het tetranitroaniline.

Ook de serie, di-, tri- en tetranitrophenol is in dit opzicht interessant; overweegt men echter, dat 0.2 gram tetranitrophenol bij de bepaling der ontploffingstemperatuur reeds detoneeren, dan is het zonder meer duidelijk, dat de bepaling der verbrandingswarmte van tetranitrophenol en waarschijnlijk ook van tetranitrophenylmethylnitramine niet anders dan in een explosiecalorimeter mag geschieden. Op dit onderzoek hoop ik daarom later uitvoeriger terug te komen.

HOOFDSTUK V.

BEPALING DER ONTPLOFFINGSTEMPERATUUR.

Deze springstofconstante, waaronder men die temperatuur verstaat, waarbij volgens een bepaalde verwarming (zie onder) ontploffing of ontvlamming optreedt, heeft voor gekristalliseerde verbindingen in het algemeen geen groote waarde voor de beoordeeling der zuiverheid. Bij deze heeft men in het smeltpunt of ontledingspunt reeds een aanwijzing daarvoor; bepaalt men nu nog de ontploffingstemperatuur, dan krijgt men daarmede een gegeven van dezelfde waarde erbij, wanneer ontledings- en ontploffingstemperatuur ten minste niet samenvallen, zooals bij vele der brisante nitro-explosiva het geval is. Alleen de omstandigheid, dat men bij de bepaling der ontploffingstemperatuur met een grooter quantum stof experimenteert (tot 0.5 Gr.), geeft aan de bepaling dan eenige waarde, omdat men daardoor de bij hoogere temperatuur optredende ontledingsverschijnselen beter kan waarnemen.

Of de invloed der stabiliseering bij de brisante nitroexplosiva even groot is als b.v. bij schietkatoen, is nog niet uitgemaakt [1]); waarschijnlijk lijkt mij dit echter wel. Behoorlijk gestabiliseerd schietkatoen heeft een ontploffingstemperatuur van ± 180°; bij onvoldoende stabiliseering kan deze echter tot 120° en zelfs nog lager dalen [2]). Bij het trinitromethylnitraminophenol, dat, mits zuiver, een ontploffingstemperatuur van 188° heeft, kreeg VAN ROMBURGH [3]) echter reeds een explosie bij 120°, toen hij het on-

[1]) Nadere proeven hierover zijn nog niet gedaan.

[2]) BRUNSWIG, Explosivstoffe 1909. 28.

[3]) VAN ROMBURGH, Verslagen Kon. Akad. van Wet. XXIII, 1314 (1915)

zuivere product in een oliebad verwarmde. Eveneens ontbreken nadere gegevens over de ontleding bij hoogere temperatuur [1]) en over den invloed der bij de ontleding gevormde producten [2]).

Gelijk reeds is medegedeeld, moet men zich bij de bepaling der ontploffingstemperatuur natuurlijk aan bepaalde proefconditie's houden, wil men reproduceerbare waarden verkrijgen. Wij hebben de bepaling uitgevoerd volgens de algemeen aangenomen methode [3]), waarbij de stof vanaf 100° 20° per minuut wordt opgewarmd (methode A) en volgens de in Nederland voor rookzwak buskruit en schietkatoen gebruikelijke methode (B) waarbij vanaf 100° slechts 5° per minuut [4]) wordt opgewarmd; de sub B gevonden temperaturen liggen uit den aard der zaak lager dan de sub A verkregene. Ik geef echter de voorkeur aan een verwarming van 5° per minuut, omdat men dan ten minste eenig inzicht krijgt in het gedrag der explosiva bij hoogere temperatuur, daar sommige stoffen, die bij een verwarming van 20° per minuut steeds een min of meer scherpe ontploffingstemperatuur geven, zulks hierbij niet doen, omdat zij geleidelijk zijn ontleed. In het sub A genoemde geval hebben wij gewerkt met 0.2 gram stof (de hoeveelheid mag varieeren van 0.2—0.5 gr.) en bij de sub B genoemde methode met het voorgeschreven quantum van 0.1 gr. De stoffen waren gezuiverd als de bij de stabiliteitsproeven gebruikte en bovendien van te voren gepoederd; wij gebruikten dat gedeelte, hetwelk door een zeef ging met 361 openingen per cM^2. en een draaddikte van 0.195 mM., doch niet door een met 529 openingen per cM^2. en een draaddikte van 0.155 mM. Op deze wijze gebruikte men stoffen van een gemiddelde fijnheid, welke steeds zooveel mogelijk dezelfde ruimte in de te verwarmen reageerbuis innemen.

Wat de gebruikte apparaten betreft, zij medegedeeld, dat het sub A gebruikte apparaat de daarvoor vastgestelde afmetingen

---

[1]) Vgl. HOITSEMA, Zeitschr. f. Phys. Chemie **21**, 137 (1896).

[2]) BRUNSWIG, Explosivstoffe 1909, 29, 154, alwaar men voor schietkatoen nadere literatuuropgaven vindt.

[3]) MARSHALL, Explosives, enz. (1915) 588. ESCALES VI, 427.

[4]) Vgl. ook BRUNSWIG, Explosivstoffe 1909, 28.

had en een vulling van WOOD's metaal; alleen werden niet drie, doch slechts twee reageerbuizen tegelijk verwarmd. Bij de sub B genoemde bepaling werd het Hollandsche toestel, dat iets grooter is en gevuld met olie, gebruikt. Of deze afmetingen echter van invloed zijn, waag ik te betwijfelen. Alleen zij nog opgemerkt, dat het bad met WOOD's metaal niet en het oliebad wel geroerd werd, hetgeen de meer gelijkmatige uitkomsten bij dit laatste verklaart.

Hieronder vindt men de verkregen gegevens in een tabel vereenigd; de temperaturen zijn alle met behulp van een Anschütz-thermometer gecorrigeerd.

TABEL DER ONTPLOFFINGSTEMPERATUUR

volgens methode A.

Benaming der springstof	Ontploffingstempt. gecorrig.	Gemiddeld gecorrig.	Opmerkingen
TRINITROTOLUOL	332° 334° 302° 334° 325° 326° 299° 312°	321°	Vóór de ontvlamming sublimeert een deel van de stof.
PICRINEZUUR	317° 319° 313° 316° 313° 316°	316°	Idem.

