

## **THERMOANALYTISCHE UNTERSUCHUNGEN AN RAUCHFARBSTOFFEN**

G. KRIEN

*Bundesinstitut für chemisch-technische Untersuchungen beim Bundesamt für Wehrtechnik und Beschaffung (BICT), D-5357 Swisttal-1 (B.R.D.)*

(Eingegangen am 21 Mai 1984)

### **ABSTRACT**

For some dyes which produce coloured smoke on burning pyrotechnic mixtures, the following thermal and calorimetric data were measured: melting, transition, decomposition and vapour temperatures, vapour pressures, melting, transition, sublimation and vaporisation enthalpies, and the specific heats as a function of temperature in the solid and liquid state. From these data the boiling temperatures and enthalpies of dye formation were calculated. Hence, it is possible to determine the balance of energy for coloured smoke-producing pyrotechnic mixtures.

### **ZUSAMMENFASSUNG**

An Rauchfarbstoffen, die zur Erzeugung farbiger Rauche beim Abschwellen pyrotechnischer Sätze dienen, wurden folgende thermische und kalorische Daten gemessen: Schmelz- und Umwandlungstemperaturen, Zersetzungs- und Verdampfungstemperaturen, Dampfdrücke, Schmelz-, Umwandlungs-, Sublimations- und Verdampfungsenthalpien, sowie die spezifische Wärme als Funktion der Temperatur im festen und flüssigen Zustand. Aus ihnen wurden Siedetemperaturen und Rauchbildungsenthalpien berechnet. Dadurch wurde es möglich, die Energiebilanz in pyrotechnischen Rauchsätzen zu ermitteln.

### **EINLEITUNG**

Farbige Rauche werden mit pyrotechnischen Sätzen erzeugt. Diese pyrotechnischen Rauchsätze bestehen aus Komponenten, die nach Anzündung exotherm miteinander reagieren, dem sogenannten Heizbett und aus organischen Rauchfarbstoffen. Beim Verschwellen oder Abbrennen des Heizbettes des Rauchsatzes verdampfen die Farbstoffe und bilden als Aerosol farbige Rauche, die für Signalzwecke verwendet werden. Derartige Rauchsätze sind bisher kaum systematisch physikalisch-chemisch untersucht worden. Daher waren quantitative Angaben über Vorgänge beim Verschwellen der Rauchsätze und auch über optimale Anforderungen an das Heizbett und über den Energiebedarf beim Erwärmen und Verdampfen der Rauchfarbstoffe bisher nicht möglich.

TABELLE 1  
Ergebnisse thermoanalytischer Messungen von charakteristischen Temperaturen von Rauchfarbstoffen

Lfd. Nr.	Rauchfarbstoff		C.I. Nr.	$T_U$ (°C / K)	$T_F$ (°C / K)	$T_K$ (°C / K)	$T_{ZL}$ (°C)	$T_{ZN}$ (°C)	$T_V$ (°C)
	Chemische Bezeichnung	Firmen-Bezeichnung							
1	1-Aminoanthrachinon	Rauchorange G	37275	—	252	436	477	455	206
2	1-Amino-2-methyl-anthrachinon	Rauchorange	60700	180	203	403	455	461	200
		LK 6044		453	476	676			
3	1-Amino-2-brom-4- <i>p</i> -toluidino-anthrachinon	Rauchblau R	62100	—	232	457	260	264	260
				505	730				
4	1-Amino-2-methyl-4- <i>p</i> -toluidino-anthrachinon	Rauchblau C	62080	—	268	635	330	430	290
				541	908				
5	Anisol-2-azo-1,2-naphthol	Sico-Fettrot	12150	—	180	365	235	225	203
		BG neu		453	638				
6	<i>p</i> -Diethylamino-azobenzol	Sico-Fettgelb P	11021	—	91	527	300	> 390	170
				364	800				
7	1,4-Diamino-anthrachinon	Rauchviolet	61100	259	261	645	470	466	227
		LK 6064		532	534	918			
8	1,5-Diamino-anthrachinon	Rauchrot F	—	—	314	675	437	440	257
				587	948				
9	1,4-Diisobutyl-aminoanthrachinon	Ceresblau R	—	—	140	1080	244	265	222
				413	1353				
10	1,4-Di- <i>n</i> -butyl-aminoanthrachinon	Sico-Fettblau	—	105	116	438	280	263	206
		50401 N		378	389	711			

