

Klapötke

Chemie der hochenergetischen Materialien

„We will not waver; we will not tire; we will not falter;
and we will not fail. Peace and freedom will prevail.“

*G. W. Bush,
Presidential Address to the Nation,
October 7th 2001*

Thomas M. Klapötke

Chemie der hochenergetischen Materialien



de Gruyter
Berlin · New York

Prof. Dr. Thomas M. Klapötke
Department of Chemistry and Biochemistry
Ludwig-Maximilians-Universität München
Butenandtstr. 5–13 (Haus D)
81377 München
tmk@cup.uni-muenchen.de

Das Buch enthält 124 Abbildungen und 60 Tabellen.

Das Cover zeigt einen AH-64 Apache und Aminotetrazolium-Dinitramid, einen neuen an der LMU entwickelten Explosivstoff, mit den angegebenen Leistungsdaten: Detonationsgeschwindigkeit = 9429 m s^{-1} , Detonationsdruck = 384 kbar, Sauerstoffbilanz = 0%. Der Autor dankt Herrn Dr. Jörg Stierstorfer für die Erstellung des Cover-Bildes.

ISBN 978-3-11-020745-3

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

© Copyright 2009 by Walter de Gruyter GmbH & Co. KG, 10785 Berlin. – Dieses Werk einschließlich aller seiner Teile ist urheberrechtlich geschützt. Jede Verwertung außerhalb der engen Grenzen des Urheberrechtsgesetzes ist ohne Zustimmung des Verlages unzulässig und strafbar. Das gilt insbesondere für Vervielfältigungen, Übersetzungen, Mikroverfilmungen und die Einspeicherung und Verarbeitung in elektronischen Systemen. Printed in Germany.

Satz: Meta Systems GmbH, Wustermark.

Druck und Bindung: AZ Druck und Datentechnik GmbH, Kempten.

Einbandgestaltung: Martin Zech, Bremen.

Vorwort

Dieses Buch basiert auf einer Vorlesung, die der Autor seit etwa 10 Jahren an der Ludwig-Maximilians-Universität München für Studierende im Master-Studiengang hält und möchte in die Chemie von hochenergetischen Verbindungen einführen. Auch spiegelt das Buch im Wesentlichen die Forschungsinteressen des Lehrstuhls an der LMU wider. Wir haben hier speziell den Titel „Hochenergetische Materialien“ gewählt und nicht „Explosivstoffe“, da wir auch Pyrotechnika, Treibladungspulver und Raketentreibstoffe mit in die Diskussion einbeziehen möchten. Es wird bewusst auf einen detaillierten historischen Überblick verzichtet ebenso wie auf ausführliche mathematische Ableitungen physikalischer Zusammenhänge oder eine vollständige Darstellung des Gebietes. Vielmehr sollen dem Leser die Grundlagen der Chemie der Explosivstoffe vermittelt und ein Einblick in aktuelle Forschungsgebiete gegeben werden.

Das Buch befasst sich sowohl mit der zivilen Anwendung hochenergetischer Verbindungen (z. B. als Treibstoffe für Trägerraketen- und Satellittriebwerke) als auch mit den vielseitigen Aspekten im militärischen Bereich. Gerade in letzterem hat es in jüngerer Zeit viele neue Herausforderungen für Wissenschaftler auf dem Gebiet der Erforschung hochenergetischer Materialien gegeben, von denen nur einige hier exemplarisch genannt werden sollen:

- Im Gegensatz zu den klassischen Zielen sind im gegenwärtigen weltweiten Kampf gegen den Terrorismus (GWT = global war on terror) neue Ziele wie Tunnel und Höhlen in sehr abgelegenen Wüsten- und Bergregionen hinzugekommen.
- Immer mehr wird der schnelle Respons auf „time-critical targets“, d. h. mobile Ziele wichtig für eine effektive Verteidigungsstrategie.
- Ganz besonders wichtig ist die Erhöhung der Präzision, um Kollateralschäden so weit wie möglich reduzieren zu können. In diesem Zusammenhang muss auf eine effektive Kopplung mit dem Ziel hingearbeitet werden. Dies ist besonders wichtig, da immer mehr Ziele von militärischen bewusst mit stark populierten zivilen Zentren co-lokalisiert werden.
- Während man früher ein Ziel (target) vor Augen hatte, ist es heute die Mission.
- Die Konzeption neuer unbemannter Vehikel (UxV's, x = G, ground; U = underwater; A = air) erfordert neue, noch leistungsfähigere Explosivstoffe.
- Das Interesse an insensitiver Munition (IM) ist nach wie vor eine der wichtigsten Aufgaben bei der Erforschung neuer energetischer Materialien.
- Schließlich bietet das weite Feld der Erhöhung der „survivability“ z. B. durch rauchfreie Treibstoffe und Treibladungspulver, geringere Signatur von Raketen

und nicht zuletzt höherer Energiedichte eine große Herausforderung für die moderne Synthesechemie.

- Nicht zuletzt treten auch ökologische Aspekte immer mehr in den Vordergrund. Beispielsweise wird intensiv nach Blei-freien Initialsprengstoffen als Ersatz für Bleiazid gesucht und im Bereich der sekundären Explosivstoffe wird an der Entwicklung von Alternativen zum toxischen RDX gearbeitet. Auch im Bereich der Raketen-Booster (Aluminium-Ammoniumperchlorat) ist man sehr, aufgrund der Toxizität des ClO_4^- -Ions, an Perchlorat-freien Oxidatoren interessiert. Allerdings wird die Leistung neuer hochenergetischer Materialien (fast) immer im Vordergrund stehen, was eine große Herausforderung für synthetisch arbeitende Chemikerinnen und Chemiker sein sollte.

Der vielleicht wichtigste Aspekt dieses Lehrbuches und der damit verbundenen Lehrveranstaltung an der LMU München ist aber, dem drohenden und bereits sehr stark fortgeschrittenen Verlust an Wissen und „know-how“ gerade auf dem Gebiet der Synthese und Handhabung hochenergetischer Stoffe entgegenzuwirken. Schließlich brauchen wir heute und in Zukunft für den zivilen und militärischen Bereich hervorragende Explosivstoffe, Treibladungspulver, Raketentreibstoffe und Pyrotechnika. Und wer sollte besser dazu geeignet sein, solche Substanzen neu zu entwickeln, als gut ausgebildete präparativ arbeitende Chemikerinnen und Chemiker?

