

ÜBER DTA-UNTERSUCHUNGEN VON EXPLOSIVSTOFFEN IM EINSCHLUß

G. HENTZE

D-5058 Odenthal (F.R.G.)

G. KRIEN

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

(Eingegangen am 18 März 1986)

ABSTRACT

DTA investigation of the thermal decomposition of explosive materials in closed glass vials is described. Methods involving various long temperature storages followed by DTA measurements lead to information on the decomposition kinetics and the influence of the products on decomposition reactions. The observation of autocatalytic decomposition is relevant for the solution of safety problems in connection with the use of explosives and with chemical processes.

ZUSAMMENFASSUNG

Es werden DTA-Untersuchungen der thermischen Zersetzung von explosionsfähigen Stoffen in geschlossenen Glasampullen beschrieben. Die Methode führt im Zusammenhang mit verschiedenen langen Wärmelagerbeanspruchungen und anschließenden DTA-Messungen zu Aussagen über die Zersetzungskinetik und die Beeinflussung der Zersetzungsreaktion durch Zersetzungsprodukte. Das Erkennen von autokatalytischen Zersetzungsmechanismen ist für die Lösung von Sicherheitsproblemen beim Umgang mit Explosivstoffen und bei chemischen Prozessen von Bedeutung.

1. EINLEITUNG

Explosivstoffe und explosionsfähige Stoffe, die in der chemischen Industrie als End- oder Zwischenprodukte auftreten, sind schon häufig mit thermoanalytischen Methoden, insbesondere durch Differenzthermoanalyse (DTA) untersucht worden [1–5]. Die meisten Autoren haben Messungen beschrieben, bei denen mit offenen Probenbehältern gearbeitet wurde, Versuche also, die im wesentlichen unter isobaren Bedingungen durchgeführt wurden.

Diese Art der Messung hat Vorteile, da sie sowohl leicht experimentell durchführbar als auch bei thermogravimetrischen Messungen die einzig mögliche Anordnung ist; sie versagt aber, wenn die explosionsfähigen Stoffe

beim Erhitzen verdampfen und der Zersetzungsvorgang von dem Verdampfungsprozeß überlagert wird. Diese Untersuchungsmethode ist auch nicht anwendbar, wenn die Frage untersucht werden soll, ob die gasförmigen Zersetzungsprodukte auf die Zersetzungsreaktion beschleunigend einwirken.

Schon früher sind DTA-Versuche, bei denen die explosionsfähigen Proben unter Einschluß erhitzt wurden, durchgeführt worden [6], und zwar im Hinblick auf die Frage, ob die unter diesen Bedingungen gemessenen Zersetzungswärmen den Explosionswärmern entsprechen. In letzter Zeit ist auf die Bedeutung solcher Versuche für Sicherheitsfragen hingewiesen worden [8–15]. An Explosivstoffen haben schon 1959 Jones und Jackson [7] das Problem untersucht, ob vorerhitzte, also teilweise zersetzte Proben zu heftigeren Zersetzungserscheinungen neigen als nicht wärmebehandelte Proben. Neuere thermoanalytische Arbeiten an getemperten Explosivstoffen liegen jedoch nicht vor.

Sicherheitstechnisch ist die Kenntnis des Einflusses von Zersetzungsprodukten auf die explosionsfähigen Stoffe deswegen bedeutsam, weil in der Technik, z.B. bei chemischen Prozessen, derartige Stoffe in relativ abgeschlossene Räume wie Spalte und Fugen gelangen, dort bei mangelhafter Reinigung längere Zeit verbleiben und einer Temperaturbeanspruchung ausgesetzt werden können. Liegen autokatalytische Zersetzungsreaktionen vor, sind diese Stellen dann Ausgangspunkte für Gefahren.

Es wurden daher DTA-Untersuchungen an explosionsfähigen Stoffen und an üblichen Explosivstoffen in abgeschlossenen Glasampullen durchgeführt.

Durch das Einschmelzen der Proben in Glasampullen — nötigenfalls unter Stickstoff — wird die Oxidation der zu untersuchenden Substanz durch den Luftsauerstoff während der Temperung und Messung vermieden.