Benaming der springstof	Ontploffingstempt. gecorrig.	Gemiddeld gecorrig.	Opmerkingen
	196°		
	201°		
	196°		
TRINITROPHENYL-METHYLNITRAMINE	196°	196°	
	195°		
	200°		
	196°		
	199°		
	247°		Scherpe knal en groote vlam.
	248°		
TETRANITROANILINE	246°	247°	
	248°		
	246°		
	246°		
	246°		Voor het ontvlammen gesis; tevens eerst roetafscheiding.
	256°		
TRINITROAMIDO-PHENOL	248°	250°	
	252°		
	248°		
	249°		
	249°		
	253°		
TRINITROAMIDO-ANISOL	255°	254°	
	257°		
	254°		
	254°		

Benaming der springstof	Ontploffingstempt. gecorrig.	Gemiddeld gecorrig.	Opmerkingen
	257°		
	260°		
TRINITROAMIDOPHENETOL	251°	257°	
	260°		
	254°		
	258°		
	332°		Ontwikkeling van veel bruine dampen.
	334°		
TRINITROMETAPHENYLEENDIAMINE	338°	335°	
	338°		
	334°		
	334°		
	174°		Scherpe knal en groote vlam.
	174°		
TETRANITROPHENYLMETHYLNITRAMINE	176°	175°	
	176°		
	175°		
	175°		
	196°		Krachtige ontvlamming.
	199°		
TRINITROMETHYLNITRAMINOPHENOL	195°	197°	
	196°		
	194°		
	199°		
	194°		
	201°		
TRINITROMETHYLNITRAMINOANISOL	196°	198°	
	200°		
	196°		
	200°		

Benaming der springstof	Ontploffingstempt. gecorrig.	Gemiddeld gecorrig.	Opmerkingen
TRINITROMETHYLNITRAMINOPHENETOL	203° 203° 198° 205° 199° 202°	202°	
AMINOTRINITROPHENYLMETHYLNITRAMINE	201° 202° 199° 202° 199° 200°	201°	
2. 4. 6. 3' 4' 6' HEXANITRODIPHENYLAETHER	316° 316° 320° 320° 318° 318°	318°	Veel roetafscheiding.
HEXANITRODIPHENYLSULFIDE	318° 320° 318° 318° 320° 321°	319°	Zeer veel roetafscheiding.
HEXANITRODIPHENYLSULFON	307° 308° 308° 309° 308° 309°	308°	Zeer veel roetafscheiding.

Benaming der springstof	Ontploffingstempt. gecorrig.	Gemiddeld gecorrig.	Opmerkingen
TRINITRODIMETHYLDINITRAMINOBENZOL	214° 215° 211° 215° 211° 215°	214°	Krachtige ontvlamming.
DIPICRYLAMINE	255° 259° 258° 259° 258° 263°	258°	Bij 230° een sissend geluid; bij de ontvlamming sterke roetafscheiding.
2. 4. 6. 2' 3' 4' HEXANITRODIPHENYLAMINE	284° 288° 286° 287° 287° 289°	287°	Tamelijk veel roetafscheiding.
TETRANITROPHENOL	250° [1]) 251° [2]) 248° 252° [3])	251°	Bij de sub [1]), [2]) en [3]) genoemde bepalingen detoneerde de stof met zeer scherpen knal en groote vlam.

TABEL DER ONTPLOFFINGSTEMPERATUUR

volgens methode B.

Benaming der springstof	Ontploffingstempt. gecorrig.	Gemiddeld gecorrig.	Opmerkingen
TRINITROTOLUOL	305° 305° 303° 304° 303° 303°	304°	Zwakke ontploffing; veel roetafscheiding; groote vlam.
PICRINEZUUR	309° n.w.g. [1]) 310° n.w.g. [2]) 309° 310° 309° 309°	309°	Zwakke ontploffing zonder vlam. [1]) en [2]) bij 318° ontleding.
TRINITROPHENYL-METHYLNITRAMINE	189° 190° 184° n.w.g. [3]) 187° n.w.g. [4]) 184° 186° 189° 189° 183° n.w.g. [5])	187°	Zwakke ontploffing; het residu is steeds vloeibaar; bij [3]), [4]) en [5]) geleidelijke ontleding onder vorming van ditzelfde residu.

Benaming der springstof	Ontploffingstempt. gecorrig.	Gemiddeld gecorrig.	Opmerkingen
TETRANITROANILINE	230° n.w.g. [1]) 231° 233° 230° n.w.g. [2])	231°	Vrij sterke knal met fel licht; [1]) bij 244°, [2]) bij 240° sterk bruine dampen.
TRINITROAMIDOPHENOL	n.w.g. [3]) n.w.g. [4]) 232° n.w.g. [5]) 230° n.w.g. [6])	231°	Zwakke ontploffing; [3]), [5]) en [6]) bij 256°, [4]) bij 250° sterk bruine dampen.
TRINITROAMIDOANISOL	238° 238° 238° 238° 238° 239°	238°	Vóór de ontploffing sissend geluid; zwakke ontploffing zonder vlam: volumineuze roetafscheiding.
TRINITROAMIDOPHENETOL	235° 237° n.w.g. [7]) n.w.g. [8]) n.w.g. [9]) n.w.g. [10])	236°	Zwakke ontploffing zonder vlam; [7]), [8]), [9]) en [10]) bij 242° ontleding.
TRINITROMETAPHENYLEENDIAMINE	321° 323 ° 319° 320° 319° 319°	320°	Zwakke ontploffing zonder vlam.