Last but not least möchte sich der Autor dieses Buches bei denjenigen bedanken, die durch ihre intensive Mithilfe zum Entstehen dieses Werkes beigetragen haben. Für viele anregende wissenschaftliche Diskussionen gilt Dank den folgenden Kolleginnen und Kollegen: Dr. Betsy M. Rice und Dr. Brad Forch (US Army Research Laboratory, Aberdeen, MD), William H. (Bill) Ruppert (Haifire), Gary Chen (ARDEC), Prof. Dr. Manfred Held (EADS, TDW, Schrobenhausen), Dr. Ernst-Christian Koch (NATO MSIAC, Brussels), Dr. Miloslav Krupka (OZM, Czech Republic), Dr. Muhamed Suceca (Brodarski Institute, Zagreb, Croatia), Prof. Konstantin Karaghiosoff (LMU München), Prof. Jürgen Evers (LMU München), Dr. Margaret-Jane Crawford (LMU München), Dr. Jörg Stierstorfer (LMU) sowie vielen meiner derzeitigen und früheren Mitarbeiterinnen und Mitarbeiter, ohne deren Hilfe dieses Buch nicht hätte geschrieben werden können. Herrn Dipl.-Chem. Norbert Mayr (LMU München) gilt Dank für die Unterstützung bei zahlreichen Hard- und Software-Problemen, Frau Carmen Nowak und Frau Irene S. Scheckenbach (LMU München) Dank für das Erstellen sämtlicher Abbildungen und für das Korrekturlesen eines schwierigen Manuskriptes. Frau Dr. Stephanie Dawson (WdeG) dankt der Autor für die hervorragende und effektive Zusammenarbeit.

Inhalt

1	Einführung	1
1.1	Geschichtlicher Überblick	1
1.2	Neuere Entwicklungen	6
1.2.1	Polymer-gebundene Explosivstoffe	6
1.2.2	Neue sekundäre Explosivstoffe	7
1.2.3	Neue primäre Explosivstoffe	15
1.2.4	Neue Oxidatoren für Feststofftreibstoffe	15
1.3	Definitionen und Begriffe	17
2	Klassifizierung von energetischen Materialien	23
2.1	Primäre Explosivstoffe	23
2.2	Sekundäre Explosivstoffe	26
2.3	Treibladungspulver	32
2.4	Raketentreibstoffe	35
2.4.1	Chemical Thermal Propulsion (CTP)	45
2.5	Pyrotechnika	46
2.5.1	Detonatoren, Igniter, Verzögerungssätze und wärmeerzeugende Pyrotechnika	46
2.5.2	Lichterzeugende Pyrotechnika	49
2.5.3	Decoy Flares (Täuschkörper)	52
2.5.4	Raucherzeugende Munition	58
3	Detonation, Detonationsgeschwindigkeit und Detonationsdruck	63
4	Thermodynamik	69
4.1	Thermodynamische Grundlagen	69
4.2	Rechenmethoden	75
4.2.1	Thermodynamik	75
4.2.2	Detonationsparameter	78
4.2.3	Verbrennungsparameter	82
5	Initiierung	87
6	Experimentelle Charakterisierung von Explosivstoffen	89
6.1	Sensitivitäten	89
6.2	Langzeitstabilitäten	94
6.3	Insensitive Munition	96

VIII	Inhalt	
6.4	Gap-Test	98
6.5	Klassifizierung	98
7	Spezielle Aspekte zu Explosivstoffen	101
7.1	Hohlladungen	101
7.2	Detonationsgeschwindigkeiten	107
8	Korrelation von elektrostatischen Potentialen mit der Schlagempfindlichkeit	113
9	Design neuer energetischer Materialien	117
9.1	Klassifizierung	117
9.2	Polystickstoff-Verbindungen	119
9.3	Stickstoffreiche Verbindungen	124
9.3.1	Die Tetrazol- und Dinitramid-Chemie	125
9.3.2	Die Tetrazol-/Tetrazin-Trinitroethyl-Chemie	132
9.3.3	Ionische Flüssigkeiten	137
10	Darstellung von energetischen Materialien	139
10.1	Molekulare Baugruppen	139
10.2	Nitrierungsreaktionen	140
10.3	Verarbeitung	145
11	Der sichere Umgang mit energetischen Materialien im Labor	147
11.1	Allgemeines	147
11.2	Persönliche Schutzausrüstung	148
11.3	Laboraausstattung	151
12	Die Zukunft hochenergetischer Materialien	153
13	Verwandte Themen	159
13.1	Thermobare Waffen	159
13.2	Agent Defeat Waffen	161
14	Literatur	163
15	Anhang	169
	Register	181

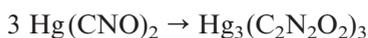
1 Einführung

1.1 Geschichtlicher Überblick

An dieser Stelle wollen wir keinen vollständigen historischen Überblick geben, sondern nur einige wichtige Meilensteine in der Geschichte der Chemie der Explosivstoffe betrachten (Tab. 1). Mit der zufälligen Entdeckung des **Schwarzpulvers** in China (ca. 220 v. Chr.) begann zwar die Entwicklung der energetischen Materialien, allerdings fand diese Entdeckung für lange Zeit in Europa keine Beachtung, bis im 13. bzw. 14. Jahrhundert der englische Mönch Roger Bacon (1249) und der deutsche Mönch Berthold Schwarz (1320) begannen, die Eigenschaften von Schwarzpulver genauer zu untersuchen. Ende des 13. Jahrhunderts fand Schwarzpulver dann Einzug in den militärischen Bereich und nach Verbesserung der Herstellung durch Corning (1425) wurde die Substanz auch zunehmend als Treibladungspulver für zuerst kleinere und später großkalibrigere Waffen eingesetzt.

