

ÜBER DIE EXISTENZ EINES TETRYL-HYDRATS

A. GUPTA, M. KAISER, G. KRIEN und U. TICMANIS

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

(Eingegangen am 2. Januar 1990)

ABSTRACT

When precipitating tetryl out of solution of acetone with water, a hydrate $C_7H_5N_5O_8 \cdot 0.25H_2O$ having a melting point of $113^\circ C$ is formed. This hydrate has been investigated using volumetric and thermoanalytical methods, NMR and IR spectroscopy, X-ray diffraction and light microscopic observations. The properties of this hydrate are reported.

ZUSAMMENFASSUNG

Beim Ausfällen von Tetryl aus acetonischer Lösung mit Wasser entsteht ein Hydrat: $C_7H_5N_5O_8 \cdot 0.25H_2O$, das bei $113^\circ C$ schmilzt. Das Hydrat wurde durch volumetrische und thermoanalytische Messungen, NMR-, IR-, Röntgenbeugungs-Experimente und mikroskopische Beobachtungen untersucht. Über Eigenschaften dieses Hydrats wird berichtet.

EINLEITUNG

2,4,6-Trinitrophenylmethylnitramin (Tetryl) ist ein seit Jahrzehnten verwendeter Sprengstoff, der hauptsächlich in Verstärkungsladungen verwendet wird. Bei der Herstellung dieses Stoffes wird das nitrierte Produkt aus einer acetonischen Lösung mit Wasser ausgefällt. Die durch Filtration separierte Substanz wird im Warmluftstrom bei 70 bis $80^\circ C$ getrocknet.

Die Eigenschaften des Tetryls sind bekannt [1,2]. Trotz der langjährigen technischen Nutzung des Sprengstoffes ist in der Literatur kein Hinweis auf die Existenz eines Hydrates zu finden. Thermoanalytische Untersuchungen an dem gefällten, noch nicht getrockneten Produkt * gaben erste Hinweise darauf.

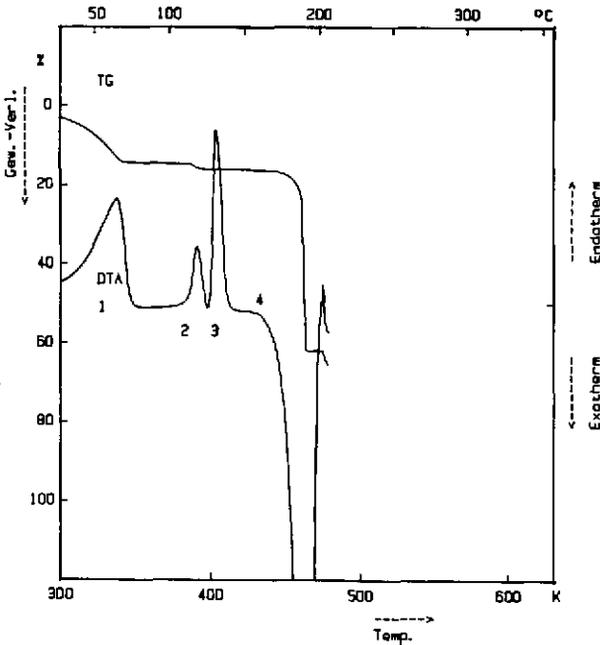
* Die Autoren danken der Firma Dynamit Nobel AG, Troisdorf, für die Überlassung der Proben.

UNTERSUCHUNGEN UND ERGEBNISSE

Zur Charakterisierung dieses Produktes wurden folgende Untersuchungen seiner Eigenschaften durchgeführt.

Simultan-DTA-TG

In einem Simultan-DTA-TG-Gerät (Netzsch STA 429) wurde die Substanz mit 5 K min^{-1} in trockener Luft erhitzt, wobei die in Abb. 1 dargestellten DTA- und TG-Kurven erhalten wurden. Bis ca. 80°C ist der Verlust des anhaftenden Wassers durch den endothermen Verdampfungsvorgang, zwischen 113 und 127°C der endotherme Dehydrationsvorgang, verbunden mit einem Gewichtsverlust von $1,5\%$, ab 127°C der



Tetryl-Hydrat

Probenmenge: 37,08 mg
 Heizrate: 5 K/min
 Atmosphäre: LUFT

- | | |
|--------------------------------------|-------------------------|
| 1 Verdampfung von anhaftendem Wasser | bis 80°C |
| 2 Kristallwasserverlust | $113-127^\circ\text{C}$ |
| 3 Schmelzvorgang ab | 127°C |
| 4 Beginn der exothermen Zersetzung | 159°C |

Abb. 1. Simultan-DTA-TG-Kurven.