11	1,4-Dimethylamino-anthrachinon	Rauchfarbstoff blau	61500	—	210	376	233	249	199
12	1,4-Dihydroxy-anthrachinon	Rauchorange R	58050	174 447	194 467	458 731	436	> 455	162
13	2-Hydroxi-1-phenyl-azonaphthalin	Sico-Fettorange R	12055	—	125	361	195	229	157
14	2-Hydroxi-4- <i>p</i> -toluidinoanthra- chinon	Macro-Lexviolett B	60725	158 431	398 461	634 659	336	438	181
15	1-Methylamino-anthrachinon	Rauchrot M	60505	—	164	426	426	451	180
16	1-Methylamino-4- <i>m</i> -toluidino-anthrachinon	Sico-Fettblau R 8075	61520	—	143 416	444 717	190	290	260
17	1-Methylamino-4- <i>p</i> -toluidino-anthrachinon	Rauchblau A	61525	—	197 470	458 731	272	272	236
18	2-Phthalo- chinolin	Waxoline Yellow T	47000	152 <sup>a</sup> 425	236 509	467 740	380	435	243
19	Phenyl-1-azo-4,3-methyl-1-phenyl-5-hydroxypyrazol	Sico-Fett-zitronengelb 5G3	12700	—	146 419	1387 1660	204	206	194
20	<i>p, p'</i> -Tetramethyldi-amino-diphenyl- ketonimin- hydrochlorid	Auramin Konz.	41000	—	260	— <sup>b</sup>	216	236	204

<sup>a</sup> Dehydratation: 1,5 Mol H<sub>2</sub>O.

<sup>b</sup> Messung wegen Zersetzung nicht möglich.

Die erforderlichen thermischen und kalorischen Daten sind mit thermoanalytischen Methoden messbar und wurden daher für 20 übliche Rauchfarbstoffe bestimmt.

#### VERSUCHSDURCHFÜHRUNG

Die Messungen wurden an 20 Rauchfarbstoffen technischer Reinheit durchgeführt. Die chemische Bezeichnung, die Firmenbezeichnung und die Colour-Index-Nr. [1] der einzelnen Substanzen sind aus Tabelle 1 zu ersehen.

Die Daten wurden unter folgenden Versuchsbedingungen ermittelt:

(1) Schmelz-, Umwandlungs-, Zersetzungs- und Verdampfungstemperatur:

##### *Simultan-DTA-TG*

Probenmenge	10 bis 20 mg
Heizrate	6 K min <sup>-1</sup>
Atmosphäre	trockene Luft oder trockener Stickstoff
Tiegelmaterial	Al oder Porzellan
Gerät	Thermoanalyzer II, Mettler

(2) Dampfdruck, Sublimations- und Verdampfungsenthalpien:

##### *Thermowaage mit Knudsen-Zelle*

Probenmenge	ca. 500 mg
Effusionsöffnung	3 mm Ø
Umgebungsdruck der Messzelle	ca. $1 \times 10^{-5}$ mbar
Temperaturbereich des Ofens	50 bis 165 °C
Gerät	Thermoanalyzer II, Mettler, mit Vakuumsystem

(3) Umwandlungs-, Schmelz- und Zersetzungsenthalpien, spezifische Wärme:

##### *Dynamische Differenz-Kalorimetrie (DDK)*

Probenmenge	2 bis 10 mg
Probenträger	Al-Kapseln, verschlossen
Atmosphäre	Luft oder Stickstoff
Gerät	Mettler TA 2000 und Mettler TA 3000

## THERMISCHE UND KALORISCHE DATEN

*Charakteristische Temperaturen*

Zur Bestimmung der Kristallumwandlungs- und Schmelztemperatur wurde die Simultan-DTA-TG-Apparatur mit den Vergleichssubstanzen der ICTA [2] kalibriert. Die gemessenen Temperaturen sind aus Tabelle 1 zu entnehmen. Abbildung 1 zeigt Kurven der Simultan-DTA-TG-Messung von Anisol-2-azo-1,2-naphthol. Als Zersetzungstemperatur  $T_{ZL}$  wurde die niedrigste Temperatur angegeben, bei der unter den angewendeten Versuchsbedingungen die exotherme Zersetzung des Rauchfarbstoffes unter der Einwirkung von Luft aus der DTA-Kurve erkennbar ist. Die Zersetzungstemperatur ist keine, den Stoff charakterisierende Konstante, sie gibt aber wertvolle Informationen über das allgemeine thermische Verhalten des Rauchfarbstoffes. Da der Farbstoff im Rauchsatz beim Abschwelen nicht in Luft, sondern in den Schwelgasen ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$  u.s.w.) thermisch beansprucht wird, wurde auch die Temperatur des Beginns der exothermen Zersetzung in Stickstoff  $T_{ZN}$  gemessen. Die ermittelten Temperaturen sind in Tabelle 1 enthalten. Als Verdampfungstemperatur  $T_V$  wurde die niedrigste Temperatur angegeben, bei der unter den angewandten Versuchsbedingungen der Gewichtsverlust, der durch die Verdampfung bedingt ist, erkennbar ist. Auch diese Tempera-