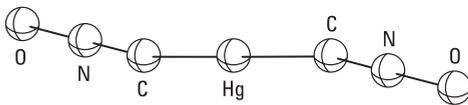
Der nächste Meilenstein folgte dann mit der erstmaligen Synthese des **Nitroglycerins (NG)** durch den italienischen Chemiker Ascanio Sobrero (1846) in kleinen Mengen, welches dann 1863 durch Imanuel Nobel gemeinsam mit seinem Sohn Alfred in einer kleinen Fabrik nahe Stockholm kommerzialisiert wurde (Tab. 1). NG wird am besten durch Zufließenlassen von reinem Glycerin in eine Mischung von Nitriersäure ($\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$) unter guter Kühlung und Rühren hergestellt. Nach beendeter Reaktion wird das abgeschiedene NG durch mehrfaches Waschen mit Wasser und mit einer schwach alkalischen Sodalösung von der Säure befreit.

Allerdings war NG aufgrund seiner hohen Schlagempfindlichkeit nur schwer zu handhaben und auch die Initiierung mittels Schwarzpulver war oft unzuverlässig. 1864 zerstörte dann eine Explosion, bei der auch Alfreds Bruder Emil ums Leben kam die Fabrik. Noch im gleichen Jahr ersetzte Alfred Nobel das Schwarzpulver durch **Quecksilberfulminat (MF)**, $\text{Hg}(\text{CNO})_2$, in den Detonatoren als Initiator für NG. Obwohl $\text{Hg}(\text{CNO})_2$ bereits seit dem 17. Jahrhundert durch den schwedisch-deutschen Forscher Johann Kunkel von Löwenstern bekannt war, fand es vor Nobel keinerlei praktische Anwendung. Interessant ist anzumerken, dass die Struktur des $\text{Hg}(\text{CNO})_2$ erst im Jahre 2007 durch die LMU Arbeitsgruppe aufgeklärt werden konnte (Abb. 1) [1,2]. Auch gibt es in der Literatur diffuse Hinweise auf eine thermische Dismutation von MF gemäß der nachstehenden Gleichung, wobei das gebildete Produkt ebenfalls ein Explosivstoff sein soll, der bis etwa 120°C stabil ist.



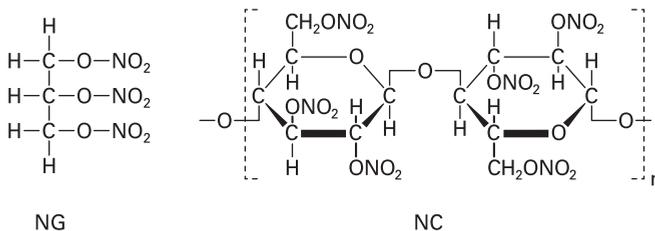
Tab. 1 Historische Übersicht über einige wichtige als sekundäre Explosivstoffe eingesetzte Verbindungen.

Substanz	Akronym	Entwicklung	Anwendung	Dichte/g cm ⁻³	Explosive Power
Schwarzpulver	BP	1250–1320	1425–1900	ca. 1.0	
Nitroglycerin	NG	1863	nur in TLPs	1.60	170
Dynamit	Dy	1867	nur zivil	variiert	variiert
Pikrinsäure	PA	1885–1888	WW I	1.77	100
Nitroguanidin	NQ	1877	meist in TLPs	1.71	99
Trinitrotoluol	TNT	1880	WW I	1.64	116
Nitropenta	PETN	1894	WW II	1.77	167
Hexogen	RDX	1920–1940	WW II	1.82	169
Octogen	HMX	1943	WW II	1.96 (β -Form)	169
Hexanitrostilben	HNS	1913	1966	1.74	
Triaminotrinitrobenzol	TATB	1888	1978	1.93	
HNIW	CL-20	1987	in Erprobung	2.1 (ϵ -Form)	

**Abb. 1** Molekülstruktur von Quecksilberfulminat (MF), $\text{Hg}(\text{CNO})_2$.

Nach einer weiteren verheerenden Explosion im Jahre 1866 gelang es dann schließlich Alfred Nobel durch das Aufsaugen des NG (75%) mittels Kieselgur (25%), die Substanz für einen sicheren Einsatz als „Guhr Dynamit“ (Patent 1867) zur Anwendungsreife zu bringen. Trotz des großen Erfolgs von Dynamit im zivilen Bereich, fand diese Formulierung im militärischen Sektor bis heute keine bedeutende Anwendung.

Ein wesentlicher Vorteil des NG gegenüber dem Schwarzpulver (75% KNO_3 , 10% S_8 , 15% Holzkohle) ist darin zu sehen, dass es den Oxidator (Nitrat-Gruppen) und den Brennstoff (C-H-Gerüst) in einem Molekül vereinigt trägt (Abb. 2), während beim Schwarzpulver der Oxidator (KNO_3) und der Brennstoff (S_8 , Holzkohle) physikalisch gemischt werden müssen.

**Abb. 2** Molekülstrukturen von Nitroglycerin (NG) und Nitrocellulose (NC).

Etwa zeitgleich zur Erforschung des NG wurden von verschiedenen Gruppen auch Untersuchungen zur Nitrierung von Cellulose und der Herstellung von **Nitrocellulose (NC)** unternommen. Seit 1875 arbeitete Alfred Nobel auf dem Gebiet der Formulierung von NG mit NC (Sprengelatine), was 1888 mit der Einführung von Ballistit (49% NC, 49% NG, 2% Benzol und Campher), dem ersten rauchfreien Treibladungspulver endete. (Das 1889 in Großbritannien entwickelte Corodite hat eine sehr ähnliche Zusammensetzung.) Mischungen von NG oder Dynamit mit Ammoniumnitrat (AN) wurden ab 1867 auch zunehmend im Bereich der zivilen Nutzung dieses Sprengstoffes eingesetzt. Seit etwa der Mitte des 20. Jahrhunderts (~ 1950) wird AN auch häufig als ANFO (Amonium Nitrate Fuel Oil) im zivilen Bereich (Minen, Steinbrüche etc.) eingesetzt.