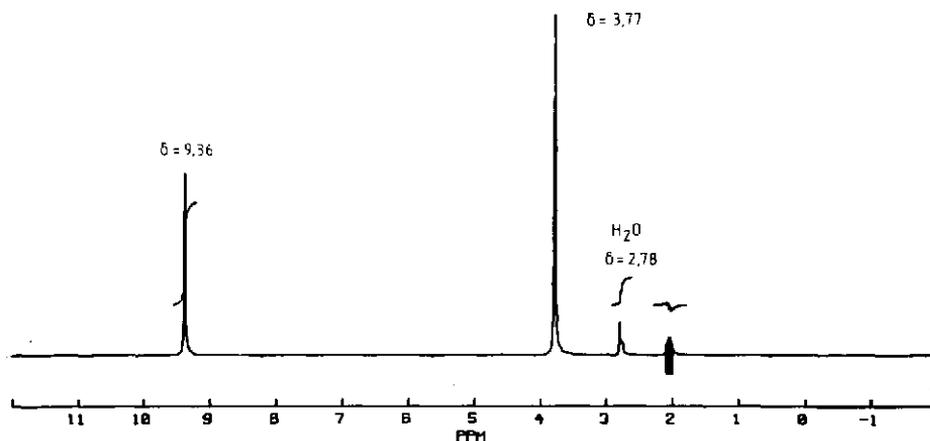


Abb. 2. ^1H -NMR-Differenzspektrum von Tetryl-Hydrat in deuteriertem Aceton- d_6 und reinem Lösemittel.

Schmelzprozeß des Tetryls und ab 159°C der exotherme Zersetzungsvorgang des Tetryls erkennbar. Der durch die Dehydratation bedingte Gewichtsverlust entspricht $0,24$ Mol Wasser pro Mol Tetryl.

DDK-Messungen

Die Dehydratationsenthalpie wurde mit dem dynamischen Differenzkalorimeter (Mettler TA 3000) gemessen, wobei eine Enthalpieänderung von $19,9 \pm 2,4 \text{ J g}^{-1}$ erhalten wurde.

NMR-Messungen

Der Beweis, daß es sich bei dem Stoff, der den Gewichtsverlust zwischen 113 und 127°C verursacht, um Wasser handelt, wurde durch NMR-Messungen geführt. Dazu wurde ein Bruker-CXP-100-NMR-Spektrometer eingesetzt. Das von anhaftender Feuchtigkeit befreite Produkt wurde in deuteriertem Aceton gelöst und die Änderung des Wassersignals zwischen Lösung mit Produkt und reinem Lösemittel gemessen. Abbildung 2 zeigt das ^1H -NMR-Differenzspektrum von Tetryl-Hydrat in Aceton- d_6 und Lösemittel. In Abb. 2 entspricht das Signal bei $\delta = 9,36$ den aromatischen Protonen, und das Signal bei $\delta = 3,77$ ist der Methylgruppe des Tetryls zuzuordnen. Das Integrationsverhältnis von den aromatischen Protonen bei $\delta = 9,36$ und dem Wassersignal bei $\delta = 2,78$ ergibt einen Wassergehalt des Hydrats von $0,26$ Mol pro Mol Tetryl. Das Restsignal bei $\delta = 2,04$ entspricht dem nicht vollständig kompensierten Lösemittelsignal.