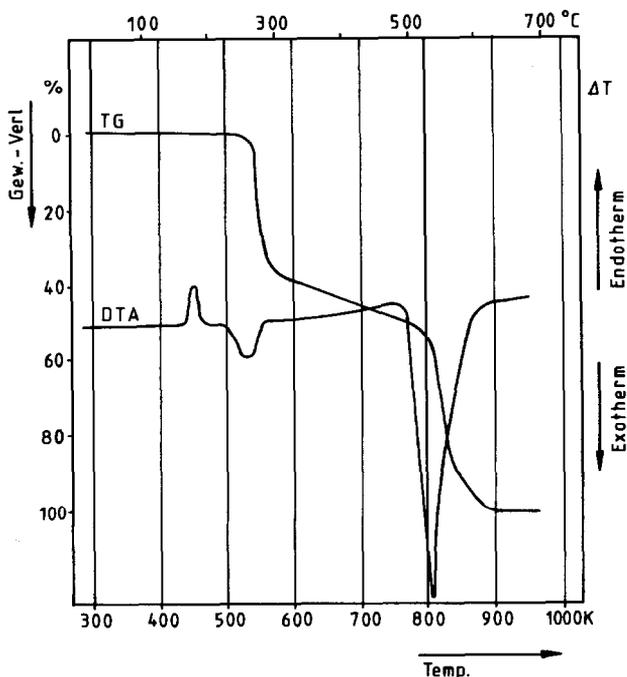


Abb. 1. Simultan-DTA-TG-Kurven von Anisol-2-azo-1,2-naphthol.

tur  $T_V$  hängt stark von den Versuchsbedingungen, insbesondere von Heizrate und Tiegförm ab.

$T_V$  ist insofern keine Stoffkonstante; sie dient aber zur Grob-Information über das Verdampfungsverhalten eines Rauchfarbstoffes und wird in technischen Spezifikationen [3] angegeben. Die Temperatur  $T_V$  wird im allgemeinen durch Aufbringen des Farbstoffes auf erhitztes Kupferblech, und Beobachten der ersten sichtbaren farbigen Dämpfe gemessen. Die thermogravimetrisch gemessenen Werte von  $T_V$  stimmen mit den so ermittelten befriedigend überein. Bei den thermogravimetrisch erhaltenen Temperaturen  $T_V$  haben die Rauchfarbstoffe einen Dampfdruck von  $0,35 \pm 0,28$  mbar. Dieser Mittelwert resultiert aus Einzelwerten, die aus Dampfdruckkurven von 20 Rauchfarbstoffen berechnet wurden.

Die in Tabelle 1 angegebenen Siedetemperaturen  $T_K$  wurden aus den ermittelten Dampfdruck-Temperatur-Kurven berechnet, unter der Annahme, dass die im experimentell zugänglichen Temperaturbereich ermittelte Druck-Temperatur-Abhängigkeit der Form

$$\ln p = A - \frac{B}{T} \quad (1)$$

bis zur Siedetemperatur gültig ist. In den Fällen, in denen nur der Dampfdruck über der festen Phase gemessen werden konnte, wurde die Dampfdruck-Temperatur-Abhängigkeit unter Berücksichtigung der gemessenen Schmelzenthalpie und gegebenenfalls der ermittelten Kristallumwandlungsenthalpie berechnet. Der allgemeine Ausdruck für die Siedepunktberechnung lautet

$$T_K = \frac{\Delta H_{\text{subl}} - \Delta H_U - \Delta H_F}{R(A_F - \ln p_{1033})} \quad (2)$$

Darin bedeuten

- $T_K$  Siedetemperatur (K)
- $T_U$  Kristallumwandlungstemperatur (K)
- $T_F$  Schmelztemperatur (K)
- $\Delta H_{\text{subl}}$  Sublimationsenthalpie ( $\text{J mol}^{-1}$ )
- $\Delta H_U$  Umwandlungsenthalpie ( $\text{J mol}^{-1}$ )
- $\Delta H_F$  Schmelzenthalpie ( $\text{J mol}^{-1}$ )
- $R$  Allgemeine Gaskonstante ( $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ )
- $A_F$  Koordinatenabschnitt der Dampfdruck-Temperatur-Beziehung (1) der festen Phase unterhalb der Kristallumwandlungstemperatur
- $p_{1033}$  Dampfdruck bei 1033 mbar

### Phasenänderungsenthalpien

Die Enthalpien von Kristallumwandlungen und Schmelzvorgängen wurden mittels Dynamischer Differenzkalorimetrie (DDK) gemessen [4]. Von dem

Farbstoff 2-Phthalochinolin wurde so auch die Dehydratationsenthalpie bestimmt. Zur Kalibrierung wurden die Schmelzenthalpien von Indium verwendet. Die Resultate der Messungen sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Die Sublimationsenthalpien wurden aus den Dampfdruck-Temperatur-Abhängigkeiten (1) berechnet, indem die Grösse  $B$  aus Gleichung (1) mit der Gaskonstanten  $R$  multipliziert wurde. Beim Messen der Dampfdruckkurve über der festen Phase ergab sich so die Sublimationsenthalpie  $\Delta H_{\text{subl}}$ , aus Dampfdruckmessungen über der flüssigen Phase die Verdampfungsenthalpie  $\Delta H_{\text{v}}$ .

