

Entwicklung neuer hochenergetischer Materialien: von der Laborsynthese bis zur Anwendung

Thomas M. Klapötke, Jörg Stierstorfer, tmk@cup.uni-muenchen.de; jstch@cup.uni-muenchen.de

Ludwig-Maximilians Universität München / Department Chemie, München

„Chemie ist wenn es raucht und stinkt!“ Diesem Satz sah sich jeder Chemiker wohl schon einmal konfrontiert. Die Forschungsgruppe um Prof. Dr. Thomas M. Klapötke aus München (Ludwig-Maximilians Universität) versucht, diesem weitverbreitenden Standpunkt entgegenzutreten, indem sie neue umweltfreundliche „energetische Materialien“ entwickelt. Die Klasse der energetischen Materialien umfasst alle Stoffe, welche in kurzer Zeit eine große Menge an Energie oder Gas freisetzen können. Wichtigste Beispiele sind Sprengstoffe (primäre und sekundäre), Treibstoffe und pyrotechnische Erzeugnisse mit möglicher Anwendung im militärischen als auch zivilen Bereich. In diesem äußerst spannenden Themengebiet der präparativen Chemie ist man, neben klassischer Synthese und Charakterisierung, mit weiteren interessanten Problemstellungen wie (i) Vorhersage der energetischen Eigenschaften (ii) Leistungstests und (iii) Arbeitssicherheit konfrontiert. Auf dem Gebiet der hochenergetischen Chemie hat es in jüngerer Zeit viele neue Herausforderungen für Wissenschaftler gegeben, von denen nur einige exemplarisch genannt werden sollen.

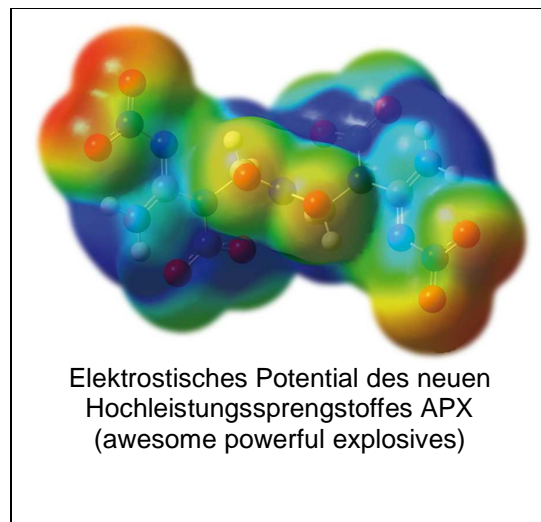
- Der Ruf nach umweltfreundlichen energetischen Materialien für zivile als auch militärische Anwendungen wird immer lauter. Viele der bisher eingesetzten Verbindungen wurden als krebserregend eingestuft.
- Das Interesse an „insensitiver“ Munition (IM) ist nach wie vor eine der wichtigsten Aufgaben bei der Erforschung neuer energetischer Materialien.
- Ganz besonders wichtig ist die Erhöhung der Präzision von militärischen Systemen, 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 militärische Ziele bewusst mit stark populierten zivilen Zentren co-lokalisiert werden. 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. Für eine effektive Verteidigungsstrategie wird der schnelle *Respons* auf „time-critical targets“, das heißt mobile Ziele immer wichtiger.
- Schließlich bietet das weite Feld der Erhöhung der „survivability“ zum Beispiel durch rauchfreie Treibstoffe und Treibladungspulver, geringere Signatur von Raketen und nicht zuletzt höherer Energiedichte eine große Herausforderung für die moderne Synthesechemie.

Wie erwähnt, treten ökologische Aspekte immer mehr in den Vordergrund. Beispielsweise wird intensiv nach „blei-freien“ Initialsprengstoffen als Ersatz für Bleiazid und Bleistyphnat gesucht. Im Bereich der sekundären Explosivstoffe wird an der Entwicklung von Alternativen zum toxischen und krebserregenden RDX (Hexogen) gearbeitet. Aufgrund der Toxizität des ClO_4^- - Ions, ist man im Bereich der Raketen-Treibstoffe (Aluminium-Ammoniumperchlorat) sehr 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.

Die wichtigsten Arbeitsschritte bei der Entwicklung eines neuen Hochleistungssprengstoffes in der Forschungsgruppe von Klapötke sind.

