

Tetrazole für den sicheren Knall

Hochenergetische, aber kinetisch hinreichend stabile Verbindungen sind die Grundlage für nichtnukleare Explosivstoffe. Seit der Erforschung des Nitroglycerins durch Alfred Nobel arbeiten Chemiker an der Synthese noch leistungsfähigerer, aber auch sicherer und umweltverträglicherer Explosivstoffe.

◆ Hochenergetische Verbindungen lassen sich einsetzen als Raketentreibstoffe (Ammoniumperchlorat/Aluminium oder Methylhydrazin/Salpetersäure), als Treibladungspulver (Nitrocellulose/Nitroglycerin), als primäre Explosivstoffe (Bleiazid) und als sekundäre Explosivstoffe (high explosive Trinitrotoluol/Hexogen).¹⁾ Nahezu alle in der Wehrtechnik verwendeten sekundären Explosivstoffe enthalten – neben Bindern und Plastifizierungsmitteln – Trinitrotoluol (TNT) als schmelzgießbare Komponente und Hexogen (RDX: royal demolition explosive oder research department explosive) als Hauptenergieträger (Tabelle 1).

Solche konventionellen energetischen Materialien sind ökologisch nachteilig, wenn sie als Blindgänger oder nach Detonationen ungewollt und unkontrolliert in die Umwelt gelangen. Dies erfordert teure und zeitaufwendige Räum- und Entgiftungsoperationen.

Die Entwicklung von alternativen chemischen Energieträgern, die umweltverträglich und sicher zu handhaben (insensitiv) sind und dennoch in ihrer Leistung die heute übliche Verbindung RDX übertreffen, ist ein Ziel unserer Forschung.²⁾

Chemische Explosivstoffe

◆ Chemische Explosivstoffe lassen sich in drei Kategorien einteilen (Abbildung 1, S. 646):

1. Verbindungen, die einen Oxidator wie -NO_2 und einen Brenn-

Name	Zusammensetzung
Composition A	88,3 % RDX, 11,7 % nichtenergetische Plastifizierungsmittel
Composition B	60 % RDX, 39 % TNT, 1 % Binder (Wax)
Composition C4	90 % RDX, 10 % Polyisobutylene
Octol	75 % HMX, 25 % RDX

Tab. 1. Explosivstoff-Formulierungen in der Wehrtechnik.

stoff, etwa ein Kohlenstoffgerüst, in einem Molekül vereinigen. Ein Beispiel ist das klassische TNT; aber auch Hexogen (RDX) und Octogen (HMX, high melting explosive) zählen zu dieser Klasse. Die Standardbildungsenthalpie kann bei diesen Verbindungen sowohl negativ ($\Delta_f H^\circ(\text{TNT}) = -16,0 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$) als auch positiv sein ($\Delta_f H^\circ(\text{RDX}) = +15,9 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$).

2. Verbindungen, wie unter 1., die aber durch eine zusätzliche Ring- oder Käfigspannung deutlich positivere Bildungsenthalpien zeigen. Beispiele sind CL-20, Hepta- und Octanitrocuban.

3. Stickstoffreiche Verbindungen (N-Gehalt > 60%) mit stark positiven Bildungsenthalpien (endotherme Verbindungen). Beim explosiven Zerfall setzen sie große Mengen an N_2 frei.

Warum stickstoffreiche Verbindungen?

◆ Die stickstoffreichen Verbindungen sind für die Entwicklung von Explosivstoffen deshalb von besonderem Interesse, da bei Stickstoff die Element-Element-Bindungsenergie pro Bindung von der Einfach- über die Doppel- bis hin zur Dreifachbin-

dung zunimmt. Dies ist einzigartig im Periodensystem. Die N-N-Dreifachbindung ist stabiler als die analoge C-C-Dreifachbindung in Acetylen ($\text{H-C}\equiv\text{C-H}$), da einerseits wegen der geringeren Größe der N-Atome diese besser überlappen (Kovalenz-Radien: N = 0,70 Å, C = 0,77 Å) und andererseits Stickstoff und Kohlenstoff unterschiedlich hybridisiert sind: Die N-N- σ -Bindung im N_2 besitzt einen deutlich höheren p-Charakter als die C-C-Bindung im Acetylen.