Aus Sublimations- und Schmelzenthalpien lassen sich durch die Beziehung

$$\Delta H_{\text{v}} = \Delta H_{\text{subl}} - \Delta H_{\text{F}} \quad (3)$$

Verdampfungsenthalpien  $\Delta H_{\text{v}}$  berechnen. Die erhaltenen Werte sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

### *Dampfdruck-Temperatur-Funktionen*

Die Messung der Abhängigkeit des Dampfdruckes von der Temperatur erfolgte thermogravimetrisch [5] nach der Knudsen-Effusionsmethode [6,7], die für niedrige Dampfdrücke zwischen  $10^0$  und  $10^{-7}$  mbar brauchbar ist. Dabei wurde die Geschwindigkeit, mit der die gasförmigen Moleküle die Öffnung einer Effusionszelle passieren, gravimetrisch bei vorwählbarer, konstanter Temperatur gemessen. Die Knudsenzelle befand sich auf der Thermowaage in einem Vakuum von ca.  $10^{-5}$  mbar. Aus der Massenänderung  $\Delta m/\Delta t$  lässt sich der Dampfdruck  $p$  bei Kenntnis des Diffusionszellenöffnungsquerschnittes  $q$ , der Molmasse  $M$  und der Versuchstemperatur  $T$  nach der idealen Knudsen-Gleichung

$$p = \frac{\Delta m}{\Delta t} \frac{1}{q} \sqrt{\left( \frac{2\pi RT}{M} \right)} \quad (4)$$

berechnen. Die Abhängigkeit des Dampfdruckes von der Temperatur ist für kleine Temperaturintervalle in der Form (1) angebar. Organische Verbindungen wie Anthracen, *p*-Phenacetin und Benzoesäure gehorchen der Beziehung (1) hinreichend [5,8,9]. Abbildung 2 zeigt die Dampfdruckkurve in Form der Gleichung (1) von Anisol-2-azo-1,2-naphthol. Aus Tabelle 2 sind die Koeffizienten  $A$  und  $B$  der Dampfdruckkurve für 20 Rauchfarbstoffe angegeben, einschliesslich ihrer Standardabweichungen. Auch der Temperaturbereich, in dem die Dampfdruckkurve gemessen wurde, ist aus Tabelle 2 zu ersehen.

Aus der Literatur [12] sind Sublimationsenthalpien von 1-Aminoanthrachinon ( $120 \text{ kJ mol}^{-1}$ ;  $25^\circ \text{C}$ ) und Auramin ( $460,5 \text{ J g}^{-1}$ ) bekannt. Diese Werte liegen geringfügig über den Werten dieser Arbeit.

TABELLE 2

Ergebnisse der thermoanalytischen Messungen von Phasenübergangsenthalpien und spezifischen Wärmern von Rauchfarbstoffen

Nr.	Lfd Rauchfarbstoff	Mol- masse	$\Delta H_U$ ( $J g^{-1}$ )	$\Delta H_F$ ( $J g^{-1}$ )	$\Delta H_{subl}$ ( $J g^{-1}$ )	$\Delta H_V$ ( $J g^{-1}$ )	Dampfdruck $p$ (mbar)	Temp.-Bereich		Spezifische Wärme ( $J g^{-1} K^{-1}$ )		$\Delta H_{RB}$ ( $KJ g^{-1}$ )
								ln $p = A - B/T$		$c_p = a + bT$		
								A	B	Fest	Flüssig	
1	1-Aminoanthra- chinon	223, 233	—	126,98 $\pm 2,85$	521,0 $\pm 17,5$	394,2 $\pm 17,5$	95–120	28,35 $\pm 1,24$	13992 $\pm 472$	–0,074 0,00476	3,71 –0,0045	1,12 1,31
2	1-Amino-2-methyl- anthrachinon	237, 260	31,61 $\pm 0,30$	81,68 $\pm 0,89$	525,2 $\pm 30,8$	411,8 $\pm 30,8$	87–115	31,21 $\pm 2,35$	14990 $\pm 884$	0,462 0,00269	1,24 0,0023	1,31 1,11
3	1-Amino-2-brom- 4- <i>p</i> -toluidino- anthrachinon	407, 274	—	95,35 $\pm 3,23$	410,0 $\pm 14,7$	311,1 $\pm 14,7$	145–165	37,29 $\pm 1,67$	20081 $\pm 726$	0,158 0,00297	–1,97 0,0062	1,11 1,17
4	1-Amino-2-methyl- 4- <i>p</i> -toluidino- anthrachinon	342, 401	—	120,71 $\pm 2,07$	415,3 $\pm 3,5$	291,8 $\pm 3,5$	145–162	29,48 $\pm 0,33$	17103 $\pm 141$	0,270 0,00378	–5,13 0,012	2,17 1,04
5	Anisol-2-azo- 1,2-naphthol	278, 313	—	100,82 $\pm 3,59$	511,6 $\pm 7,9$	410,7 $\pm 7,9$	102–115	35,95 $\pm 0,69$	17128 $\pm 261$	–0,023 0,00478	5,67 –0,0079	1,04 2,23
6	<i>p</i> -Diethylamino- azobenzol	253, 350	—	67,77 $\pm 0,47$	360,8 $\pm 11,4$	293,3 $\pm 11,4$	57–80	23,77 $\pm 1,03$	10999 $\pm 352$	–3,493 0,0170	4,01 –0,0001	2,23 1,11
7	1,4-Diamino- anthrachinon	238, 248	20,15 $\pm 9,11$	83,08 $\pm 3,41$	430,2 $\pm 40,7$	327,0 $\pm 40,7$	105–130	22,69 $\pm 2,96$	12335 $\pm 1169$	0,164 0,00323	3,61 –0,0038	1,11 1,56
8	1,5-Diamino- anthrachinon	238, 248	—	173,81 $\pm 2,77$	497,8 $\pm 20,1$	324,0 $\pm 20,1$	132–154	25,22 $\pm 1,39$	14248 $\pm 580$	0,375 0,00332	1,65 –0,0002	1,56 1,78
9	1,4-Diisobutyl- aminoanthra- chinon	350, 465	—	21,60 $\pm 2,48$	221,4 $\pm 6,0$	199,7 $\pm 6,0$	95–115	15,37 $\pm 0,69$	9337 $\pm 258$	–0,674 0,00712	4,64 –0,0036	1,78 1,38
10	1,4-Di- <i>n</i> -butyl- aminoanthra- chinon	350, 465	18,8 $\pm 0,4$	60,5 $\pm 1,1$	411,5 $\pm 6,6$	332,1 $\pm 6,6$	116–125	26,30 $\pm 0,69$	14001 $\pm 276$	–1,033 0,00846	1,52 0,0017	1,38 1,38