Benaming der springstof	Ontploffingstempt. gecorrig.	Gemiddeld gecorrig.	Opmerkingen
	161°		Zeer krachtige ontploffing; groote vlam met fel licht; geen roetafscheiding.
	162°		
TETRANITROPHENYL-	163°	162°	
METHYLNITRAMINE	163°		
	163°		
	162°		
	187°		Scherpe knal en sterk licht.
	188°		
TRINITROMETHYL-	189°	188°	
NITRAMINOPHENOL	189°		
	187°		
	187°		
	186°		Zwakke ontploffing; [1]) bij 192° sterk bruine dampen.
	187°		
TRINITROMETHYLNI-	188°	187°	
TRAMINOANISOL	190°		
	185°		
	n.w.g. [1])		
	n.w.g. [2])		Zwakke ontploffing zonder vlam; [2]) en [3]) van 174°—184° sterk bruine dampen; [4]) en [5]) idem bij 194°.
	n.w.g. [3])		
TRINITROMETHYLNI-	n.w.g. [4])	192°	
TRAMINOPHENETOL	192°		
	n.w.g. [5])		
	192°		
	191°		Zwakke ontploffing met scherp fluitend geluid.
	192°		
AMINOTRINITRO-	190°	190°	
PHENYLMETHYL-	191°		
NITRAMINE	188°		
	190°		

Benaming der springstof.	Ontploffingstempt. gecorrig.	Gemiddeld gecorrig.	Opmerkingen.
2. 4. 6. 3'. 4'. 6'. HEXANITRODIPHENYLAETHER	314° 315° 314° 314° 310° n.w.g. [1])	313°	Zwakke ontploffing zonder vlam No. 1 vanaf 290° geleidelijk ontleed.
HEXANITRODIPHENYLSULFIDE	302° 302° 302° 303° 302° 302°	302°	Zwakke ontploffing zonder vlam; veel roetafscheiding.
HEXANITRODIPHENYLSULFON.	297° 297° 297° 298° 297° 298°	297°	Zwakke ontploffing zonder vlam; veel roetafscheiding,
TRINITRODIMETHYLDINITRAMINOBENZOL	196° 196° 196° 197° 197° 198°	197°	Vrij sterke ontploffing; geen roetafscheiding.
DIPICRYLAMINE	249° n.w.g. [2]) 250° n.w.g. [3]) 249° n.w.g. [4])	282°	Zwakke ontploffing met veel roetafscheiding; [2]), [3]) en [4]) bij 250° sterk bruine dampen.

Benaming der springstof	Ontploffingstempt. gecorrig.	Gemiddeld gecorrig.	Opmerkingen
2. 4. 6. 2'. 3'. 4'. HEXANITRODIPHENYLAMINE	281°	282°	Zwakke ontploffing, veel roetafscheiding.
	282°		
	282°		
	282°		
	283°		
	283°		
TETRANITROPHENOL	245°	245°	Krachtige ontploffing met scherpen knal en groote vlam.
	245°		
	245°		
	245°		
	245°		
	245°		

Conclusie's:

a. Bij de bepaling van de ontploffingstemperatuur is het gewenscht de sub A en B genoemde methoden beide te gebruiken, daar iedere methode iets anders zegt over het gedrag der explosiva bij hooge temperatuur. Zoo ziet men b.v. bij de verwarming van 5° per minuut, dat tetryl langzamerhand ontleedt, iets waarvan men bij de verwarming met 20° per minuut niets bemerkt. Bij het tetranitrophenol krijgt men volgens methode B steeds een gewoon ontvlammingsverschijnsel, zij het dan ook krachtig, terwijl bij het gebruik van meer stof (A) meestal detonatie optreedt. Bij het tetranitrophenylmethylnitramine werd geen enkele maal een detonatie geconstateerd, wel een krachtige ontploffing met groote vlam; ik vermoed echter, dat deze stof in iets grootere hoeveelheden zichzelf ook snel tot detonatie zal inleiden.

b. Stabiliteit en ontploffingstemperatuur mogen niet in dezen zin met elkaar verbonden worden, dat van twee springstoffen

die met de hoogste ontploffingstemperatuur de grootste stabiliteit bezit[1]); men vergelijke hiertoe de opgave over stabiliteit en ontploffingstemperatuur.

c. Bij explosiva, die onder ontleding smelten, vallen ontledings- en ontploffingstemperatuur meestal nagenoeg samen[2]); smelt de stof niet onder ontleding, dan valt à priori van de ontploffingstemperatuur niets te zeggen. Zoo smelt tetranitrophenylmethylnitramine bij 147°, tetranitrophenol bij 140°; deze laatste stof heeft een ontploffingstemperatuur van 250°, de eerste van 175°, terwijl toch beide tot dezelfde klasse der tetranitroverbindingen behooren.

---

[1]) Vgl. CLAESSEN, Nederlandsche Octrooiaanvrage No. 5240 van 17 Aug. 1915.

[2]) De opgave, dat hexanitrodiphenylsulfon met een smeltpunt: 306° gec. een ontploffingstemperatuur van 250°—255° heeft (ESCALES VI, 81) moet dan ook op een vergissing berusten; dit is zeer waarschijnlijk de ontploffingstemperatuur van het mengsel van 2.4.6.3'.4'.6' — en 2.4.6.2'.3'.4' hexanitrodiphenylaether, dat bij de bereiding ontstaat.

HOOFDSTUK VI.

GEVOELIGHEID TEGENOVER MECHANISCHE INVLOEDEN.

Om de gevoeligheid van explosiva tegenover mechanische invloeden, stoot, slag, wrijving, enz. te bepalen zijn hoofdzakelijk de volgende methoden in gebruik [1]):

1. Men wrijft de springstof in een mortier van ongeglazuurd porcelein met een harden stempel of tusschen twee ruwe oppervlakken;
2. de beschietingsproef, waarbij de springstof op korten afstand met een geweer wordt beschoten;
3. beproeving met den valhamer, waarbij men op de springstof van verschillende hoogten valgewichten van verschillend gewicht laat vallen;
4. gedrag tegenover een slagkwikpijpje.

Ad. 1. Om de gevoeligheid tegenover wrijving te bepalen, heeft men nog geen bruikbaar toestel [2]); de bovengenoemde beproeving kan dan ook slechts een weinig scherp gedefinieerd denkbeeld over de gevoeligheid tegenover wrijving geven.

Echter zij opgemerkt, dat deze geenszins tevens een maatstaf is voor de gevoeligheid tegenover slag of stoot; immers zijn de chloraatspringstoffen tegenover wrijving gevoeliger dan de dynamieten, terwijl laatstgenoemde tegenover slag en stoot gevoeliger zijn.