Die Untersuchung in Glasampullen hat den weiteren Vorteil, daß die Messungen für die weitaus häufigsten Probleme (stark alkalische Verbindungen und Fluorverbindungen ausgenommen) in inerter Umgebung stattfinden. Chemische und katalytische Einflüsse auf die Probe durch Behältermaterialien werden während der gesamten Untersuchung (Temperung und DTA-Messung) vermieden.

Durch gezieltes Hinzufügen von Substanzen, Metallen u.s.w. bei der Messung von Produkten in Glasampullen kann der eventuelle chemische, insbesondere katalytische Einfluß dieser Substanzen auf die zu untersuchende Probe gefunden werden. Die verwendeten Glasampullen halten Drücken bis über 300 bar stand.

2. UNTERSUCHUNGSMETHODEN

Die Proben wurden in eine zum Abschmelzen vorbereitete Glasampulle eingewogen. Vor dem Abschmelzen wurde die Probe durch Eintauchen in ein Kältebad gekühlt, um eine vorzeitige Zersetzung während des Ab-

schmelzvorganges zu verhindern. Bei Explosivstoffen, die beim Erhitzen in einer einseitig geschlossenen Glaskapillare bereits zur Detonation kommen [19], wie z.B. Pentaerythritetranitrat oder Zündstoffen, ist entweder die Probemenge sehr klein zu halten oder das Einschmelzen muß unter Sicherheit durchgeführt werden.

Während der DTA-Messung wurde durch einen metallischen Fühler im Probenbereich die Temperatur an der Außenwand der Ampulle gemessen [12]. Bei den Temperversuchen wurde die Substanz in den geschlossenen Ampullen vor der DTA-Messung bei verschiedenen Temperaturen und Lagerzeiten beansprucht [11]. Die durch anschließende DTA-Versuche ermittelte Zersetzungswärme ist im allgemeinen dem während der Temperung noch nicht umgesetzten Anteil der Probe proportional. Durch die Kombination von Temperung und anschließender DTA-Messung kann die Empfindlichkeit bei der Auffindung von thermischen Zersetzungsreaktionen bei Anwendung sehr langer Temperzeiten wirksam gesteigert werden [14]. Dies ist besonders interessant, wenn die Zersetzung bei tiefen Temperaturen sehr langsam verläuft.

3. VERSUCHSERGEBNISSE

3.1. Nitrotoluole

Da sowohl Mono- als auch Di- und Trinitrotoluol einen erheblichen Dampfdruck haben, sind DTA-Messungen ohne festen Einschluß der Probe problematisch. Untersucht man die drei Nitroverbindungen in geschlossenen Glasampullen, so ergeben sich DTA-Kurven, die aus Abbildung 1 zu ersehen sind. Man erkennt den systematischen Gang von exothermer Zersetzungstemperatur und Zersetzungswärme in Abhängigkeit von der Zahl der Nitrogruppen. Die Daten sind aus Tabelle 1 zu ersehen.

3.2. *p*-Nitranilin

p-Nitranilin beginnt sich beim Erhitzen mit einer Heizrate von 5 K min^{-1} oberhalb ca. 300°C exotherm zu zersetzen, nachdem der Stoff geschmolzen

TABELLE 1

Zersetzungswärmen und Temperaturen des Zersetzungsbeginns von Nitrotoluol bei der Heizrate von 5 K min^{-1}

Nitroverbindung		Zersetzungswärme (J g^{-1})	exotherme Zersetzungstemperatur ($^\circ\text{C}$)
2,4,6-Trinitrotoluol	(TNT)	4100	275
2,4-Dinitrotoluol	(DNT)	2240	285
Mononitrotoluol	(MNT)	1050	340

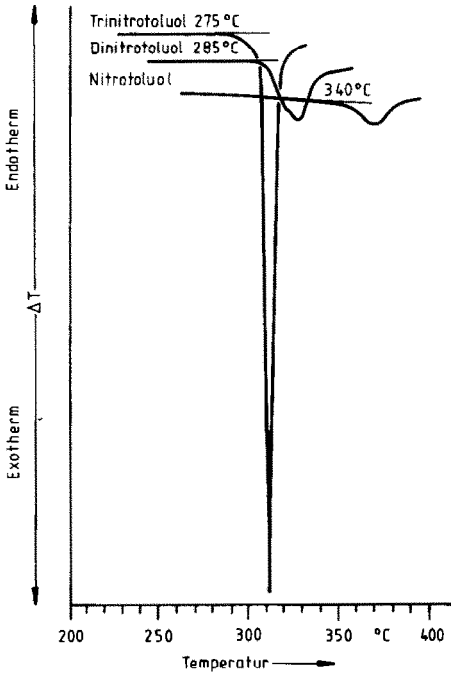


Abb. 1. DTA-Kurven von Nitrotoluolen. Heizrate: 5 K min^{-1} .