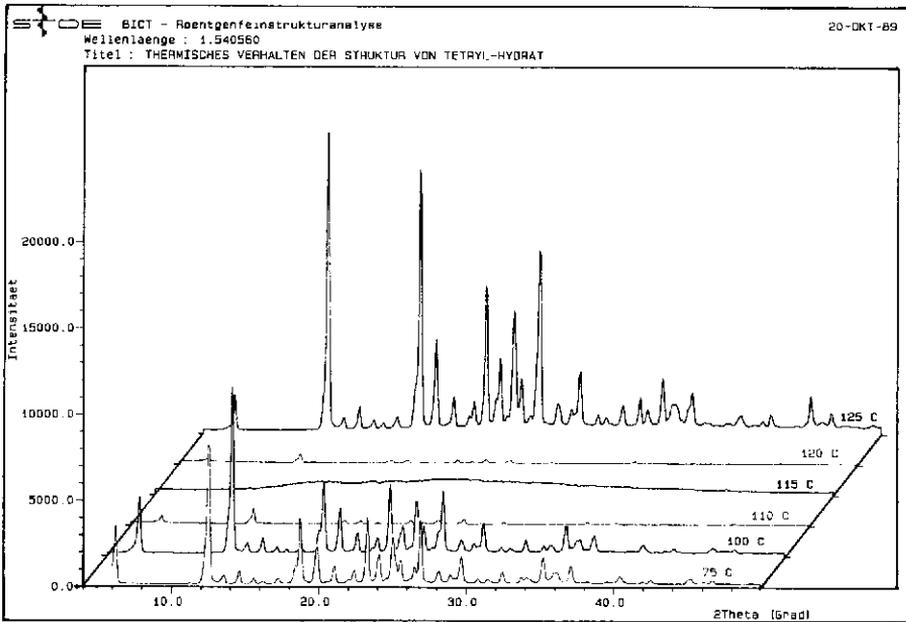


Abb. 3. Eine Zusammenstellung der Röntgenbeugungsdiffraktogramme von Tetryl-Hydrat in Abhängigkeit von der Temperatur.

Durch Karl-Fischer-Titration des ebenso vorbehandelten Produktes wurde der Wassergehalt bestätigt.

Röntgenbeugungsmessungen

Die Temperaturabhängigkeit der Struktur des Tetryl-Hydrats wurde mittels Röntgenbeugung untersucht, wobei ein automatisches Theta-Theta-Pulverdiffraktometer der Fa. Stoe/Siemens mit $\text{Cu } K\alpha$ (1,5405 Å) als Primärstrahl und ein Sekundär-Graphitmonochromator eingesetzt wurden. Die Röntgenbeugungsaufnahmen erfolgten bei Raumtemperatur und zwischen 75 und 125°C, da in diesem Temperaturbereich nach den DTA- und DDK-Untersuchungen die Dehydratation erfolgt. Die Resultate dieser Messungen zeigten, daß die Struktur von Tetryl-Hydrat der von Tetryl gleich und daß das Kristallgitter des Hydrates bei 115°C zerstört wird und röntgenamorph erscheint (Abb. 3). Der röntgenamorphe Zustand entspricht der vollständigen Schmelze des Produktes. Danach findet mit zunehmender Temperatur eine Rekristallisation statt, wobei sich die Tetrylstruktur mit höherem Kristallisationsgrad nachweisen läßt. Die Indizierung der Beugungsaufnahmen und die Berechnung der Gitterparameter ergaben keine nennenswerten Unterschiede zwischen der Struktur des Tetryl-Hydrats und des wasserfreien Tetryls. Der durch TG- und NMR-Untersuchungen erhal-

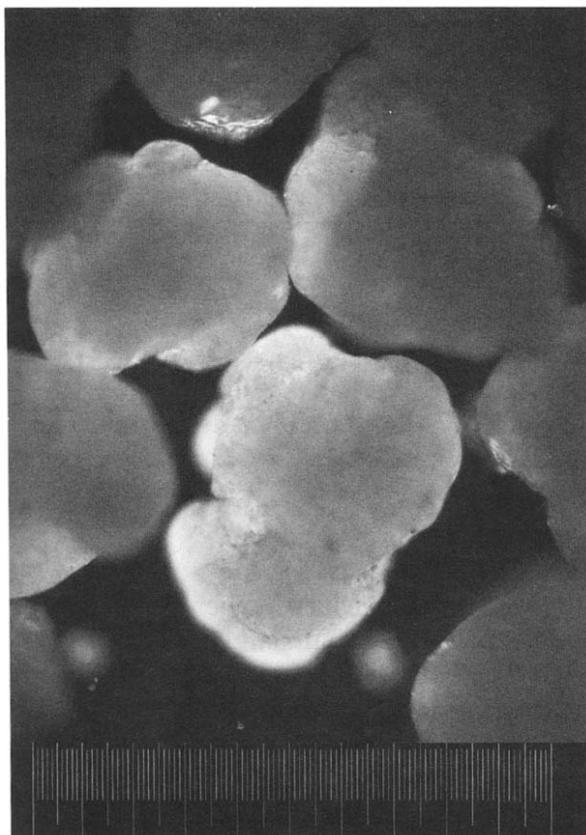


Abb. 4. Lichtmikroskopische Aufnahme von Tetryl-Hydrat bei Raumtemperatur ($350\times$).

tene Verlust von im Mittel 0,25 Mol Wasser konnte anhand der berechneten Gitterparameter nicht bestimmt werden.