Pikrinsäure (PA) wurde bereits 1742 von Glauber erwähnt, fand aber erst Ende des 19. Jahrhunderts (1885–1888) Einzug in die Anwendung und ersetzte ab diesem Zeitpunkt Schwarzpulver bei allen militärischen Operationen weltweit (Abb. 3). Am besten wird PA durch Lösen von Phenol in Schwefelsäure und Nitrierung der entstandenen Phenol-2,4-disulfonsäure mit Salpetersäure hergestellt. Eine direkte Nitrierung von Phenol mit Nitriersäure ist nicht möglich, da Phenol durch die oxidierend wirkende Salpetersäure zersetzt würde. Da die Sulfonierung reversibel ist, lassen sich die $-\text{SO}_3\text{H}$ -Gruppen beim Kochen der Disulfonsäure mit konzentrierter Salpetersäure durch $-\text{NO}_2$ -Gruppen ersetzen, wobei gleichzeitig auch die dritte Nitrogruppe eingeführt wird. Obwohl reine PA als sekundärer Explosivstoff relativ sicher zu handhaben ist, führt doch die Anwesenheit von Feuchtigkeit zu Korrosion der Hülsen von Granaten und Patronen und damit zur Ausbildung weit sensitiverer Metall-Pikrat-Salze, die zu den primären Explosivstoffen zählen.

Tetryl wurde ebenfalls Ende des 19. Jahrhunderts entwickelt (Abb. 3) und repräsentiert den ersten Nitroamino- (kurz: Nitramin-) Sprengstoff. Am besten wird Tetryl durch Lösen von Monomethylanilin in Schwefelsäure und Eintragen der Lösung unter Kühlung in Salpetersäure gewonnen. Einsatz = milit. Booster.

Die oben genannten Nachteile der PA konnten durch die Einführung von **Trinitrotoluol (TNT)** vermieden werden. Im Jahre 1880 synthetisierte der deutsche Chemiker Hepp erstmals reines 2,4,6-TNT (Abb. 3) und bereits in den frühen Jahren des 20. Jahrhunderts ersetzte TNT die PA fast vollständig und wurde zum Standard-Explosivstoff während des 1. Weltkriegs. TNT kann durch direkte Nitrierung von Toluol mit Nitriersäure hergestellt werden. Allerdings bereiten durch Schmelzgießverfahren hergestellte Formulierungen auf TNT-Basis oft Sensitivitätsprobleme und erfüllen z. T. nicht die Anforderungen für insensitive Munition (IM). Als eine mögliche Alternative für TNT wird derzeit 2,4-Dinitroanisol (DNAN) diskutiert.

Nitroguanidin (NQ) wurde zwar bereits 1877 von Jouselin synthetisiert (Abb. 3), fand aber während des 1. und 2. Weltkriegs nur begrenzte Anwendung, z. B. in Formulierungen mit AN in Mörsergranaten. In jüngerer Zeit wird NQ in dreibasischen Treibladungspulvern (zusammen mit NC und NG) eingesetzt, wobei es gegenüber zweibasischen Pulvern (NC und NG) kein Mündungsfeuer zeigt und durch eine

Die im 2. Weltkrieg neben TNT am meisten verwendeten sekundären Explosivstoffe waren Hexogen (RDX) und **Pentaerythritoltetranitrat (Nitropenta, PETN)** (Abb. 3). Da PETN sensitiver und chemisch instabiler ist als RDX, war RDX der am meisten eingesetzte Explosivstoff. Eine Formulierung aus 50% TNT und 50% PETN (+ Wachs) ist unter dem Namen „Pentolite“ bekannt (z. B. für Granaten und Detonatoren). PETN kann relativ leicht durch Nitrierung von Pentaerythritol hergestellt werden. Hierzu wird Pentaerythritol unter guter Kühlung in konzentrierte Salpetersäure eingetragen. Der größte Teil des gebildeten PETN kristallisiert hierbei aus der Säure aus. Zur Ausfällung des Restes genügt ein Verdünnen auf ca. 70% HNO₃. Das gewaschene Rohprodukt wird zur Reinigung aus Aceton umkristallisiert.

Hexogen (RDX) wurde erstmals 1899 von Henning synthetisiert, allerdings im Bereich der medizinischen Forschung. (*Anmerkung:* auch NG und PETN werden in der Medizin wegen ihrer gefäßerweiternden Wirkung (Freisetzung von Stickstoffmonoxid) als Mittel bei Angina Pectoris, Herzinsuffizienz verwendet. Herzinfarkte werden auch als „nitroresistent“ bezeichnet, da bei einem Verschluss der Koronararterien die vasodilatative Wirkung des freigesetzten Stickstoffmonoxids keinen therapeutischen Effekt hat.) 1920 gelang es Herz erstmals, RDX durch Direktnitrierung von Hexamethylentetramin zu synthetisieren, kurz darauf entwickelte Hale (Picatinny Arsenal) einen Prozess, der RDX mit 68% Ausbeute lieferte. Die dann im 2. Weltkrieg wichtigsten Prozesse waren

1. der Bachmann-Prozess, der RDX in hoher Ausbeute, aber stets mit 8–12% HMX-Verunreinigung lieferte (Typ B RDX) und
2. der Brockman-Prozess, der reines RDX produzierte (Typ A RDX).

Gegen Ende des 2. Weltkriegs wurde auch **Octogen (HMX)** erhältlich und bis heute basieren nahezu alle im militärischen Bereich im großen Maßstab (nicht für Spezialanwendungen) eingesetzten Explosivstoffe auf Formulierungen, die TNT, RDX und HMX enthalten (Tab. 2).

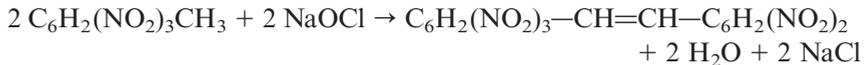
Seit 1966 werden **Hexanitrostilben (HNS)** und seit 1978 **Triaminotrinitrobenzol (TATB)** hergestellt (Abb. 3). Bei beiden sekundären Explosivstoffen handelt es sich

Tab. 2 Zusammensetzung wichtiger Explosivstoff-Formulierungen.