Dass zwischen der Doppel- und der Dreifachbindung bei den N-N-Bindungsenergien der größte Sprung stattfindet, ist ein besonderer Vorteil. Stickstoffreiche Explosivstoffe mit N-N-Bindungsordnungen kleiner oder gleich 2 können so die

◆ QUERGELESEN

- » Stickstoffreiche, endotherme Verbindungen eignen sich besonders als chemische Explosivstoffe.
- » Die Kombination der sauerstoffreichen Trinitroethyleinheit mit dem stickstoffreichen Diaminotetrazolringsystem ergibt den leistungsfähigen Explosivstoff Trinitroethyltetrazoldiamin.
- » Mit quantenchemischen Berechnungen ist es möglich, die Schlagempfindlichkeit neuer Moleküle vorherzusagen.

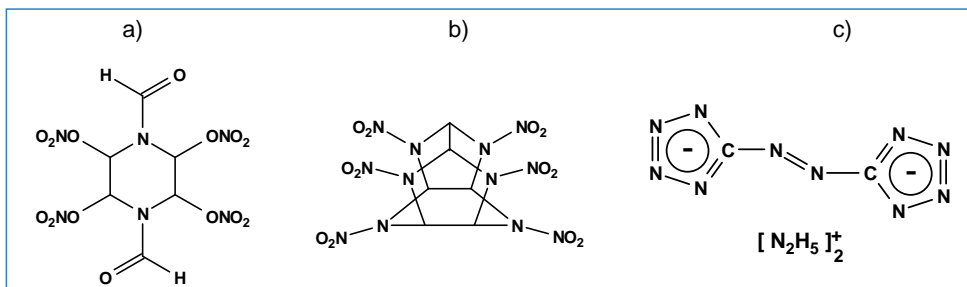


Abb. 1. Die drei Klassen von chemischen sekundären Explosivstoffen:

- a) Oxidator und Brennstoff in einem Molekül;
 b) Oxidator und Brennstoff in einem Molekül, kombiniert mit Ring- und Käfig-Spannung;
 c) stickstoffreiche, endotherme Verbindungen.⁴⁾

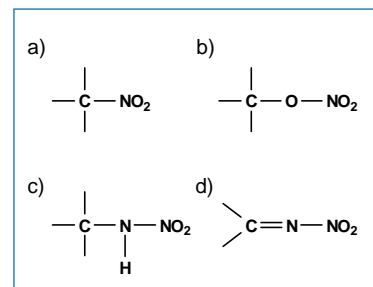


Abb. 2. Oxidierende Gruppen für eine ausgeglichene Sauerstoffbilanz: a) Nitro, b) Nitrate, c) Nitramino und d) Nitrimino.

Leistung	Detonationsgeschwindigkeit	$D > 8500 \text{ m s}^{-1}$
	Detonationsdruck	$P > 340 \text{ kbar}$
	Explosionswärme	$Q > 6000 \text{ kJ kg}^{-1}$
Stabilität	Thermische Stabilität	$T_{\text{dec.}} > 180^\circ\text{C}$
	Schlagempfindlichkeit	$IS > 7 \text{ J}$
	Reibeempfindlichkeit	$FS > 120 \text{ N}$
	Elektrostat. Empfindlichkeit	$ESD > 0,2 \text{ J}$
Chemische Eigenschaften	hydrolysestabil, verträglich mit Bindern und Plastifizierungsmitteln, möglichst wasserunlöslich mit niedrigem Octanol-Wasser-Verteilungskoeffizienten (oder nicht toxisch), keine Rauchbildung beim Abbrand, langzeitstabil (> 15 Jahre unter normalen Bedingungen)	

Tab. 2. Gewünschte Eigenschaften stickstoffreicher und hochenergetischer Verbindungen.