Ad. 2. Hoewel men bij de beschietingsproef de dikte der be-

---

[1]) WILL, Zeitschr. f. d. Ges. Schiesz- und Sprengstoffwesen 1, 209 (1906).
[2]) KAST, Spreng- und Zündstoffe 1909, 1017.

schoten laag, de opsluiting daarvan, de snelheid van den kogel, enz. kan varieeren, stelt zij ons niet tot een classificatie der springstoffen in staat. Echter is deze beproeving voor de beslissing of een springstof voor bepaalde militaire doeleinden al dan niet gebruikt kan worden (in handgranaten b.v.) zeer belangrijk.

Ad. 3. De beproeving met den valhamer is de eenige methode, die ons in staat stelt de springstoffen eenigszins nauwkeurig ten opzichte van hare gevoeligheid tegenover slag en stoot te rangschikken. Om echter bij deze methode betrouwbare uitkomsten te verkrijgen, moeten vrij veel voorzorgen in acht worden genomen, die hieronder nader zullen worden besproken, omdat deze methode voor de bepaling der gevoeligheid is gebruikt.

Ad. 4. Bij de beproeving met een slagkwikpijpje wordt bepaald, welke hoeveelheid slagkwik noodig is om de springstof onder bepaalde omstandigheden tot detonatie te brengen. Uit het onderzoek van Bichel[1]) is daarbij gebleken, dat de gevoeligheid tegenover slag of stoot geheel symbaat gaat met die tegenover een slagkwikpijpje, m.a.w. dat de hoeveelheid slagkwik, welke noodig is om een springstof tot detonatie te brengen, des te grooter is, naarmate de gevoeligheid tegenover slag en stoot kleiner is.

Beproeving met den valhamer.

Uitvoerige onderzoekingen over de beproeving met den valhamer zijn gedaan door Will[2]), Lenze[3]), Mettegang[4]), Bichel[5]), Kast[6]), Zschokke[7]), e.a. welke tenslotte hebben geleid tot de

[1]) Bichel, Glückauf 41. 1194 (1905).
[2]) Will, Zeitschr. f. d. Ges. Schiesz- und Sprengstoffwesen, 1. 209 (1906).
[3]) Lenze, Zeitschr. f. d. Ges. Schiesz- und Sprengstoffwesen, 1. 287 (1906).
[4]) Mettegang, Zeitschr. f. d. Ges. Schiesz- und Sprengst.wesen, 1. 293 (1906).
[5]) Bichel, Marinerundschau 16. 1345 (1905). Zeitschr. f. d. Ges. Schiesz- und Sprengstoffwesen 3. 403 (1908).
[6]) Kast, Zeitschr. f. d. Ges. Schiesz- und Sprengstoffwesen 4. 263 (1909).
[7]) Zschokke, Militärische Sprengtechnik. 1911.

constructie van een apparaat, waarmede men nauwkeurige en betrouwbare resultaten kan verkrijgen, alsmede tot het vaststellen van de factoren, waaraan bij de uitvoering de meeste aandacht moet worden geschonken. Uit de mededeelingen van LENZE [1]) en KAST [2]) kan men deze het best als volgt samenvatten:

1. Men moet steeds bij dezelfde temperatuur, 18°—20°, werken; daarbij moet men niet alleen op de temperatuur der omgeving letten, doch in de allereerste plaats op die der stempels, daar deze door de explosie verwarmd worden.

Dat de invloed der temperatuur aanzienlijk is, blijkt uit het onderzoek van GODY [3]), waarbij bleek, dat 65 mGr. nitroglycerine bij 16° door een valgewicht van 450 Gr. bij 45 cM. valhoogte tot detonatie worden gebracht en bij 94° reeds bij een valhoogte van 22 cM., terwijl bij 182° een zeer lichte stoot daarvoor reeds voldoende was. Dit resultaat is trouwens slechts een bijzonder geval van den algemeenen regel, dat de gevoeligheid van explosiva bij temperatuursverhooging toeneemt, hetgeen deels zal moeten worden toegeschreven aan de vergrooting der reactiesnelheid, deels aan de omstandigheid, dat van de in warmte omgezette kinetische energie van den valhamer een kleiner gedeelte behoeft te worden gebruikt om de springstof tot haar ontvlammingstemperatuur te verwarmen.

2. Men moet steeds met dezelfde hoeveelheid springstof werken, daar deze ongevoeliger lijkt naarmate men met een grooter quantum experimenteert, omdat de veerkracht der springstoflaag de werking van den stoot vermindert.

3. Tevens moet het oppervlak der springstof constant zijn zoodat men den valhamer niet direct daarop mag laten inwerken.

4. De dikte der laag, waarop men den valhamer laat inwerken, moet steeds dezelfde zijn, omdat een dikke laag de detonatie beter overdraagt dan een dunne [4]).

5. Alle wrijving moet worden vermeden, omdat de gevoelig-

---

[1]) LENZE, l. c. pag. 289 en 290.

[2]) KAST, l. c.

[3]) GODY, Matières Explosives. 1896, pag. 271, zie ook ESCALES III, pag. 158.

[4]) Vgl. KAST, Anleitung 1909, blz. 1019 en 1024.

heid daar tegenover dikwijls geheel anders is dan tegenover slag of stoot (zie boven).

6. Het apparaat moet vast zijn opgesteld.

7. Steeds moet een vergelijkingsspringstof mede worden beproefd, waarvoor men steeds picrinezuur neemt; een springstof wordt als weinig gevoelig tegen slag of stoot beschouwd, wanneer zij minstens even ongevoelig is als zuiver gepoederd picrinezuur [1]).

8. Bij springstoffen, welke niet uit mengsels bestaan, is de physische toestand van invloed. Zoo is b.v. bevroren nitroglycerine minder gevoelig dan vloeibare, [2]) terwijl picrinezuur het gevoeligst is wanneer men het eerst smelt en na stolling poedert en het minst gevoelig, wanneer men het langzaam in groote kristallen uit water laat kristalliseeren. [3]) Ook zijn springstoffen in gepersten toestand minder gevoelig dan in niet gepersten, zooals BICHEL [4]) aantoonde voor picrinezuur en trotyl. Zeer typisch is de invloed van den physischen vorm bij mercuriazide; [5]) bij een kristallengte van 0,06—0,09 mM. wordt deze stof met een 500 gram gewicht bij een valhoogte van 65 mM. [6]) tot detonatie gebracht; grootere kristallen, tot 3 mM., explodeeren, evenals joodstikstof, bij het aanraken met een veer. Laat men een geconcentreerde oplossing langzaam in een waterbad bekoelen dan ontstaan nog grootere kristallen, die steeds uit zichzelf detoneeren. Een analoog gedrag vertoont loodazide.