A) Vorhersage

Durch rechenintensive quantenmechanische Methoden kann man seit kurzer Zeit bestimmte Eigenschaften, wie beispielsweise Stabilität, Dichte, Leistung und Sensitivitäten von energetischen Molekülen vorhersagen. Die Auswertung von elektrostatischen Potentialen (Ladungsverteilung auf dem Molekül), wie in nebenstehender Abbildung gezeigt, gibt Aufschluss über die spätere Schlagempfindlichkeit des energetischen Materials. In gewöhnlichen organischen Molekülen sind die negativen



Bereiche (rot) meist geringer ausgeprägt, zeigen jedoch eine größere Amplitude. In schlagempfindlichen energetischen Nitro- und Azoverbindungen nehmen die positiven Bereiche (grün-blau) ebenfalls ein größeres Ausmaß an, weisen jedoch auch größere Amplituden auf. Bereiche mit Elektronenüberschuss (rot) sind wesentlich kleiner und schwächer ausgeprägt.

B) Synthese

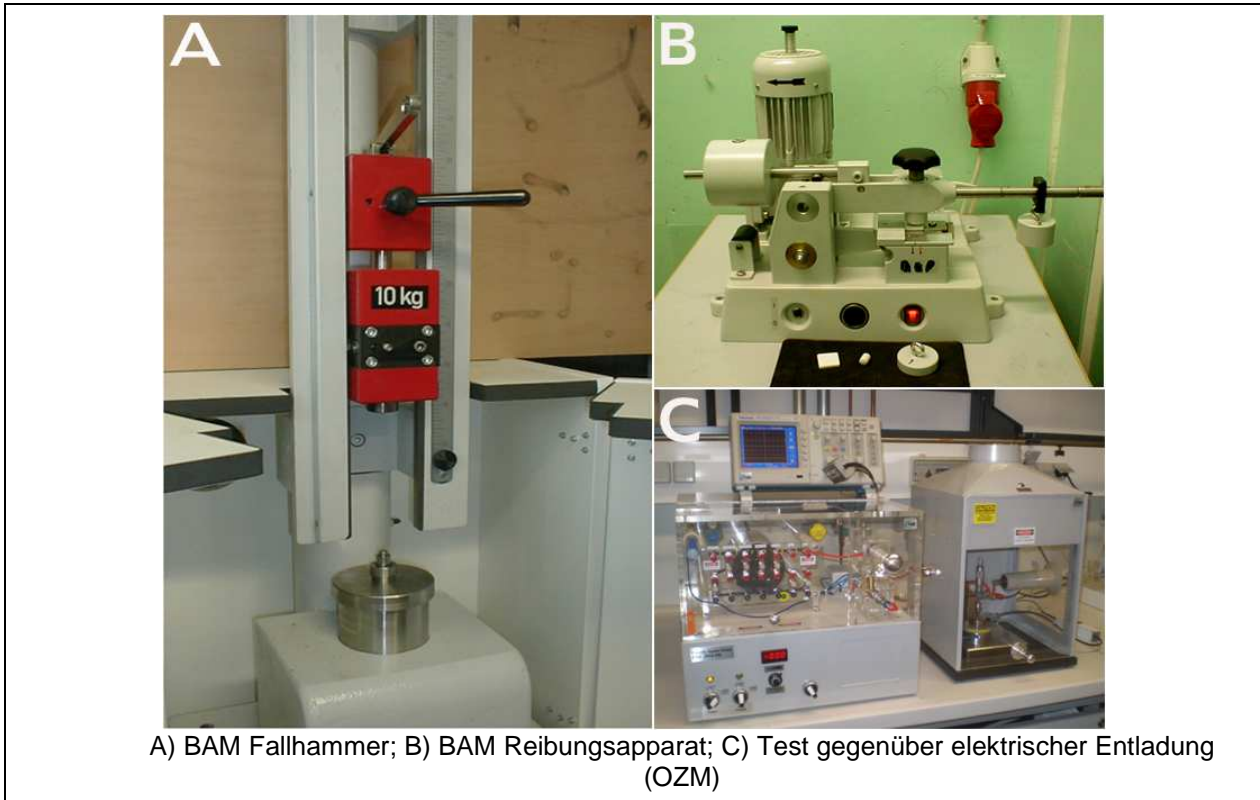
Die Synthese von neuen energetischen Materialien erfolgt unter höchsten Sicherheitsvorkehrungen unter der Einhaltung vorgeschriebener Mindestmengen. So sind bei der Erstsynthese eines neuen Stoffes keinesfalls mehr als 250 mg (!) zu überschreiten. Als zusätzlicher Arbeitsschutz werden Kevlar-Handschuhe, Unterarmschützer, Helm mit Visier, Kopfhörer, Ledermantel sowie leitfähige Schuhe getragen.