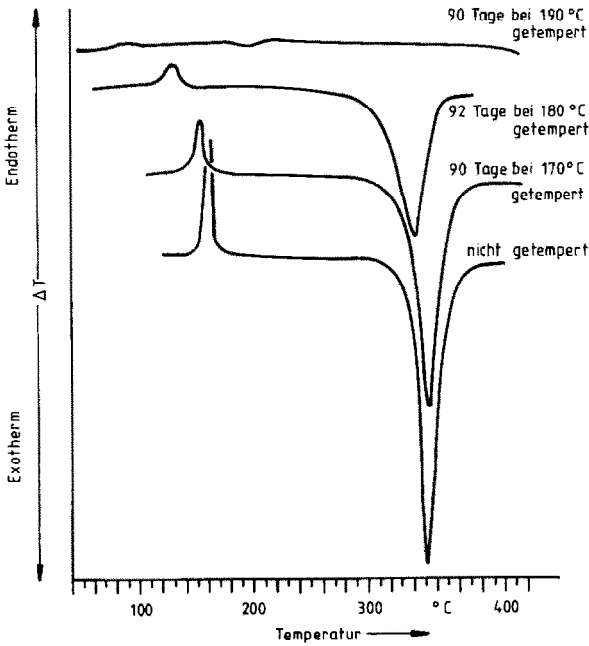


Abb. 2. DTA-Kurven von *p*-Nitranilin in geschlossener Glasampulle. Heizrate: 5 K min^{-1} .

ist. Macht man vergleichende DTA-Messungen mit Proben, die z.B. 90 Tage bei 170, 180 und 190°C getempert wurden, so erhält man die DTA-Kurven, die aus Abbildung 2 zur ersehen sind. Die Abbildung zeigt, daß sich das Produkt während einer 90 Tage langen Temperung bei 190°C vollständig zersetzt hat. Selbst während einer Temperung von 90 Tagen bei 170°C hat sich bereits ein erheblicher Teil der Probe zersetzt, wie aus der Messung der Restzersetzungswärme zu sehen ist. Der Schmelzpunkt sinkt infolge der steigenden Konzentration der in der Schmelze löslichen Anteile zersetzter Substanz. Die exotherme Zersetzungstemperatur ändert sich jedoch nur wenig: ein Zeichen dafür, daß die Zersetzungsprodukte keinen wesentlichen Einfluß auf die Zersetzungsreaktion haben.

3.3. 3,4-Dichloranilin

Bei der Untersuchung dieser Verbindung durch Temper-DTA-Messungen ergeben sind die in Abbildung 3 gezeigten DTA-Kurven. Bei dieser Verbindung sinken die exothermen Zersetzungstemperaturen deutlich mit steigender Temperzeit. Trägt man die Restzersetzungswärmen gegen die Temperzeit auf (Abbildung 4), so beobachtet man in den ersten 30 Stunden sogar ein Ansteigen der Zersetzungswärme, obgleich ein Teil der eingewogenen Substanz bereits zersetzt war. Aus dem Absinken der Zersetzungstemperatur und dem gleichzeitigen Ansteigen der Restzersetzungswärme muß auf eine