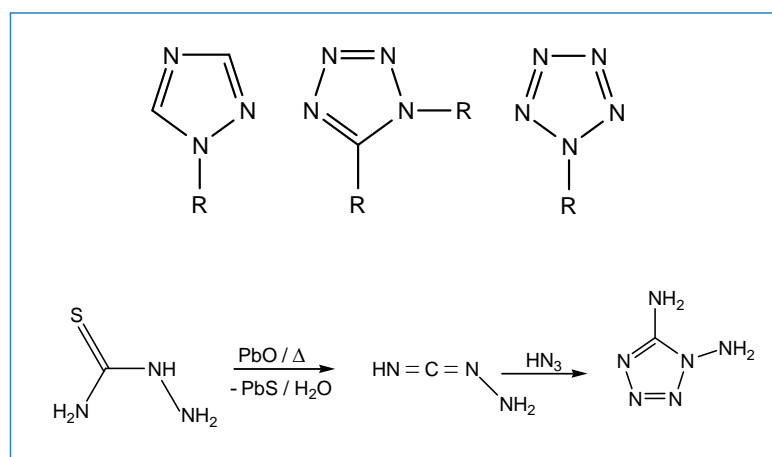
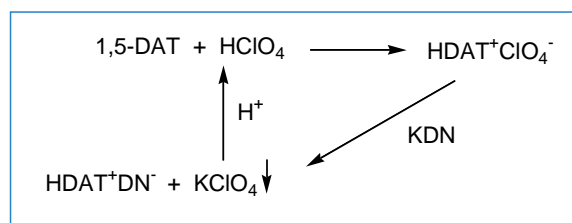


Abb. 3. Die Grundkörper von Triazol-, Tetrazol- und Pentazol-Verbindungen (oben). Darunter die Synthese von Diaminotetrazol (DAT).

Abb. 4. Synthese von Diaminotetrazoliumdinitramid (HDAT⁺DN⁻).¹¹⁾

bei der Bildung von N₂ als Explosionsprodukt freigesetzte Energie in Arbeitsvermögen des Explosivstoffes umsetzen.

Herausforderungen für die Synthesechemie

◆ Wir wollen stickstoffreiche Verbindungen synthetisieren, die zusätzlich oxidierende Gruppen besitzen (beispielsweise Nitro: -NO₂, Nitrimino: =N-NO₂, Abbildung 2). Dies führt zu einer möglichst ausgeglichenen Sauerstoffbilanz.⁴⁾ Es ist prinzipiell wünschenswert, Oxidator und Brennstoff in einem Molekül zu vereinen, da sich dann im Vergleich zu Mischungen höhere Detonationsparameter wie Detonationsgeschwindigkeit und -druck erzielen lassen. Dabei sollen die neu synthetisierten Verbindungen jedoch dem RDX in seinen vielen gewünschten Eigenschaften wie thermische Stabilität und geringe Empfindlichkeit nicht nachstehen. Tabelle 2 zeigt die gewünschten Eigenschaften neuer stickstoffreicher hochenergetischer Verbindungen.

Es ist schwierig, alle diese Anforderungen zu erfüllen, da als weitere Parameter eine möglichst einfache, preiswerte und nachhaltige Synthese ohne chlorierte Lösungsmittel sowie eine leichte Automatisierbarkeit der einzelnen Syntheseschritte hinzukommen. In unseren Forschungen ist es gelungen, zwei Klassen von Verbindungen mit vielen der genannten Eigenschaften zu identifizieren, nämlich Tetrazolverbindungen⁵⁾ und Trinitroethylverbindungen.^{6,7)}

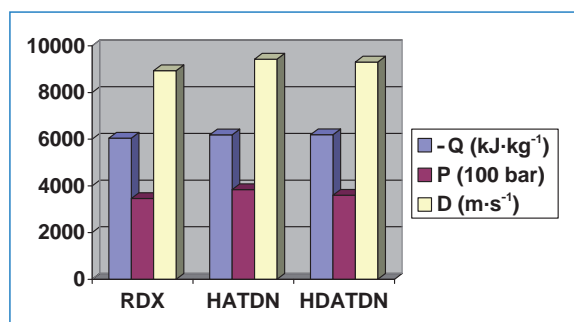


Abb. 5. Leistungsdaten für Aminotetrazoliumdinitramid (HAT^+DN^-), Diaminotetrazoliumdinitramid (HDAT^+DN^-) und RDX.