Name	Zusammensetzung
Composition A	88,3% RDX, 11,7% nicht-energetische Plastifizierungsmittel
Composition B	60% RDX, 39% TNT, 1% Binder (Wax)
Composition C4	90% RDX, 10% Polyisobutylen
Octol	75% HMX, 25% RDX
TORPEX ^a	42% RDX, 40% TNT, 18% Aluminium
PBXN-109	64% RDX, 20% Aluminium, 16% Binder

^a Eine australische Weiterentwicklung des Torpex ist unter dem Namen H6 bekannt und enthält ebenfalls RDX, TNT und Aluminium. Beispielsweise wurde H6 als Explosivstoff in der MOAB-Bombe (Massive Ordnance Air Blast bomb) eingesetzt. Die MOAB (auch GBU-43/B) ist mit einer Nutzlast an Explosivstoff von ca. 9500 kg eine der größten je eingesetzten Bomben.

um thermisch außerordentlich stabile Verbindungen, die gerade bei der NAVY (fuel fires) und im Erdölbereich von großem Interesse sind (Abb. 3). Speziell HNS ist ein temperaturbeständiger Explosivstoff, der insbesondere bei Sprengungen in sehr heißen Erdöllagerstätten zum Einsatz kommt. HNS ist weniger brisant als RDX, besitzt aber einen höheren Schmelzpunkt von ca. 320 °C. HNS kann direkt aus TNT durch Oxidation mittels Natriumhypochlorit in Methanol/THF-Lösung synthetisiert werden.



TATB wird durch Nitrierung von Trichlorbenzol und anschließende Umsetzung des Trichlornitrobenzols mit Ammoniak-Gas in Benzol oder Xylol erhalten.

Wie wir oben gesehen haben, ist die Zahl der zur Herstellung sekundärer Sprengstoffe geeigneten Verbindungen, die in der Geschichte bis nach dem 2. Weltkrieg eingesetzt wurden, relativ klein und überschaubar (Tab. 1 und 2). Wie wir ferner aus den Tabellen 1 und 2 entnehmen können, besitzen die leistungsfähigsten der heute eingesetzten Explosivstoffe (RDX und HMX; TNT wird lediglich noch wegen seiner Schmelz-Gießbarkeit verwendet) relativ hohe Dichten und vereinen Oxidator (Nitro- bzw. Nitramino-Gruppe) und Brennstoff (C-H-Gerüst) in einem Molekül. Einer der leistungsfähigsten modernen Explosivstoffe wurde 1987 vom NAWC in China Lake entwickelt und ist unter dem Pseudonym **CL-20** bekannt (Abb. 7, Tab. 1). Hierbei handelt es sich um eine Verbindung, die aufgrund ihrer Käfigspannung und der Anwesenheit von Nitramin-Gruppen, kombiniert mit der hohen Dichte von ca. 2 g cm⁻³, deutlich bessere Leistungsdaten aufweist als RDX oder HMX. Allerdings hat CL-20 aufgrund der recht hohen Sensitivität der ϵ -Form und sicher nicht zuletzt aufgrund der hohen Synthesekosten bislang noch keine breite Anwendung gefunden.

1.2 Neuere Entwicklungen

1.2.1 Polymer-gebundene Explosivstoffe

Um die Sensitivität zu reduzieren und die Handhabung zu erleichtern, hat man sich seit etwa 1950 mit der Erforschung sogenannter Polymer-gebundener Explosivstoffe (PBX), oder plastischer Explosivstoffe (nicht „Plastik-Sprengstoffe“!) beschäftigt. Hierbei wird versucht, den kristallinen sekundären Explosivstoff in eine Polymer-Matrix einzubringen. Einer der prominentesten Vertreter ist das „**Semtex**“. Erfunden wurde Semtex 1966 von Stanislav Brebera, einem Chemiker der VCHZ Synthestia in Semtin (daher der Name), einem Vorort von Pardubice, Tschechien. Semtex besteht zu variierenden Anteilen aus PETN und RDX, als polymere

Matrix wird in der Regel Polyisobutylen verwendet, als Plastifizierungsmittel dient meist Phthalsäure-n-octylester. Andere Polymer-Matrices können beispielsweise Polyurethane, Polyvinylalkohol, Teflon, Viton, Kel-F oder Polyester sein.

Oft bestehen aber Probleme, den polaren Nitramin-Explosivstoff (RDX) mit dem nicht-polaren Polymer (Polybutadien oder Polypropylen) zu vereinigen. Hierzu werden Additive als Bindungsverstärker eingesetzt. Beispielsweise hat sich Dantacol (DHE) als polarer Bindungsvermittler bewährt (Abb. 4).

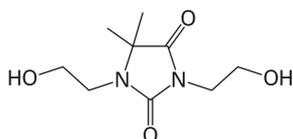


Abb. 4 Molekülstruktur von Dantacol (DHE).

Ein Problem bei den Polymer-gebundenen Explosivstoffen ist allerdings, dass durch die Anwesenheit nichtenergetischer polymerer Binder und Plastifizierungsmittel, die Leistung des eigentlichen sekundären Explosivstoffes reduziert wird. Daher versucht man, diesen „Verlust an nutzbarer Energie“ durch die Einführung energetischer Binder und Plastifizierungsmittel zu verhindern. Die prominentesten Beispiele für **energetische Binder** sind (Abb. 5a):

- poly-GLYN, Poly(glycidyl)nitrat,
- poly-NIMMO, Poly(3-nitratomethyl-3-methyl-oxetan),
- GAP, Glycidylazid-Polymer,
- poly-AMMO, Poly(3-azidomethyl-3-methyl-oxetan),
- poly-BAMO, Poly(3,3-bis-azidomethyl-oxetan).

Beispiele für **energetische Plastifizierungsmittel** sind (Abb. 5b):

- NENA-Verbindungen, Alkylnitrateoethylnitramine,
- EGDN, Ethylenglycoldinitrat,
- MTN, Metrioltrinitrat,
- BTTN, Butan-1,2,4-trioltrinitrat.