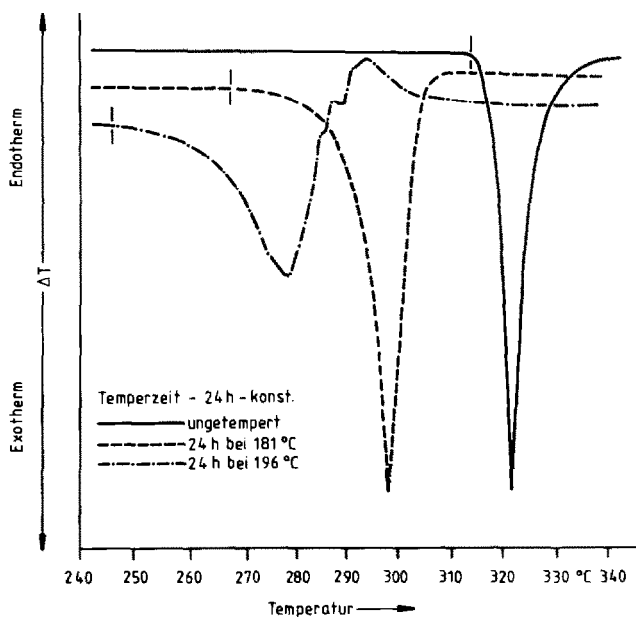


Abb. 3. DTA-Kurven von 3,4-Dichloranilin in geschlossener Glasampulle. Heizrate: 5 K min⁻¹.

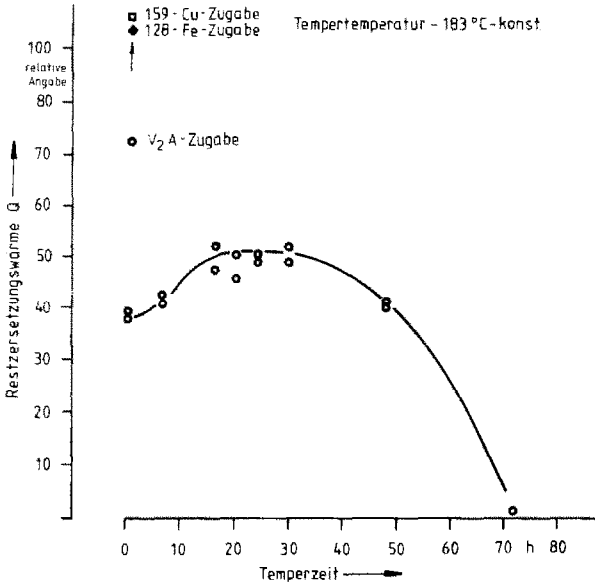


Abb. 4. Abhängigkeit der Zersetzungswärme von 3,4-Dichloranilin von der Temperaturzeit.

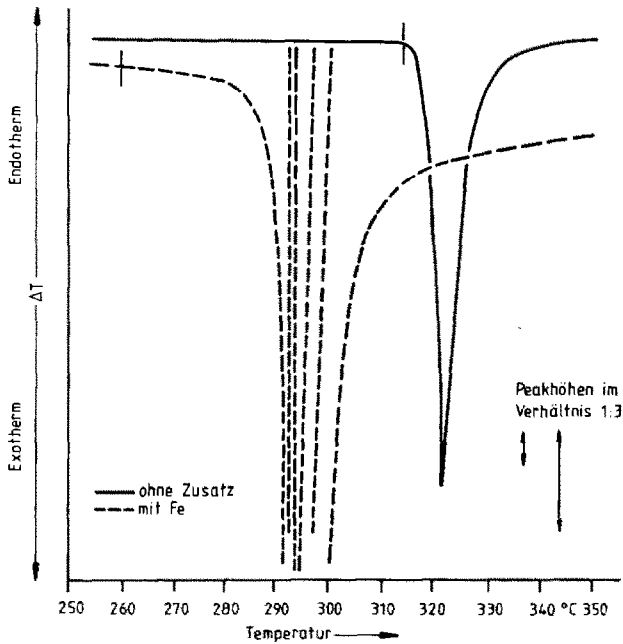


Abb. 5. DTA-Kurven von 3,4-Dichloranilin mit Fe-Zusatz in geschlossener Glasampulle. Heizrate: 5 K min⁻¹.

wesentliche Änderung des Zersetzungsmechanismus geschlossen werden. Die Messungen zeigen den starken Einfluß der Zersetzungsprodukte auf den Zersetzungsablauf der nicht umgesetzten Menge. Verbindungen, deren Zersetzung so stark autokatalytisch geprägt wird, sind sicherheitstechnisch besonders problematisch.