Dinitramid- und Trinitroethyl-Chemie

◆ Während Triazolverbindungen meist nicht energetisch genug und Pentazolspezies kinetisch zu labil sind, vereinigen Tetrazolderivate oft die gewünschte Endothermizität bei gleichzeitiger kinetischer Stabilität. Aminotetrazol (AT) und Diaminotetrazol (DAT) sind gute Ausgangsverbindungen zur Synthese neuer hochenergetischer, stickstoffreicher Verbindungen (Abbildung 3).

Oft haben salzartig aufgebaute energetische Verbindungen Vorteile gegenüber ihren kovalenten Analoga, da sie einen geringeren Dampfdruck besitzen. Dies schließt das Risiko der Inhalationstoxizität aus. Darüber hinaus haben ionische Verbindungen meist höhere Dichten und eine größere thermische Stabilität.^{8,9)} Besonders die Dichte im fes-

ten Zustand ist ein wichtiger Parameter, da sowohl der Detonationsdruck als auch die Detonationsgeschwindigkeit direkt von der Dichte abhängen.¹⁰⁾

AT und DAT können leicht in ihre Perchlorate überführt werden, die wiederum mit Kaliumdinitramid (KDN) zu den hochenergetischen Salzen HAT^+DN^- bzw. HDAT^+DN^- reagieren (Abbildung 4).

Die wichtigsten Kenngrößen zur Charakterisierung der Leistungsfähigkeit von Sekundärexplosivstoffen für energetische Formulierungen in Gefechtsköpfen und in Bomben sind – neben der Detonationswärme (Q) – die Detonationsgeschwindigkeit (D) und der Detonationsdruck (P). Abbildung 5 zeigt diese Größen für Aminotetrazoliumdinitramid (HAT^+DN^-), Diaminotetrazoliumdinitramid (HDAT^+DN^-) und RDX. Erste Detonationsversuche an HAT^+DN^- haben die Leistungsfähigkeit dieser Verbindung bestätigt.

Durch Kombination der sehr sauerstoffreichen Trinitroethyleinheit mit dem stickstoffreichen Diaminotetrazolringsystem gelang die Synthese des Trinitroethyltetrazoldiamins (TTD). Die Verbindung ist erfreulicherweise überraschend insensitive, zeigt aber im Koenen-Test bei 10 mm eine extreme Leistungsfähigkeit (Abbildung 6, S. 648). Ziel des Koenen-Tests (auch Stahlhülsenverfahren) ist die Ermittlung der Explosionsgefährlichkeit im Sinne des Sprengstoffgesetzes und die Ermittlung der thermischen Empfindlichkeit der Substanz unter Einschluss in einer Stahlhülse. Hierzu wird die Substanz in einer Stahlhülse, die



Thomas M. Klapötke,

Jahrgang 1961, studierte Chemie an der TU Berlin und promovierte 1986 bei Hartmut Köpf. Nach seinem Postdoktorat an der University of New Brunswick in Fredericton/Kanada habilitierte er sich 1990 an der TU Berlin. Von 1995 bis 1997 hatte Klapötke den Ramsay Chair of Chemistry an der Univ. of Glasgow inne, bevor er 1997 an die LMU München auf einen Lehrstuhl für anorganische Chemie wechselte. Neben der Chemie hochenergetischer Verbindungen gelten seine Interessen der Fluor- und Azid-Chemie sowie der Valence-bond-Theorie.