Lichtmikroskopische Messungen

Das thermische Verhalten von Tetryl-Hydrat wurde lichtoptisch bei Raumtemperatur und höheren Temperaturen bis 150°C beobachtet. Ein Heiztisch am Lichtmikroskop diente zur Erwärmung des Präparates. Als Einbettungsmittel wurde Silikonöl verwendet.

Bedingt durch das Herstellungsverfahren liegt Tetryl-Hydrat in Form von relativ dichten Kristallaggregaten mit abgerundeten Kanten vor, wie es aus Abb. 4 zu ersehen ist. Bei ansteigender Temperatur wurden folgende Vorgänge beobachtet.

- (1) Die Abgabe des anhaftenden Wassers.
- (2) Das Schmelzen des Tetryl-Hydrats.

TABELLE 1

Ergebnisse der mechanischen Prüfungen

	Schlagempfindlichkeit (J)	Reibempfindlichkeit (N)
Tetryl-Hydrat	15	> 360
Tetryl	3	> 360

(3) Die Bildung von Tetrylkristallen in der flüssigen Phase.

(4) Das Schmelzen des Tetryls.

Das im Lichtmikroskop beobachtete Verhalten des Tetryl-Hydrats bestätigt die Ergebnisse der Simultan-DTA-TG und der Röntgenbeugungsmessungen.

Messungen der mechanischen Empfindlichkeit

Das Tetryl-Hydrat wurde auf Empfindlichkeit gegen mechanische Beanspruchungen, d.h. auf Reibung und Schlag, mit standardisierten Methoden [3] überprüft. Die erhaltenen Werte wurden mit entsprechenden Daten von Tetryl [2] verglichen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Das Hydrat ist somit deutlich weniger schlagempfindlich als das wasserfreie Tetryl, eine Eigenschaft, die sicherheitstechnisch vorteilhaft ist.

DISKUSSION

Bei Betrachtung der vorliegenden Ergebnisse stellt sich die Frage nach der Möglichkeit der Einbettung von Wasser in das Gitter von Tetryl. Die Kristallstruktur von Tetryl weist eine monokline Raumgruppe $P2_{1/c}$ [4] auf, wonach die Elementarzelle 4 Moleküle enthält und folgende Gitterparameter besitzt: $a_0 = 14,129 \pm 0,0019 \text{ \AA}$; $b_0 = 7,375 \pm 0,001 \text{ \AA}$; $c_0 = 10,614 \pm 0,002 \text{ \AA}$; $\beta = 95,071 \pm 0,017^\circ$. Die aus der Struktur berechnete Röntgendichte des Tetryls stimmt mit $1,731 \text{ g cm}^{-3}$ gut mit der experimentell bestimmten Dichte von $1,73 \text{ g cm}^{-3}$ überein. Abbildung 5 zeigt eine schematische Darstellung des Tetryl-Moleküls.

Die Verteilung der 4 Moleküle in der Elementarzelle ist in Abb. 6 schematisch dargestellt.

Folgende intermolekulare Atomabstände in der Elementarzelle definieren das Volumen der Lücke

$$\text{O}(7) - \text{O}(1') = 3,502 \text{ \AA}$$

$$\text{O}(7) - \text{O}(5'') = 3,968 \text{ \AA}$$

$$\text{O}(7) - \text{O}(6''') = 3,971 \text{ \AA}$$

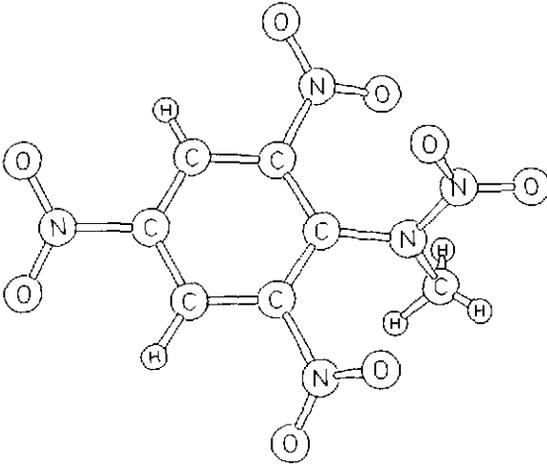


Abb. 5. Eine schematische Darstellung des Moleküls von Tetryl.