9. Bij groote valhoogte worden de uitkomsten onbetrouwbaar, terwijl tevens het apparaat zeer gemakkelijk beschadigd wordt. In verband daarmede stelde KAST de volgende maximaalhoogten vast:

---

[1]) Zeitschr. f. d. Ges. Schiesz- und Sprengstoffwesen 8, 370 (1913).
[2]) Zie Escales III, 1908, 159.
[3]) LENZE, Zeitschr. f. d. Ges. Schiesz- und Sprengstoffwesen 1, 289 (1906).
[4]) BICHEL, Marinerundschau 16, 1345 (1906).
[5]) WÖHLER, Zeitschr. f. Angew. Chemie, 24. 2089 (1911).
[6]) Bepaald met den door WÖHLER en MATTER geconstrueerden „Fallpendel"; WÖHLER l. c.

voor het 2 K.G. gewicht: 60 c.M.
„ „ 5 „ „ : 30 „
„ „ 10 „ „ : 24 „
„ „ 20 „ „ : 20 „

10. Iedere springstof moet met minstens 2 valhamers van verschillend gewicht onderzocht worden; de met deze beide gewichten vastgestelde valhoogten moeten zoodanig zijn, dat het door het valgewicht overgedragen arbeidsvermogen ongeveer hetzelfde is.

11. Ten einde een fout in het apparaat gemakkelijk te kunnen ontdekken, moet men steeds met 3 apparaten tegelijk werken.

12. Men neemt series van 6 proeven en bepaalt voor minstens 2 gewichten de valhoogte, waarbij geen enkele maal, en die waarbij steeds explosie optreedt.

Tevens voert KAST het begrip „gevoeligheidsgrens" in, waaronder dan verstaan wordt de valhoogte, vanwaar af voor het desbetreffend gewicht steeds bij iedere serie minstens eenmaal duidelijk explosie optreedt.

Wat betreft het apparaat, dat voldoet aan de eischen van constant oppervlak der springstoflaag, enz., zij verwezen naar KAST, Anleitung, enz. 1909, 1015 en ESCALES VI, 422. De oppervlakte der stempels bedraagt hierbij $^1/_2$ cM^2.; intusschen is deze grootte geenszins internationaal aangenomen. Zoo bedraagt de grootte van het oppervlak bij het apparaat van „The American Bureau of Mines" 0,785 cM^2. [1]), terwijl op het 8e Internationale Congres voor toegepaste Scheikunde een oppervlak van 1,27 cM^2. werd voorgesteld [2]). Daarbij is tevens voorgesteld om series van 10 valproeven te nemen met de te onderzoeken springstof en picrinezuur als vergelijkingsspringstof, beide met hetzelfde apparaat en met een hoeveelheid fijngepoederde stof van 0,05—0,10 gram [3]).

[1]) MARSHALL, Explosives, their manufacture, properties, tests and history 1915, 345.

[2]) Zeitschr. f. d. Ges. Schiesz- und Sprengstoffwesen 8, 370 (1913).

[3]) Volgens KAST wordt in het „Militärversuchsamt" in Berlijn steeds 0,04 gram stof gebruikt bij een stempeloppervlakte van 0,5 cM^2.

Tevens zij erop gewezen, dat WÖHLER en MATTER[1]) voor de beproeving van initiaalexplosiva een z.g. „Fallpendel" hebben geconstrueerd, welke zoodanig is ingericht, dat het grootste gedeelte der springstof bij de detonatie kan uitwijken; dit was noodzakelijk omdat anders de stempels dikwijls stuk worden geslagen.

Aangaande de gevoeligheid der springstoffen in het algemeen, zij opgemerkt, dat VAN 'T HOFF[2]) er reeds op heeft gewezen, dat bepaalde atoomverbindingen in het bijzonder gevoeligheid te voorschijn roepen. Bovendien speelt de hoeveelheid energie, die bij de explosie vrijkomt, een rol; bij analoog geconstitueerde verbindingen stijgt de gevoeligheid, naarmate de hoeveelheid vrijkomende energie grooter is, terwijl sterk endotherme verbindingen, zooals slagkwik, loodazide enz. in het algemeen zeer gevoelig zijn. Doch ook hier spelen andere, nog onbekende invloeden een rol, daar men onder de gevoeligste springstoffen er ook aantreft, welke exotherm zijn, zooals b.v. loodpikraat[3]).

Interessant is in dit opzicht een onderzoek van WILL[4]) over de drie isomere trinitrotoluolen, waarin hij aantoonde, dat van deze het 2. 3. 4 trinitrotoluol, hetwelk de meest beweeglijke nitrogroep op de plaats 3 heeft en dus de grootste energie-inhoud[5]), het gevoeligst is; daarop volgt de 3. 4. 6 verbinding, terwijl het symmetrische trinitrotoluol, zonder beweeglijke nitrogroep, het minst gevoelig is.

Bij onze proeven hebben wij gewerkt met het door KAST aangegeven apparaat met een oppervlakte der stempels van 0,5 cM^2., echter slechts met één toestel omdat meerdere niet ter beschikking stonden. Tevens zijn onze proeven uitge-

[1]) WÖHLER, Zeitschrift f. Angew. Chemie 24. 2089 (1911).

[2]) VAN 'T HOFF, Vorlesungen über theoretische und physikalische Chemie, 1900, III, 95.

[3]) DUPRÉ, Mém. des Poudres et Salpètres XI, 94 (1901). Zie ook Brunswig. Explosivstoffe, 1909, 7—14.

[4]) WILL, B. B. 47. 704 (1914).

[5]) Hierover geeft WILL geen nadere opgaven; alleen deelt hij mede, dat de 3 isomeren ongeveer dezelfde verbrandingswarmte van 3660 calorieën hebben.

gevoerd bij een temperatuur van 19° — 23° [1]); voor de constante temperatuur der stempels zorgden wij door, met vier stempels werkende, deze steeds in een bepaalde volgorde te gebruiken, waarna wij ze met aceton schoonmaakten, waardoor men tevens alle resten van een vorige proef gemakkelijk en snel verwijdert.