1.2.2 Neue sekundäre Explosivstoffe

Zu den „modernen“ sekundären Explosivstoffen, die sich derzeit in der Erforschung befinden, gehören **5-Nitro-1,2,4-triazol-3-one (NTO)**, **1,3,3-Trinitroazetidin (TNAZ)**, **Hexanitrohexaazawurtzitan (HNIW, CL-20)** und **Octanitrocuban (ONC)** (Abb. 7). NTO findet bereits Anwendung als sehr insensitive energetisches Material in Gasgeneratoren (Airbags) sowie in einigen Polymer-gebundenen Explosivstoffen. NTO wird gewöhnlich in einem Zwei-Stufen-Prozess aus Semicarbazid-

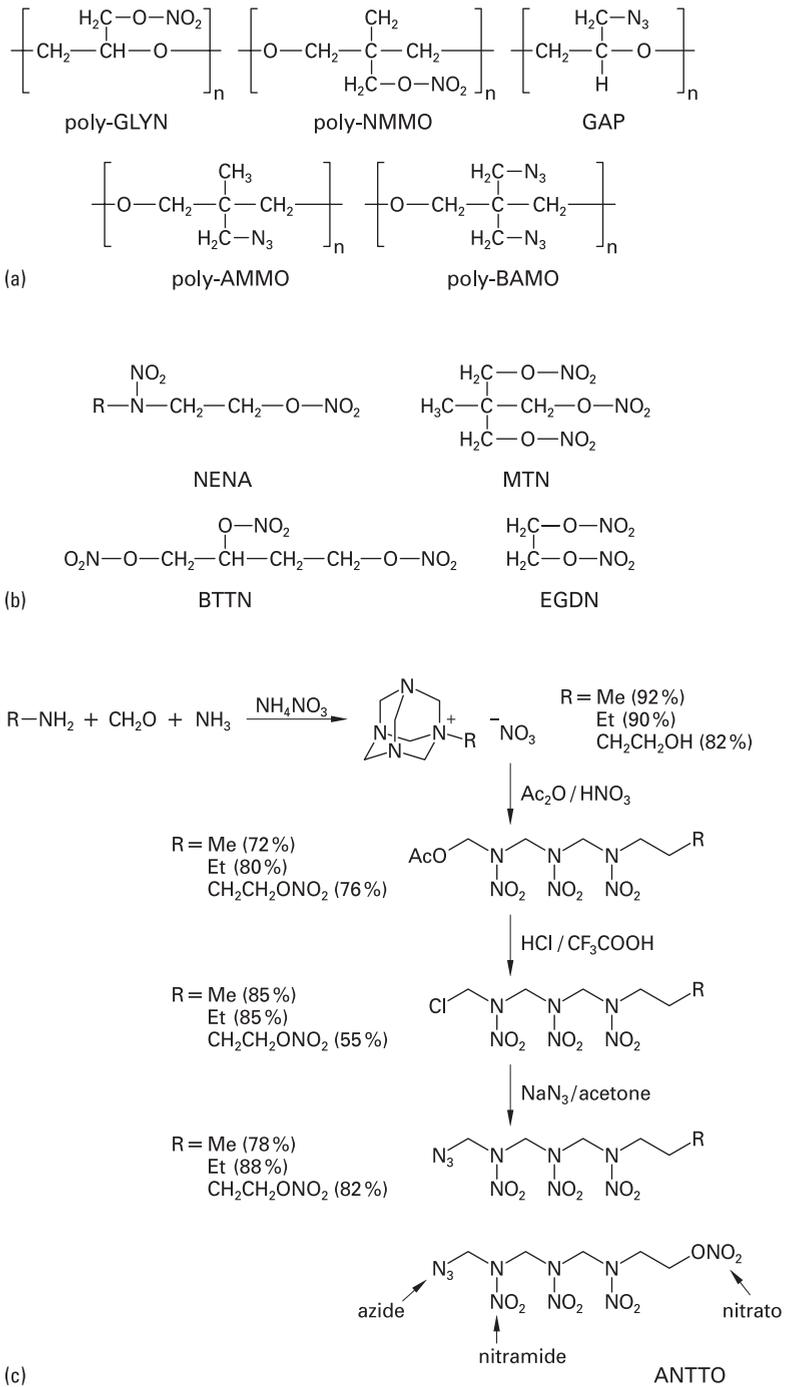
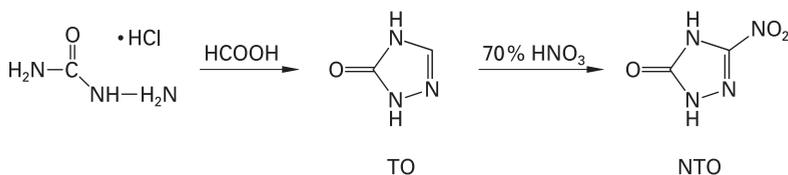


Abb. 5 Energetische Binder (a) und energetische Plastifizierungsmittel (b). Synthese einer NENA-Verbindung, ANTTO (c).

Hydrochlorid mit Ameisensäure unter Ausbildung von 1,2,4-triazol-5-one (TO) und anschließende Nitrierung mit 70%iger Salpetersäure gewonnen:



TNAZ wurde erstmals 1983 synthetisiert und vereinigt sowohl C-Nitro wie auch Nitramin-Einheiten in einem gespannten Vierringmolekül. Es gibt verschiedene Synthesewege, die zu TNAZ führen. Alle schließen mehrere Reaktionsschritte ein. Eine Möglichkeit ist in Abbildung 6 gezeigt und geht von Epichlorhydrin und ^tBu-Amin aus. Breitere Anwendung scheint die Verbindung bislang allerdings noch nicht gefunden zu haben.

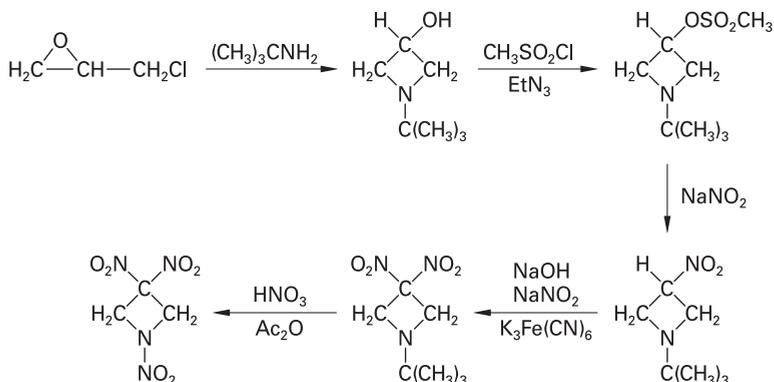


Abb. 6 Synthese von 1,3,3-Trinitroazetidin (TNAZ).