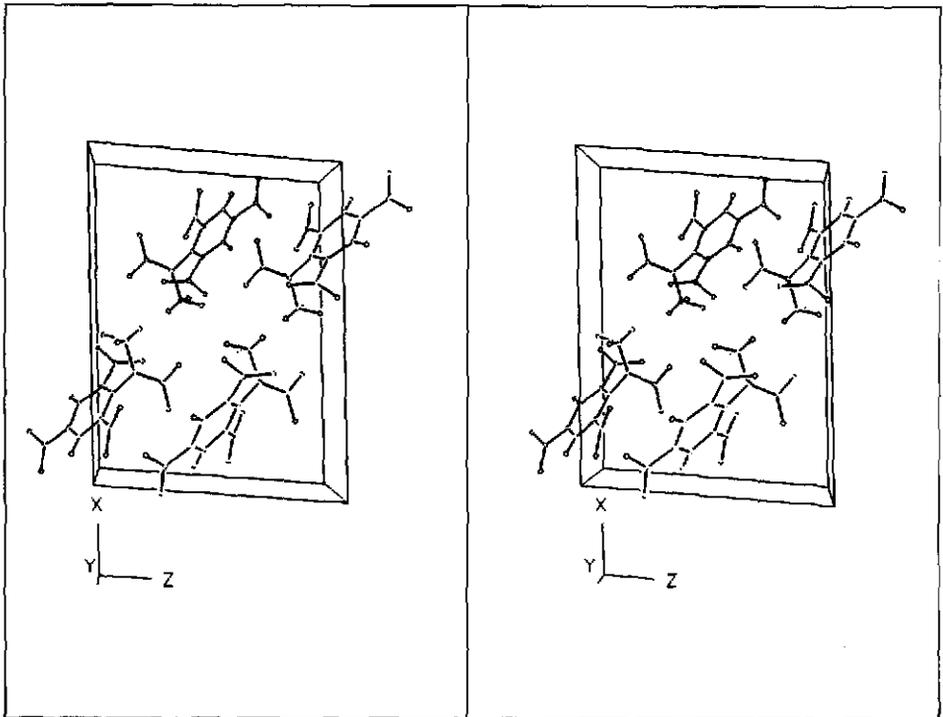


Abb. 6. Eine stereoskopische Darstellung der vier Moleküle in einer besetzten Elementarzelle von Tetryl.

Die aus der Struktur berechnete Grösse der Lücke läßt den Einbau eines Wassermoleküls zwischen den Atomen O(6''') und O(7) mit dem Abstand 3,971 Å zu. Das Wassermolekül hat die Mittelabstände: H-O = 0,98 Å und H-H = 1,58 Å mit dem Winkel H-O-H = 104,66°.

Aus diesen Größenverhältnissen ergibt sich, daß ein Molekül Wasser zwischen 4 Molekülen Tetryl raummäßig unterzubringen wäre, wobei sich das durch TG- und NMR-Versuche ermittelte Verhältnis von 1 Mol Tetryl zu 0,25 Mol Wasser zwanglos erklären läßt.

Die Tatsache, daß bei den Röntgenbeugungsuntersuchungen bei ansteigenden Temperaturen die Röntgenreflexe, wie aus Abb. 3 zu ersehen, bei 115°C vollständig verschwinden, ist ein Beweis dafür, daß das untersuchte Produkt nicht ein Gemisch aus Tetryl und Tetryl-Hydrat, sondern ausschließlich Tetryl-Hydrat gewesen ist. Mischungen dieser Substanzen fallen beim Herstellungsprozeß von Tetryl gelegentlich an und bilden sich auch beim Trocknen von Tetryl-Hydrat. Bei derartigen Gemischen verschwinden die Röntgenreflexe beim Schmelzen des Hydrats nicht.

Das Auftreten einer flüssigen Phase des Tetryl-Hydrats bereits bei 113°C legt den Gedanken nahe, Verfahren entwickeln zu können, die es gestatten, Tetryl in Form von Gußladungen zu verwenden. In der Literatur [5] findet man Diskussionen über Vorzüge von Gießmöglichkeiten des Tetryls. Ob einerseits die thermische Stabilität des Explosivstoffes in dieser flüssigen Phase bei 113°C für Gußtechniken hinreicht und ob andererseits das Hydrat, das sehr schnell zum Wasserverlust neigt, beständig genug für diese Prozedur ist, müßte geklärt werden.

LITERATUR

- 1 T. Urbanski, Chemie und Technologie der Explosivstoffe, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1962.
- 2 K.H. Ide, E. Haeuseler und K.H. Swart, Explosivstoffe, 9 (1961) 195.
- 3 H. Koenen, K.H. Ide und K.H. Swart, Explosivstoffe, 9 (1961) 4, 30.
- 4 H.H. Cady, Acta Cryst., 23 (1967) 601.
- 5 F. Runge-Esche, Proceedings ICT-Jahrestagung 1984, 85.