11	1,4-Dimethyl- aminoanthra- chinon	266, 302	—	82,88 ± 3,57	570,0 ± 14,6	484,8 ± 14,6	112–140	36,47 ± 1,18	18255 ± 470	1,247 0,0019	3,86	– 0,0033	1,26
12	1,4-Dihydroxi- anthrachinon	240, 217	23,31 ± 0,37	75,39 ± 1,00	426,3 ± 17,9	327,6 ± 17,9	80–100	26,06 ± 1,45	12318 ± 524	– 0,545 0,00398	6,60	– 0,0096	0,89
13	2-Hydroxi-1- phenyl-azo- naphthalin	248, 287	—	74,71 ± 4,75	470,0 ± 21,7	395,1 ± 21,7	77–101	31,17 ± 1,80	14036 ± 655	– 0,376 0,00518	2,67	– 0,0025	0,94
14	2-Hydroxi-4- <i>p</i> - toluidino- anthrachinon	329, 359	3,58 ± 0,58	74,17 ± 1,64	367,4 ± 23,1	289,7 ± 23,1	76–105	31,04 ± 2,50	14553 ± 910	0,102 0,00646	4,34	– 0,0055	1,09
15	1-Methylamino- anthrachinon	237, 260	—	111,86 ± 1,73	488,5 ± 14,8	376,8 ± 14,8	90–110	29,62 ± 1,13	13944 ± 424	0,107 0,00480	7,68	– 0,012	0,90
16	1-Methylamino- 4- <i>m</i> -toluidino- anthrachinon	342, 401	—	68,43 ± 2,25	445,1 ± 13,7	376,8 ± 13,7	145–161	28,57 ± 1,34	15514 ± 568	0,058 0,00299	7,63	– 0,012	0,90
17	1-Methylamino-4- <i>p</i> -toluidino- anthrachinon	342, 401	—	87,38 ± 6,21	449,5 ± 11,4	362,1 ± 11,4	130–153	35,00 ± 1,12	18514 ± 468	0,035 0,00378	5,48	– 0,072	1,00
18	2-Phthalochinolin	291, 309	43,83 <sup>a</sup> ± 1,09	38,28 ± 4,18	387,7 ± 20,9	349,4 ± 20,9	100–135	25,85 ± 1,84	13396 ± 719	0,051 0,00331	7,94	– 0,011	1,30
19	Phenyl-1-azo- 4,3-methyl-1- phenyl-5-hydroxi- pyrazol	278, 316	—	94,86 ± 1,04	283,5 ± 7,5	188,6 ± 7,5	67–91	18,32 ± 0,72	9496 ± 253	– 0,629 0,00529	4,20	– 0,0030	1,78
20	<i>p, p'</i> -Tetramethyl- diaminodi- phenyl-ketonimin- hydrochlorid	303, 838	—	— <sup>b</sup>	428,2 ± 21,4	— <sup>b</sup>	120–135	30,00 ± 1,96	15655 ± 783	0,061 0,00467	— <sup>b</sup>	— <sup>b</sup>	— <sup>b</sup>

<sup>a</sup> Dehydratationsenthalpie.<sup>b</sup> Messung oder Berechnung wegen Zersetzung nicht möglich.