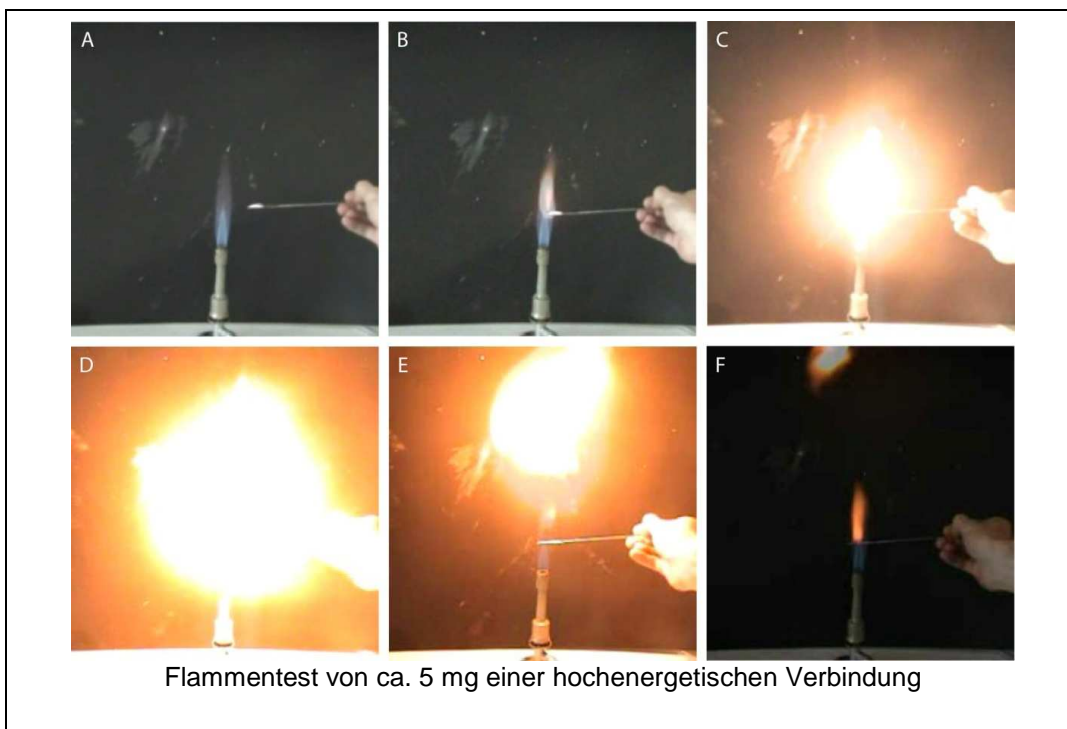
Chemisches Arbeiten unter Vollschutz

C) Charakterisierung

Neben der gewöhnlichen chemischen und physikalischen Charakterisierung wie Röntgenstrukturanalyse, NMR-Spektroskopie, Schwingungsspektroskopie, Massenspektrometrie und thermischen Analyse treten weitere, den energetischen Eigenschaften entsprechende Analysen in den Vordergrund. Unverzichtbar ist die Bestimmung der Schlag- und Reibeempfindlichkeit, sowie der Empfindlichkeit gegenüber elektrischer Entladung. Die folgende Abbildung zeigt den BAM (Bundesanstalt für Materialforschung und –prüfung) Fallhammer und Reibeapparat sowie den Test gegenüber elektrischer Entladung der Firma OZM.



Ein sehr wichtiger Test ist der sogenannte Flammen-Test, in welchem ca. 2-5 mg einer neuen Substanz mit einem Metallspatel in Kontakt mit einer Flamme gebracht werden. Durch das Verhalten (Abbrand, Detonation (mit bzw. ohne Knall), Deflagration) als auch durch den verbleibenden Rückstand (Russ, Salz) können wichtige Schlüsse in Bezug auf die Zusammensetzung, Leistung und Gefährlichkeit der synthetisierten Verbindungen gezogen werden.



D) Leistungstests

Gerade bei der Entwicklung umweltfreundlicher sekundärer Explosivstoffe sind Leistungstests unverzichtbar. Leider können die wichtigsten Kenngrößen dieser Verbindungsklasse, wie zum Beispiel die Detonationsgeschwindigkeit (V_{det}), Detonationsdruck (P_{CJ}) und die Explosionswärme (Q_{Ex}) nur experimentell aufwendig bestimmt werden. Erste Hinweise auf die Performance unter Verschluss und thermischer Belastung können im „Könen Stahlhülsen-Test“ gewonnen werden (siehe Abbildung unten). In diesem Test werden 25 mL einer energetischen Verbindung in eine Stahlhülse eingeschlossen. Im Deckel befindet sich ein Loch, mit definiertem Durchmesser. Je größer dieser Durchmesser ist, desto schwieriger ist die Zerstörung der Hülse durch thermische Initiierung (4 Bunsenbrenner) zu erreichen. Durch den Vergleich mit bekannten Verbindungen zum Beispiel TNT (6 mm) oder Hexogen (8 mm) kann die Leistungsfähigkeit neuer Verbindungen abgeschätzt werden.