Nicht nur Zersetzungsprodukte von Dichloranilin beeinflussen die Zersetzungsreaktionen stark, auch geringe Zusätze von Metallen verändern den Zersetzungsmechanismus erheblich. Abbildung 4 zeigt den Einfluß von nicht rostendem Stahl (V_2A), Eisen und Kupfer auf die thermische Zersetzungsreaktion dieser Systeme. Abbildung 5 zeigt, daß im Falle der Zugabe von Eisen eine Zersetzungswärme freigesetzt wird, die den mehrfachen Betrag der Zersetzungswärme des technisch reinen Dichloranilin aufweist. Dieses Verhalten kann bereits an nichtgetemperten Proben erkannt werden.

3.4. 2,4,6-Trinitrotoluol

Bestimmt man die Zersetzungswärme von TNT durch DTA-Messungen in geschlossenen Glasampullen mit steigenden Einwaagen, so erhält man die in

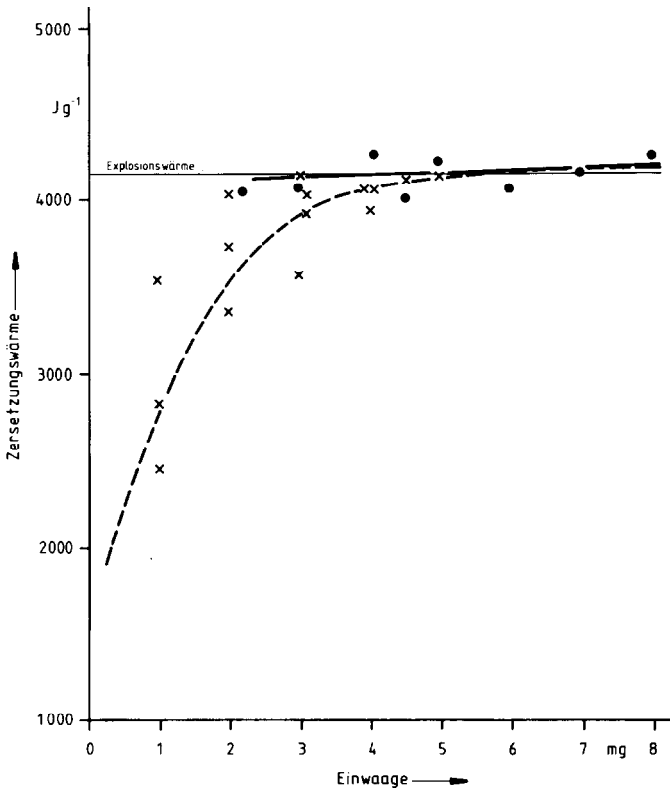


Abb. 6. Abhängigkeit der Zersetzungswärme von Trinitrotoluol von der Einwaage. (— — —) Heizrate: 1 K min^{-1} ; (—) Heizrate: $0,5 \text{ K min}^{-1}$.

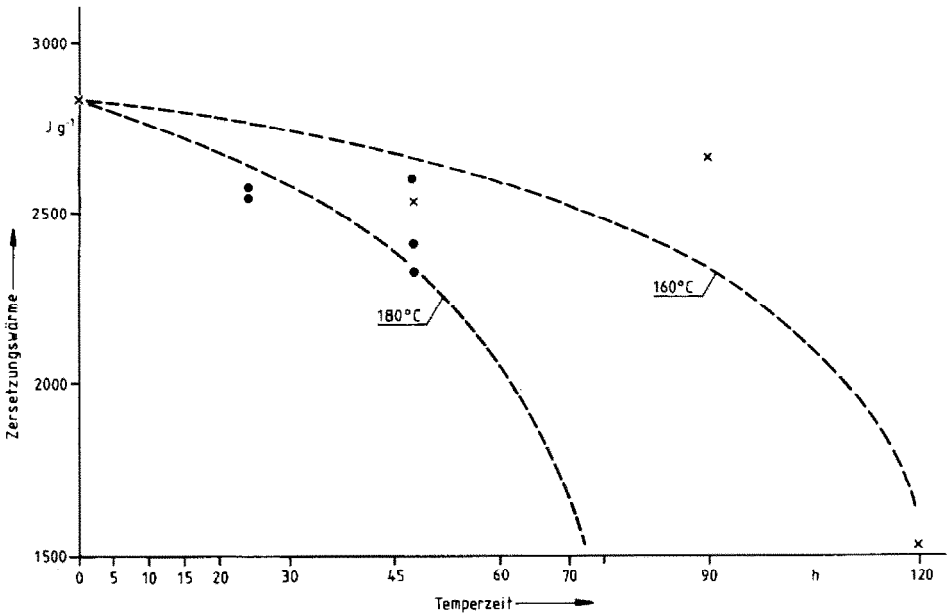


Abb. 7. Abhängigkeit der Zersetzungswärme von Trinitrotoluol von der Temperaturzeit bei konstanter Tempertemperatur. Heizrate: 3 K min^{-1} .