### Spezifische Wärmen

Die spezifische Wärme bei konstantem Druck  $c_p$  wurde von 20 Rauchfarbstoffen mittels DDK als Funktion der Temperatur ermittelt. Die Grundlagen des Messverfahrens wurden von O'Neill [10] angegeben. In folgenden Temperaturbereichen wurde die  $c_p$ - $T$ -Funktion gemessen:

- (a) Von 25 °C bis zur Kristallumwandlungs- oder Schmelztemperatur;
- (b) Von der Schmelztemperatur bis zum Beginn der Farbstoffzersetzung.

Die  $c_p$ - $T$ -Funktionen wurden in der Form

$$c_p = a + bT (\text{J g}^{-1}\text{K}^{-1}) \quad (5)$$

dargestellt. Die Werte der Koeffizienten  $a$  und  $b$  sind in Tabelle 2 sowohl für die festen als auch für die flüssigen Farbstoffe zusammengestellt.

In den kleinen Temperaturbereichen zwischen Kristallumwandlungs- und Schmelztemperaturen waren die  $c_p$ - $T$ -Funktionen experimentell nicht zu ermitteln. Für die Berechnungen der Rauchbildungsenthalpie  $\Delta H_{\text{RB}}$  wurden die entsprechenden Koeffizienten  $a$  als Mittelwert aus  $a_{\text{flüss.}}$  und  $a_{\text{fest}}$  geschätzt

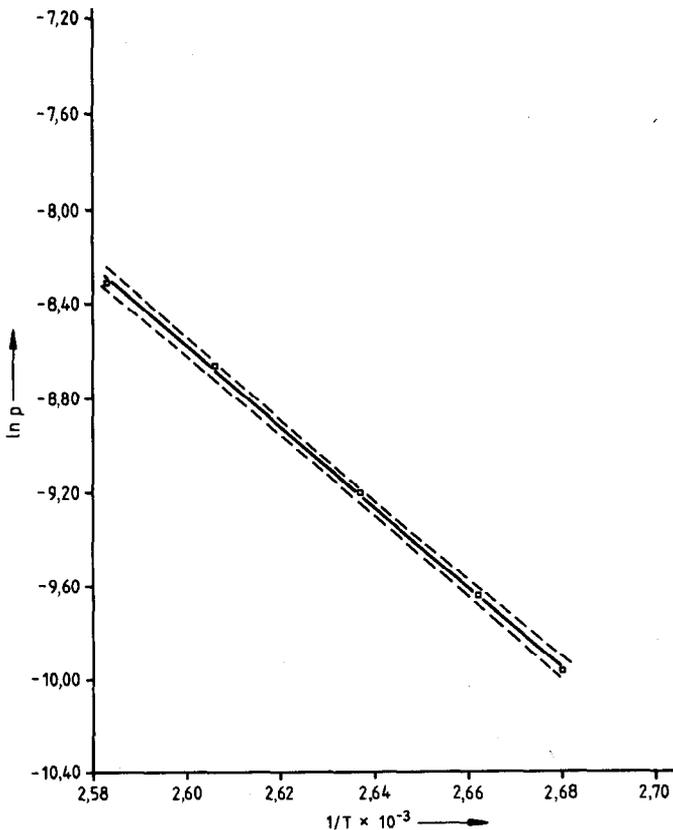


Abb. 2. Dampfdruck-Temperaturabhängigkeit von Anisol-2-azo-1,2-naphthol.

und die Koeffizienten  $b$  der Phase unter der Kristallumwandlungstemperatur verwendet. Wegen der nur kleinen Temperaturbereiche, in denen die Hochtemperaturphasen existieren, sind die dadurch bedingten Fehler bei der Berechnung von  $\Delta H_{RB}$  vernachlässigbar gering.

Die Resultate der  $c_p$ -Messungen der flüssigen Farbstoffe schwankten stärker als methodisch bedingt, da die Dampfdrucke bei diesen Temperaturen bereits so erheblich sind, dass die Verdampfung infolge des unterschiedlichen Abschlusses der Al-Kapseln die  $c_p$ -Messwerte beeinflusste. Für eine Berechnung der Rauchbildungsenthalpie sind die Resultate noch ausreichend sicher messbar.

### *Rauchbildungsenthalpie*

Zur Betrachtung der Energiebilanz von pyrotechnischen Rauchsätzen benötigt man die Kenntnis der Energie, die erforderlich ist, um eine bestimmte Menge eines Rauchfarbstoffes vom festen Zustand bei Raumtemperatur in den Gaszustand bei Siedetemperatur zu bringen. Dieser Wert soll als Rauchbildungsenthalpie  $\Delta H_{RB}$  bezeichnet werden, wenn der Rauchbildungsvorgang bei konstantem Druck durchgeführt wird. Der Betrag von  $\Delta H_{RB}$  setzt sich aus dem durch die spezifische Wärme bedingten Anteil und dem durch Phasenänderungsenthalpien, wie Kristallumwandlungs-, Schmelz- und Verdampfungsenthalpie bedingten Anteil wie folgt zusammen

$$\Delta H_{RB} = \int_{298}^{T_U} c_{p1} dT + \Delta H_U + \int_{T_U}^{T_F} c_{p2} dT + \Delta H_F + \int_{T_F}^{T_K} c_{p3} dT + \Delta H_V \quad (6)$$