Die beiden sicher prominentesten „neuen“ hochenergetischen und gespannten Käfig-Verbindungen sind die Spezies **CL-20** (1987, A. Nielsen) und **ONC** (1997, Eaton). Während CL-20 für Forschungs- und Entwicklungszwecke bereits im 100-kg-Maßstab hergestellt wird (z. B. von SNPE oder Thiokol) sind ONC (und auch Heptanitrocuban, 2000) aufgrund der sehr schwierigen Synthese lediglich im mg-bis g-Maßstab verfügbar. Nach anfänglich großer Euphorie über die Synthese des CL-20 vor über 20 Jahren muss man heute allerdings feststellen, dass sich viele Erwartungen bislang noch nicht erfüllt haben und die meisten Explosivstoffformulierungen immer noch auf RDX basieren (s. Tab. 2). Ein großes Problem mit CL-20 ist, dass die Verbindung in verschiedenen Polymorphen auftritt, die deutlich unterschiedliche Dichten, Sensitivitäten und Leistungen besitzen. Wenn nun beispielsweise ein wenig sensitives Polymorph in einer Formulierung eingesetzt werden soll und sich dieses über Jahre in eine viel empfindlichere Form umwandelt, so kann dies große praktische Schwierigkeiten mit sich bringen.

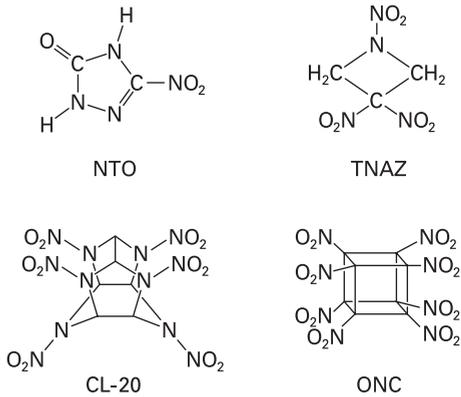


Abb. 7 Molekülstrukturen von 5-Nitro-1,2,4-triazol-3-one (NTO), 1,3,3-Trinitroazetidin (TNAZ), Hexanitrohexaazawurtzitan (CL-20) und Octanitrocuban (ONC).

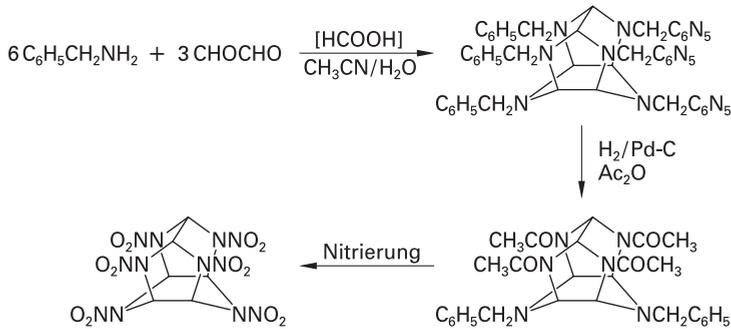


Abb. 8 Synthese von Hexanitrohexaazawurtzitan (CL-20).

Als Edukt für die Synthese von CL-20 wird Hexabenzyl-hexaazaisowurtzitan (**1**) durch säurekatalysierte Kondensations-Reaktion aus Benzylamin und Glyoxal hergestellt (Abb. 8). Anschließend wird **1** in Essigsäureanhydrid unter 1 bar Wasserstoff am Pd-C-Katalysator zu Tetraacetyl-dibenzyl-hexaazaisowurtzitan (**2**) hydriert. Die Nitrierung von **2** schließlich liefert CL-20.

Zwei weitere neue energetische Materialien wurden von der schwedischen Defense-Agency FOI von N. Latipov vorgestellt. Hierbei handelt es sich um die Verbindungen **FOX-7** und **FOX-12** (Abb. 9). Unter FOX-7 oder DADNE (Diamino-dinitro-ethen) versteht man die Verbindung 1,1-Diamino-2,2-dinitro-ethen: $(\text{O}_2\text{N})_2\text{C}=\text{C}(\text{NH}_2)_2$. Die Synthese von FOX-7 umfasst immer mehrere Reaktionsschritte. Zwei Wege, auf denen FOX-7 hergestellt werden kann sind in Abbildung 9b gezeigt. FOX-12 oder GUDN ist das Guanylharnstoff-Dinitramid: $[\text{H}_2\text{N}-\text{C}(\text{=NH}_2)-\text{NH}-\text{C}(\text{O})-\text{NH}_2]^+[\text{N}(\text{NO}_2)_2]^-$.

Interessant ist anzumerken, dass FOX-7 das gleiche C/H/N/O-Verhältnis besitzt wie RDX und HMX. Beide Verbindungen, FOX-7 und FOX-12 kommen zwar in