De gebruikte explosiva waren alle van dezelfde zuiverheid als de bij de stabiliteitsproeven en de bepaling der ontploffingstemperatuur gebruikte; daar echter de physische vorm van invloed is, werden zij de laatste maal niet gestoord gekristalliseerd, waardoor in bijna alle gevallen harde kristallen werden verkregen, die dan daarna werden gepoederd. Alleen bij het trinitroamidophenetol en het trinitromethylnitraminophenetol konden geen harde kristallen worden verkregen; deze waren steeds min of meer elastisch. Ten slotte werden de springstoffen in gepoederden vorm gedurende 24 uur boven stukken kali gedroogd; wij namen kali in plaats van het gebruikelijke chloorcalcium, omdat dit ons beter leek, daar sommige explosiva uit ijsazijn waren omgekristalliseerd. Het tetranitrophenylmethylnitramine hebben wij echter ook de laatste maal uit benzol gestoord gekristalliseerd; dit lichaam kristalliseert bij langzame afkoeling in zeer harde kristallen, waarvan het poederen ons, met het oog op de te verwachten groote gevoeligheid dezer stof, te gevaarlijk voorkwam. Wel hebben wij de stof op een horlogeglas met een hoornen spatel fijn gemaakt, doch ook niet gezeefd, omdat de kleine deeltjes dan weer samenballen.

Daar het constant zijn van de dikte der springstoffen van grooten invloed is, hebben wij de te gebruiken hoeveelheid stof in een groot slaghoedje met een vulling van gemiddeld 42 milligram voor tetryl afgemeten; uit den aard der zaak is de hoeveelheid, welke dit slaghoedje van zoozeer verschillende stoffen bevat, nogal verschillend; deze hoeveelheid is voor iedere onderzochte stof in de tabel opgegeven. Om echter ook den fijnheids-

[1]) Door de ongunstige plaatsing van den valhamer konden wij niet bij 18°—20° werken. [KAST, Zeitschr. f. d. Ges. Schiesz- und Sprengstoffwesen 4. 263 (1909)] of bij 15°—20° (Escales VI, 423).

graad der diverse explosiva zooveel mogelijk gelijk te doen zijn, hebben wij de gepoederde stoffen gezeefd door een zeef van messinggaas met 1330 openingen per cM^2. en een draaddikte van 0,105 mM. In verband met de omstandigheid, dat tetrylpicrinezuur meer en meer gaat verdringen als inleidingsspringstof, enz. hebben wij deze stof als vergelijkingsspringstof genomen en daarvoor de te bepalen waarden iederen dag opnieuw bepaald. In de tabel vindt men deze waarden opgegeven naast die, welke wij voor de op dien dag onderzochte springstoffen vonden. Voor alle andere explosiva zijn de bepalingen op twee verschillende dagen verricht; beide waarden vindt men in de tabel opgenomen.

In de allereerste plaats hebben wij geëxperimenteerd met het 2 KG. valgewicht; daar echter bij dit gewicht voor een achttal explosiva valhoogten grooter dan het voor dit gewicht vastgestelde maximum van 60 cM. [1]) werden gevonden, zijn voor deze de proeven met den 10 KG. valhamer herhaald [2]). Wij bepaalden volgens KAST steeds de maximum valhoogte, waarbij in een ononderbroken serie van 6 proeven geen enkele maal explosie optreedt en de minimum valhoogte, waarbij eveneens in een ononderbroken serie van 6 proeven steeds explosie optreedt [3]). De resultaten dezer proefnemingen vindt men in onderstaande tabellen vereenigd.

---

[1]) Wij hebben ons aan de door KAST opgegeven maximaalhoogten, welke door hem uit ervaring zijn bepaald, gehouden.

[2]) Alleen valhamers van 2 en 10 K.G. stonden te onzer beschikking.

[3]) Kortheidshalve heb ik deze valhoogten in de tabel opgegeven als:
maximum valhoogte voor 0 van de 6,
minimum valhoogte voor 6 van de 6.

TABEL I.

Valgewicht; 2 KG. Temperatuur: 19°—23°.

Benaming der Springstof	Gemiddelde hoeveelheid springstof in het slaghoedje in mGr.	Maximum valhoogte voor 0 van de 6 in cM.	Minimum valhoogte voor 6 van de 6 in cM.	Vergelijkingsspringstof (Tetryl)	
				Maximum valhoogte voor 0 van de 6 in cM.	Minimum valhoogte voor 6 van de 6 in cM.
Trinitrotoluol	39	> 60	> 60	51	> 60
		> 60	> 60	49	> 60
Picrinezuur	36	> 60	> 60	51	> 60
		> 60	> 60	49	> 60
Tetranitroaniline	39	55	> 60	53	> 60
		54	> 60	51	> 60
Trinitroamidophenol	46	> 60	> 60	49	> 60
		> 60	> 60	49	> 60
Trinitroamidoanisol	37	> 60	> 60	49	> 60
		> 60	> 60	49	> 60
Trinitroamidophenetol	37	> 60	> 60	49	> 60
		> 60	> 60	49	> 60
Trinitrometaphenyleendiamine	33	> 60	> 60	51	> 60
		> 60	> 60	50	> 60
Tetranitrophenylmethylnitramine	25	19	36 [1])	53	> 60
		19	36 [2])	51	> 60
Trinitromethylnitraminophenol	42	33	> 60	51	> 60
		30	> 60	50	> 60
Trinitromethylnitramino-anisol	39	> 60	> 60	51	> 60
		> 60	> 60	51	> 60

[1]) en [2]) Alle 6 volledige explosie's met vuurverschijnselen.