Führt man die  $c_p$ - $T$ -Funktion nach (5) ein und integriert, so ergibt sich

$$\begin{aligned} \Delta H_{RB} = & (T_U - 298) a_1 + (T_U^2 - 298^2) \frac{b_1}{2} + \Delta H_U + (T_F - T_U) a_2 \\ & + (T_F^2 - T_U^2) \frac{b_2}{2} + \Delta H_F + (T_K - T_F) a_3 + (T_K^2 - T_F^2) \frac{b_3}{2} + \Delta H_V \quad (7) \end{aligned}$$

Darin sind  $a_1$  und  $b_1$  die Koeffizienten aus (5) für die feste Tieftemperaturphase,  $a_2$  und  $b_2$  die der festen Hochtemperaturphase und  $a_3$  und  $b_3$  die der flüssigen Phase.

Die nach (7) berechneten Werte von  $\Delta H_{RB}$  sind aus Tabelle 2 zu entnehmen.

Die Wahl der Siedetemperatur  $T_K$  als obere Integrationsgrenze in Gleichung (6) ermöglicht es, die Rauchbildungsenthalpie als Kenngröße des Rauchfarbstoffes anzugeben. Bei Farbstoffen, für die eine sehr hohe Siedetemperatur ( $T_K > 800$  K) berechnet wurden, ist diese Wahl jedoch problematisch. Für die Berechnung der Energiebilanz von Rauchsätzen ist es in diesem Fall sinnvoller, diejenige Temperatur als obere Integrationsgrenze zu wählen, die beim Schwelen des Heizbettes oder des Rauchsatzes gemessen wurde.

TABELLE 3  
Energiebilanz pyrotechnischer Rauchsätze

Lfd. Nr.	Chem. Zusammensetzung der Rauchsätze (%)	Temperaturbasis (K)	Rauchbildungsenthalpie (kJ g <sup>-1</sup> )	Satzanteil (kJ g <sup>-1</sup> )	Heizbettenenthalpie (kJ g <sup>-1</sup> )	Satzanteil (kJ g <sup>-1</sup> )	Inertstoffwärmungsenthalpie (kJ g <sup>-1</sup> )	Satzanteil (kJ g <sup>-1</sup> )	Enthalpiedifferenz (kJ g <sup>-1</sup> )	Energiebilanz (%)
1	24 KClO <sub>3</sub> 30 Milchzucker 46 <i>p</i> -Diethylaminoazobenzol	$T_K = 800$ $T_{HB} = 689$	2,23	1,03	1,96	1,06			0,03 0,24	3 22
2	31 KClO <sub>3</sub> 25 Milchzucker 44 1,4-Dihydroxyanthrachinon	$T_K = 731$ $T_{HB} = 769$	0,89	0,39	2,02	1,13			0,74 0,75	65 66
3	25 KClO <sub>3</sub> 25 Milchzucker 48 2-Hydroxy-1-phenylazonaphthalin	$T_{HB} = 729$ $T_K = 634$	0,94	0,45	2,00	1,00			0,54	54
4	28 KClO <sub>3</sub> 28 Milchzucker 44 2-Hydroxy-1-phenylazonaphthalin	$T_{HB} = 729$ $T_K = 634$	0,94	0,41	2,00	1,12	0,33	0,01	0,71	63

5	25 $\text{KClO}_3$ 24 Milchzucker 50 1-Methylamino- anthrachinon 1 $\text{SiO}_2$	( $T_{\text{HB}} = 734$ ) $T_{\text{K}} = 699$	0,90	0,45	2,01	0,98	0,53	54
6	25 $\text{KClO}_3$ 24 Milchzucker 50 1,4-Diamino- anthrachinon 1 $\text{SiO}_2$	$T_{\text{K}} = 918$ $T_{\text{HB}} = 737$	1,11 1,03	0,56 0,52	2,01	0,98	0,42 0,46	43 47
7	26 $\text{KClO}_3$ 30 Milchzucker 3 Methylcellulose 27 2-Hydroxi-1- phenylazo- naphthalin 9 1,4-Di- <i>n</i> - butylamino- anthrachinon 5 $\text{SiO}_2$	( $T_{\text{HB}} = 703$ ) $T_{\text{K}} = 634$	0,94	0,25	0,796	0,45	0,74 0,47 0,05	11
8	26 $\text{KClO}_3$ 30 Milchzucker 3 Methylcellulose 27 2-Hydroxi-1- phenylazo- naphthalin 9 1,4-Dihydroxi- anthrachinon 5 $\text{SiO}_2$	( $T_{\text{HB}} = 703$ ) $T_{\text{K}} = 634$ ( $T_{\text{K}} = 731$ )	0,94	0,25 0,08 $\Sigma 0,33$	0,796	0,45	0,33 0,10 0,02	22

## ENERGIEBILANZ VON RAUCHSÄTZEN

Zum Verständnis der Vorgänge, die beim Abschwelen eines Rauchsatzes vor sich gehen, ist die Kenntnis der Energiebilanz erforderlich. Dazu ist ein Vergleich von der vom Rauchfarbstoff benötigten Energie mit der vom Heizbett zur Verfügung gestellten Zersetzungswärme notwendig.