GDCh

Nicht nur für Analytiker

Die Gesellschaft Deutscher Chemiker

- bietet allen in Chemie und Lebenswissenschaften ein lebendiges Netzwerk
- unterstützt die internationale Zusammenarbeit
- sucht den intensiven und konstruktiven Dialog
- bietet Expertenwissen aus 25 Fachgruppen
- agiert unabhängig
- garantiert mit Fortbildungskursen und Tagungen den Informations- und Erfahrungsaustausch
- vermittelt neue Mitarbeiter und Arbeitsplätze
- bietet spezielle Vorteile für Firmen
- fördert die Chemie in Forschung und Lehre
- bearbeitet Fragen der beruflichen Entwicklung
- berät Fachkräfte und ermittelt einen Einkommenspiegel
- verantwortet viele wissenschaftliche Zeitschriften wie die *Nachrichten aus der Chemie* und die *Angewandte Chemie*
- ist mit einem von 62 Ortsverbänden auch in Ihrer Nähe

Gesellschaft Deutscher Chemiker
Postfach 900440
60444 Frankfurt am Main
gdch@gdch.de

www.gdch.de

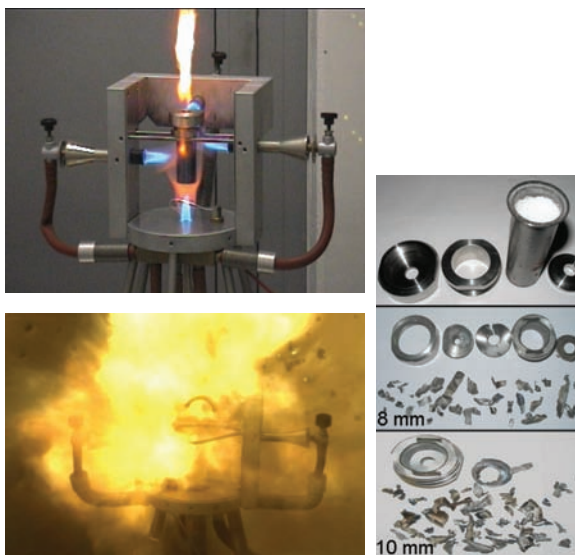


Abb. 6. Koenen-Test (oben links) an TTD: Detonation im Koenen-Test (unten links); Stahlhülse und Verschraubung mit 8 und 10 mm Lochdurchmesser vor und nach dem Test (rechts).

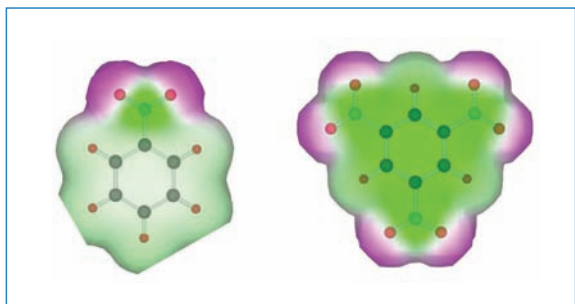


Abb. 7. Unterschiede im positiven elektrostatischen Potenzial (grün) des nichtsensitiven Nitrobenzols (links) im Vergleich zum schlagempfindlichen Trinitrobenzol.



Abb. 8. Safety first: Vorbereitung einer Probe.

durch Düsenplatten mit Öffnungen verschlossen, erhitzt. So lässt sich bestimmen, ob der Stoff bei intensiver thermischer Beanspruchung unter definiertem Einschluss explodieren kann.

Zusammenarbeit in der Theorie

◆ Bei der Vorhersage von Sensitivitätsdaten durch quantenchemische Berechnung kooperieren wir eng mit dem US Army Research Laboratory (ARL). Dort wird die Korrelation von elektrostatischen Potenzialen und der Schlagempfindlichkeit theoretisch untersucht.^{13,14)}

Etwas vereinfachend gesagt, zeigen normale, nichtexplosive organische Verbindungen einen größeren Bereich positiven Potenzials und einen kleineren Bereich negativen Potenzials, der aber in der Amplitude höher ist als der positive Bereich (Abbildung 7). Bei schlagempfindlichen neutralen Verbindungen ist der positive Bereich immer noch weiter ausgedehnt als der Bereich negativen Potenzials. Im positiven Bereich können jedoch Maxima auftreten, die gleich oder höher sind als die im Bereich negativen Potenzials.