Benaming der Springstof	Gemiddelde hoeveelheid springstof in het slaghoedje in mGr.	Maximum valhoogte voor 0 van de 6 in cM.	Minimum valhoogte voor 6 van de 6 in cM.	Vergelijkingsspringstof (Tetryl)	
				maximum valhoogte voor 0 van de 6 in cM.	Minimum valhoogte voor 6 van de 6 in cM.
Trinitromethylnitraminophenetol	34	> 60	> 60	51	> 60
		> 60	> 60	51	> 60
Aminotrinitrophenylmethylnitramine	42	45	> 60	51	> 60
		43	> 60	51	> 60
2.4.6.3'.4'.6'. Hexanitrodiphenylaether	39	35	> 60	50	> 60
		32	> 60	53	> 60
Hexanitrodiphenylsulfide	47	36	> 60	49	> 60
		39	> 60	51	> 60
Hexanitrodiphenylsulfon	38	43	> 60	49	> 60
		43	> 60	51	> 60
Trinitrodimethyldinitraminobenzol	40	21	37 [1])	49	> 60
		26	36 [2])	51	> 60
Dipicrylamine	38	49	> 60	50	> 60
		49	> 60	53	> 60
2.4.6.2'.3'.4' Hexanitrodiphenylamine	41	47	> 60	50	> 60
		44	> 60	53	> 60
Tetranitrophenol	40	26	45 [3])	53	> 60
		28	52 [4])	51	> 60

[1]) Alle volledige explosie's waarvan 4 met vuurverschijnselen.

[2]) Alle volledige explosie's met vuurverschijnselen.

[3]) en [4]) Alle volledige explosie's met vuurverschijnselen, zeer scherpen knal en groote vlam.

TABEL II.

Valgewicht: 10 KG. Temperatuur: 19°—24° C.

Benaming der Springstof	Gemiddelde hoeveelheid springstof in het slaghoedje in mGr.	Maximum valhoogte voor 0 van de 6 in cM.	Minimum valhoogte voor 6 van de 6 in cM.	Vergelijkingsspringstof (Tetryl)	
				Maximum valhoogte voor 0 van de 6 in cM.	Minimum valhoogte voor 6 van de 6 in cM.
Trinitrotoluol	39	> 24	> 24	14	> 24
		> 24	> 24	14	> 24
Picrinezuur	36	18	> 24	14	> 24
		19	> 24	14	> 24
Trinitroamidophenol	46	> 24	> 24	14	> 24
		22 [1])	> 24	14	> 24
Trinitroamidoanisol	37	> 24	> 24	14	> 24
		> 24	> 24	14	> 24
Trinitroamidophenetol	37	> 24	> 24	14	> 24
		> 24	> 24	14	> 24
Trinitrometapheny-leendiamine	33	> 24	> 24	14	> 24
		> 24	> 24	14	> 24
Trinitromethylnitramino-anisol	39	15	> 24	14	> 24
		16	> 24	14	> 24
Trinitromethylnitraminophenetol	34	19	> 24	14	> 24
		16	> 24	14	> 24

[1]) Bij 23 en 24 cM. trad de tweede keer bij een van de zes valproeven een zeer onvolledige explosie op; de stof was alleen „angebrannt".

Conclusie's:

a. Er kon nogmaals aangetoond worden, dat de door KAST aangegeven apparatuur en voorschriften alleszins voldoende zijn om betrouwbare resultaten te verkrijgen [1]).

b. Het intreden eener methylnitraminogroep of van een vierde nitrogroep vermeerdert de gevoeligheid aanzienlijk, terwijl een aminogroep deze vermindert. Men vergelijke daartoe:

trinitrophenylmethylnitramine en trinitrodimethyldinitraminobenzol
trinitrophenol en trinitromethylnitraminophenol
trinitroaniline en aminotrinitrophenylmethylnitramine

trinitroaniline en tetranitroaniline
trinitrophenol en tetranitrophenol
trinitrophenylmethylnitramine en tetranitrophenylmethylnitramine

trinitrophenol en trinitroamidophenol
tetranitroaniline en de andere tetranitrolichamen.

Dat het alkyleeren van een phenol de gevoeligheid zou verminderen, was à priori niet anders te verwachten; dat deze invloed zeer groot is, blijkt duidelijk uit een vergelijking van het trinitromethylnitraminophenol met trinitromethylnitramino-anisol, resp. phenetol.

Intusschen speelt ook een andere invloed dan alleen de aard der intredende groep een rol en wel de omstandigheid, dat bij het intreden van een nieuwen substituent in deze hoog-

[1]) Vgl. ook het uitvoerig onderzoek van KAST, Zeitschr. f. d. Ges. Schiesz- und Sprengstoffwesen 6, 7, 21, 67 (1911) over de picraten en trinitro m. cresylaten; het is mij echter niet duidelijk, waarom KAST hier opgeeft, hoe deze stoffen zich bij verschillende valhoogten gedragen, terwijl hij vroeger aanbeval [Zeitschr. f. d. Ges. Schiesz- und Sprengstoffwesen 4, 263 1909], om de „maximum valhoogte voor 0 van de 6" en de „minimum valhoogte voor 6 van de 6" te bepalen. Een dergelijke opgave heb ik verder ook nog nergens aangetroffen.

gesubstitueerde nitrolichamen, deze zeer beweeglijk is (vgl. blz. 62 en volgende); de chemische beweeglijkheid bewerkt hier een vergrooting der gevoeligheid. Op deze manier laat zich dan ook ongedwongen verklaren, waarom het aminotrinitrophenylmethylnitramine gevoeliger is dan tetryl, hoewel de aminogroep in de eerste plaats de gevoeligheid vermindert. Echter is de methylnitraminogroep hier veel beweeglijker geworden dan in tetryl, hetgeen hieruit blijkt, dat in tetryl de methylnitraminogroep niet, doch in aminotrinitrophenylmethylnitramine wel door m-nitroaniline vervangen kan worden (zie blz. 72).

c. Aan het voorbeeld van dipicrylamine en 2. 4. 6. 2' 3' 4' hexanitrodiphenylamine kon aangetoond worden, dat de vervanging van een niet beweeglijke nitrogroep door een beweeglijke een merkbaren invloed op de gevoeligheid heeft [1]). Echter is in het 2. 4. 6. 2'. 3'. 4'. hexanitrodiphenylamine de nitrogroep op de plaats 3' zeer beweeglijk, zooals duidelijk uit de directe reactie met dimethylamine blijkt.

d. De in de literatuur aanwezige gegevens voor sommige explosiva zijn onjuist. Zoo geeft FLÜRSCHEIM [2]) op, dat tetranitroaniline aanmerkelijk ongevoeliger is dan tetryl, hetgeen hij wil bewijzen, met de volgende tabel:

Valgewicht 5 K.G.