Als Enthalpie, die das Heizbett bei der exothermen Zersetzungsreaktion liefert, wird die thermoanalytisch messbare Zersetzungsenthalpie betrachtet. Da der Reaktionsablauf kompliziert ist, schwanken die Werte der Zersetzungsenthalpie erheblich. Trotzdem sind die Werte für die Betrachtung der Energiebilanz sinnvoll und ausreichend sicher. Das am häufigsten verwendete Heizbett von Rauchsätzen ist ein Gemisch aus Kaliumchlorat und Milchzucker. Die Zersetzungswärme  $\Delta H_{\text{HB}}$  von derartigen Gemischen wurde durch DDK gemessen. Sie lässt sich als Funktion der chemischen Zusammensetzung  $x_i$  ( $0 < x_i < 1$ ;  $i = \text{KClO}_3$ ) als Regression 2. Grades wie folgt angeben

$$\Delta H_{\text{HB}} = 1190 + 2674x_i - 2074x_i^2 \quad \text{für } 0,43 < x_i < 0,65 \quad (8)$$

Berücksichtigt man die prozentuale Zusammensetzung von Rauchsätzen, so lässt sich der Energieanteil des Heizbettes unter Benutzung von (8) und der vom Farbstoff benötigte unter Benutzung von (7) berechnen. Die Differenz

$$\Delta H_{\text{HB}} - \Delta H_{\text{RB}} = \Delta H_{\text{EB}} \quad (9)$$

liefert die Energiebilanz, die zweckmässigerweise als Prozentsatz von  $\Delta H_{\text{HB}}$  angegeben wird.

Bei der Betrachtung von Farbstoffen, bei denen sich sehr hohe Siedetemperaturen aus den Dampfdruck-Kurven berechnen, ist es sinnvoller die maximale Schweltemperatur des Heizbettes statt der Siedetemperatur in (7) heranzuziehen. Für Heizbetten auf der Basis  $\text{KClO}_3$ -Milchzucker sind diese Temperaturen  $T_{\text{HB}}$  unter praxisnahen Bedingungen in Abhängigkeit von der chemischen Zusammensetzung  $x_i$  gemessen worden [11].

Die Funktion ist im interessierenden Konzentrationsbereich praktisch linear und lässt sich wie folgt angeben

$$T_{\text{HB}}(\text{K}) = 363,3 + 732,1x_i \quad \text{für } 0,4 < x_i < 0,7; i = \text{KClO}_3 \quad (10)$$

Noch bessere Energiebilanzwerte lassen sich angeben, wenn man die Maximaltemperatur  $T_{\text{RS}}$  berücksichtigt, die sich beim Abschwelen des Rauchsatzes messen lassen. Diese Temperaturen  $T_{\text{RS}}$  liegen ca. 70 K unter den Schweltemperaturen [11], die sich nach (10) ergeben. Der für die Rauchbildung erforderliche Energieanteil erniedrigt sich so um etwa 5%.

In Tabelle 3 sind Energiebilanzen einiger üblicher Rauchsätze berechnet. Die Sätze sind generell überbilanziert, da erfahrungsgemäss ein Teil des Rauchfarbstoffes (5 bis 20% nach [11]) beim Abschwelen zersetzt und dafür Energie verbraucht wird [12].

## LITERATUR

- 1 Colour Index, 3rd edn., The Society of Dyers and Colourists, Bradford, U.K., 1971.
- 2 H.G. McAdie und H.G. Wiedemann (Herausg.), Thermal Analysis, Vol. 1, 3rd ICTA, Davos, Birkhaeuser Verlag, Basel, 1972, S. 591–608.
- 3 Lieferbedingungen des BWB für Rauchfarbstoffe, VTL 1370-001.
- 4 W. Perron, in I. Buzás (Herausg.), Thermal Analysis, Vol. 3, 4th ICTA, Budapest, Akadémiai Kiadó, Budapest, 1975, S. 1073–1083.
- 5 H.G. Wiedemann, Thermochem. Acta, 3 (1972) 355.
- 6 M. Knudsen, Am. Phys., 28 (1909) 999.
- 7 M. Knudsen, Am. Phys., 29 (1909) 179.
- 8 S. Klosky, L.P.L. Woo und P.J. Flanigan, J. Am. Chem. Soc., 49 (1927) 1280.
- 9 J.N.S. Cramer, Recl. Trav. Chim., Pays-Bas, 62 (1943) 606.
- 10 M.J. O'Neill, Anal. Chem., 38 (1966) 1331.
- 11 U. Krone, Systematische Untersuchung an Rauch- und Nebelsätzen, Nico-Pyrotechnik, Trittau, 1969.
- 12 H. Ellern, Military and Civilian Pyrotechnics, Chemical Publishing Company Inc., New York, 1968.