Mit dieser Methode ist es möglich, die Schlagempfindlichkeit neuer Moleküle vorherzusagen, über die tatsächliche Leistungsfähigkeit hochenergetischer Verbindungen kann aber nur das Experiment entscheiden.

Sicherheit steht an erster Stelle

◆ Bei der Erforschung und Handhabung von hochenergetischen Verbindungen darf es keine Kompromisse geben – die Sicherheit muss stets an erster Stelle stehen (Abbildung 8).¹⁵⁾ Alle neuen Verbindungen werden zuerst im 200-mg-Maßstab synthetisiert. Dann werden experimentell die Schlag-, Reibe- und elektrostatische Empfindlichkeit bestimmt. Erst wenn diese Daten vorliegen, kann an ein Upscaling gedacht werden. Alle Versuche zur Messung der Detonationsgeschwindigkeit

und zum Detonationsdruck werden in einer speziell dafür ausgelegten Detonationskammer durchgeführt.

Thomas M. Klapötke
LMU München
tmk@cup.uni-muenchen.de

- 1) J. Akhavan, *The Chemistry of Explosives*, 2. Aufl., RSC Press, Cambridge, 2004.
- 2) T. M. Klapötke, G. Holl, *Green Chemistry* 2001, G75.
- 3) T. M. Klapötke, G. Holl, *Chemistry in Australia* 2002, 11.
- 4) T. M. Klapötke, *New Nitrogen-Rich High Explosives*, in: *Structure and Bonding*, Vol. 125/2007: *High Energy Density Compounds* (Hrsg. [Band]: T. M. Klapötke, Hrsg. [Serie]: D. M. P. Mingos), Springer, Berlin/Heidelberg, 2007, 85.
- 5) J. Stierstorfer, T. M. Klapötke, *Energetic Materials based on 5-Aminotetrazoles*, 11th NTREM Conference, Pardubice 2008, L-3
- 6) M. Göbel, T. M. Klapötke, *Acta Cryst. C* 2008, C64, o58.
- 7) M. Göbel, T. M. Klapötke, *Acta Cryst. C* 2007, C63, o562.
- 8) R. P. Singh, R. D. Verma, D. T. Meshri, J. M. Shreeve, *Angew. Chem.* 2006, 117, 3664.
- 9) A. K. Sikder, N. Sikder, *J. Haz. Mater.* 2004, A112, 1.
- 10) M. J. Kamlet, S. J. Jacobs, *J. Chem. Phys.* 1968, 48, 23.
- 11) J. Stierstorfer, T. M. Klapötke, *Nitrogen Rich Dinitramides – A Class of Energetic Compounds with a well Balanced Oxygen Content*, 11th NTREM Conference, Pardubice 2008, P-43.
- 12) M. Göbel, T. M. Klapötke, *Development and Testing of High Density Energetic Materials Containing Superior Amounts of Oxygen*, 11th NTREM Conference, Pardubice 2008, L-11.
- 13) B. M. Rice, E. F. C. Byrd, W. D. Mattson, *Computational Aspects of Nitrogen-Rich HEDMs*, in *Structure and Bonding*, Vol. 125: *High Energy Density Compounds* (Hrsg. [Band]: T. M. Klapötke, Hrsg. [Serie]: D. M. P. Mingos), Springer, Berlin/Heidelberg, 2007, 153.
- 14) B. M. Rice, E. F. C. Byrd, *J. Mater. Res.* 2006, 21, 2444.
- 15) J. Kemsley, *Chem. Eng. News.* 2008, 86, 22.