	1e serie	2e serie	3e serie
Tetryl	25 cM.	50 cM.	35 cM.
Tetranitroaniline . .	45 cM.	60 cM.	50 cM.
Picrinezuur	—	35 cM,	—

Uit dergelijke serie's, waarbij klaarblijkelijk niet de minste voorzorgen zijn genomen, mogen uit den aard der zaak geen conclusie's getrokken worden.

[1]) Vgl. WILL, B.B. 47. 704 (1914).

[2]) FLÜRSCHEIM, Zeitschr. f. d. Ges. Schiesz- und Sprengstoffwesen 8. 186 (1913); voor de zeer uiteenloopende waarden geeft hij bovendien een zeer weinig aannemelijke verklaring, nl. de weinige betrouwbaarheid der valproeven en de verschillende qualiteit der nitrolichamen. Ik vermoed echter, dat hij telkens met andere onzuivere producten heeft gewerkt.

Echter stemt zijn mededeeling, dat de gevoeligheid van tetryl en tetranitroaniline tegenover slagkwik vrijwel dezelfde is, geheel met onze proeven overeen[1]).

Verder wordt opgegeven, dat 2. 4. 6. 3' 4' 6' hexanitrodiphenylaether ook zeer weinig gevoelig is[2]), terwijl de gevoeligheid toch veel grooter is dan die van tetryl.

e. Sommige der onderzochte explosiva, tetranitrophenylmethylnitramine en trinitrodimethyldinitraminobenzol vallen buiten de klasse der nitro-explosiva. Reeds in 1906 heeft WILL[3]) de explosiva gerangschikt in 4 klassen, afhankelijk van hunne gevoeligheid tegenover een 2 K.G. valgewicht, welke indeeling thans nog geldt[4]):

Ie klasse: valhoogte 0—7 cM.; in deze klasse behooren slagkwik, nitroglycerine, diverse picraten, enz.

IIe klasse: valhoogte 7—25 cM., waaronder o.a. de dynamieten vallen.

IIIe klasse: valhoogte 26—100 cM.; omvatten o.a. alle aromatische nitrolichamen.

IVe klasse: valhoogte 100—200 cM., waarbij onder meer sommige zeer ongevoelige nitrolichamen behooren.

Het behoeft geen betoog, dat met de voortschrijdende substitutie in de benzolkern door nitro- en methylnitraminogroepen de gevoeligheid dermate stijgt, dat de dan gevormde lichamen in een andere klasse dan die der thans gebruikelijke nitro-explosiva thuis behooren.

---

[1]) Vgl. BICHEL, Glückauf 41. 1194. (1905).
[2]) Escales VI, 82.
[3]) WILL, Zeitschr. f. d. Ges Schiesz- und Sprengstoffwesen 1. 209 (1906).
[4]) Vgl. Marshall, Explosives, enz. 1915, 345.

g 3565

STELLINGEN

I

De geringe stabiliteit van 2. 3. 4. 6. tetranitro-verbindingen moet worden toegeschreven aan een afsplitsing van salpeterigzuur uit de nitrogroep op plaats 3.

Vgl. STETTBACHER, Zeitschr. f. d. Ges. Schiesz- und Sprengstoffwesen, **11**, 114 (1916).

II

De proeven van POPPENBERG en STEPHAN bewijzen niet, dat de verhooging van het koolzuur- en methaan-gehalte der explosie-gassen bij stijgende ladingsdichtheid toegeschreven moet worden aan reacties, welke gedurende de afkoeling plaats hebben.

POPPENBERG EN STEPHAN, Zeitschr. f. d. Ges. Schiesz- und Sprengstoffwesen **4**, 281, 305 (1909); **5**, 266, 291, 310, 452, 474 (1910).

III.

Alle gegevens over de gevoeligheid van springstoffen tegenover mechanische invloeden, waarbij de door LENZE en KAST gegeven voorschriften niet in acht zijn genomen, hebben geen waarde.

LENZE, Zeitschr. f. d. Ges. Schiesz- und Sprengstoffwesen 1, 287 (1006); KAST, Ibidem, 4, 263 (1909).

Vgl. b.v. FLÜRSHEIM, Ibidem 8, 186 (1913).

IV

De paradox van VON SCHROEDER verdwijnt, wanneer rekening wordt gehouden met de desbetreffende, nieuwere experimenten.

VON SCHROEDER, Zeitschr. f. physik. Chemie **45**, 75 (1903). WOLFF en BÜCHNER, Ibidem **89**, 271 (1915),

V

De verklaring van OCHSENIUS voor het ontstaan van het in Hongarije voorkomende kaliumnitraat is aannemelijk.

OCHSENIUS, Zeitschr. f. prakt. Geologie 1893, 60.

VI

Het is niet geoorloofd, de nitrogroep op plaats 3 in 2. 3. 4. 6. tetranitrophenylmethylnitramine als een ONO groep te beschouwen.

SCHEPERS, Dissertatie Utrecht 1913, Stelling No. II.

VII

De wijze, waarop HAUSER en LEWITE de grenswaarde van het tentaliumpentoxydesol hebben bepaald, is aan bedenking onderhevig.

HAUSER en LEWITE, Kolloïd-Zeitschrift **16**, 33 (1915).

VIII

De methode van ZIEGLER ter bepaling van het wolfraamgehalte in wolfraamstaal moet, als onjuist, uit de leerboeken voor analytische scheikunde worden worden geschrapt.

ZIEGLER, Dingl. polyt. Journ. **274**, 510 (1889).

IX

Ten onrechte meenen LEWIS en BRIGHTON, dat het gemis aan reproduceerbaarheid van vaste metaal-electroden alleen toegeschreven moet worden aan spanningen in het vaste metaaloppervlak.

LEWIS en BRIGHTON, Journ. Am. Chem. Soc. **39**, 1906 (1917).

X

De vorming van β halogeenzuren door additie van halogeenwaterstofzuur aan α-β onverzadigde zuren kan alleen bevredigend worden verklaard volgens de theorie van THIELE.

BOËSEKEN, Koolwaterstoffen I, Delft 1915, 111.

XI

Hexanitrobenzol kan niet bestaan.

XII

Het is gewenscht, microchemie onder de verplichte studievakken van den a.s. chemicus op te nemen.

XIII

De bepaling, dat bij een promotie op een proefschrift tevens 12 Stellingen moeten worden verdedigd, dient te vervallen.