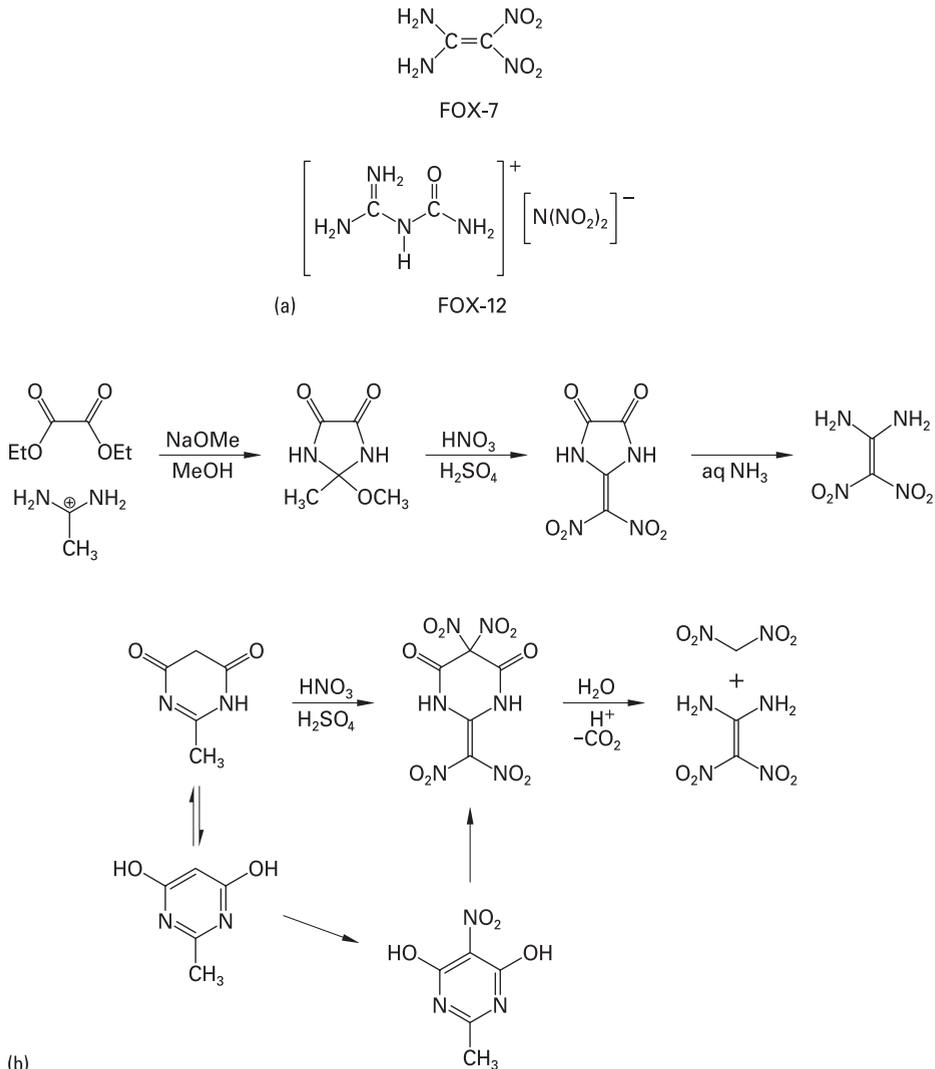


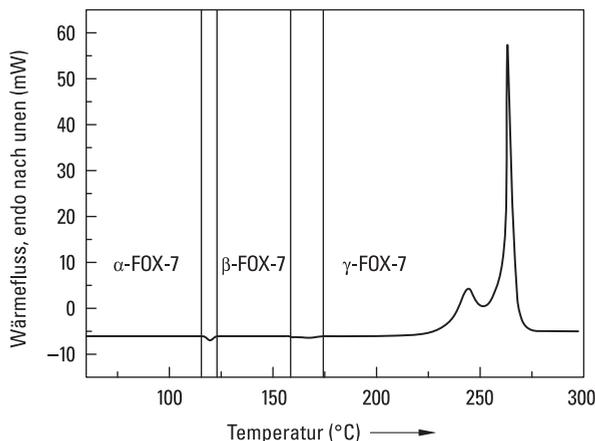
Abb. 9 (a) Molekülstrukturen von FOX-7 und FOX-12. (b) Zwei mögliche Synthesewege zur Darstellung von FOX-7.

ihrer Leistung nicht ganz an das RDX heran, sind dafür aber wesentlich insensitiver und daher interessant als „insensitive munitions“ (IM). Eine Übersicht über charakteristische Daten von FOX-7 und FOX-12 findet sich in Tabelle 3.

FOX-7 existiert in mindestens drei verschiedenen Modifikationen (α , β und γ), wobei sich die α -Form bei 389 K reversibel in die β -Form umwandelt (Abb. 10) [2]. Die β -Form wiederum wandelt sich bei 435 K in die γ -Form um, diese Phasenumwandlung ist allerdings nicht reversibel, so dass die γ -Form bei 200 K gequenchet werden kann. Zersetzung der γ -Form ist bei 504 K zu beobachten. Strukturell

Tab. 3 Charakteristische Daten von FOX-7 und FOX-12.

	FOX-7	FOX-12	RDX
Detonationsdruck, p_{C-J} / kbar	340	260	347
Detonationsgeschwindigkeit, D / m s ⁻¹	8870	7900	8750
Schlagempfindlichkeit / J	25	> 90	7.5
Reibeempfindlichkeit / N	> 350	> 352	120
ESD / J	ca. 4.5	> 3	0.2

**Abb. 10** DSC-Plot von FOX-7.

unterscheiden sich die drei Polymorphe nur wenig, wobei die Planarität der aus einzelnen FOX-7 aufgebauten Schichten von α über β zu γ hin zunimmt (Abb. 11).

Ebenfalls zu den insensitiven Explosivstoffen gehört die Verbindung **Dinitroglycoluril (DINGU)**, die bereits 1888 entwickelt wurde. Die Reaktion zwischen Glyoxal ($O=CH-CH=O$) und Harnstoff ergibt Glycoluril, welches mit 100%iger Salpetersäure leicht weiter zu DINGU nitriert werden kann. Die Weiternitrierung mit einem HNO_3/N_2O_5 -Gemisch liefert **Tetranitramin SORGUYL**. Letztere Verbindung ist wegen der hohen Detonationsgeschwindigkeit (9150 m s^{-1}) und der hohen Dichte (2.01 g cm^{-3}) von Interesse (Abb 12).

Eine weitere Klasse erst in jüngerer Zeit untersuchter Explosivstoffe sind die organischen Peroxide. Zu der Klasse der (organischen/kovalenten) Peroxide zählen die folgenden Verbindungen:

- H_2O_2 ,
- Persäuren, $R-C(O)-OOH$,
- Perseter, $R-C(O)-OO-R'$,
- Perether, $R-O-O-R'$,
- Peracetale, $R'_2C-(OOR)_2$.