Abbildung 6 dargestellte Abhängigkeit. Mit zunehmenden Einwaagen nähern sich die Werte der Explosionswärme, die man durch Versuche in der kalorimetrischen Bombe bei Anzündung von TNT erhält. Durch solche Untersuchungen lassen sich bei manchen Stoffen Explosionswärmen durch DTA-Messungen bestimmen, ein Verfahren, das interessant ist, wenn nur kleine Probemengen der zu untersuchenden Substanz vorliegen.

Bei Temperversuchen sinken die anschließend gemessenen Restzersetzungswärmen (Abbildung 7) mit steigender Temperaturzeit. Das Absinken wird durch höhere Temperaturen verstärkt. Entsprechend sinken die exothermen Zersetzungstemperaturen mit steigender Tempertemperatur (Abbildung 8). Dies ist ein Hinweis darauf, daß die Zersetzungsprodukte die Zersetzungsgeschwindigkeit steigern. Vergleichbare Temperversuche und anschließende Zündzeitmessungen [7] haben schon früher gezeigt, daß die Zersetzung von TNT autokatalytisch verläuft.

Führt man die DTA-Versuche mit unterschiedlichen Heizraten durch, so erhält man DTA-Kurven, deren Temperaturen des Zersetzungsbeginns T_e und des Maximums T_m mit steigender Heizrate ϕ ansteigen. Nach dem Ansatz von Kissinger [18] gilt für Reaktionen erster Ordnung

$$\frac{d(\ln \phi T_m^2)}{d(1/T_m)} = \frac{E}{R}$$

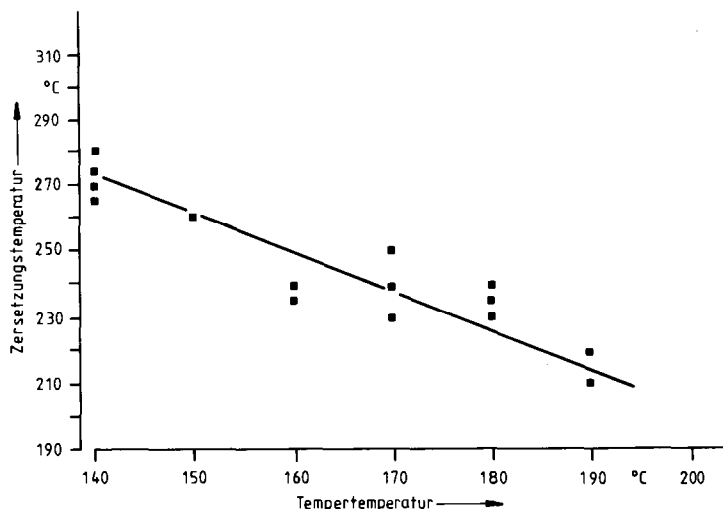


Abb. 8. Abhängigkeit der Zersetzungstemperatur von Trinitrotoluol von der Tempertemperatur bei konstanter Temperzeit (48 h). Heizrate: 3 K min^{-1} .

Trägt man $\ln(\phi/T_m^2)$ gegen $1/T_m$ auf, so ergibt sich eine Gerade, aus deren Steigung man eine fiktive Aktivierungsenergie E von 125 kJ mol^{-1} berechnen kann. Dieser Wert ist im Vergleich zu Werten anderer Autoren relativ

TABELLE 2

Fiktive Aktivierungsenergien der Zersetzung von TNT

Aktivierungsenergie (kJ mol^{-1})	Methode	Literatur
125,3	DTA in Glasampullen	diese Arbeit
133,1	DSC in Al-Kapseln	eigene Messungen
209,3	Adiabatische Wärmeflußmessungen	[20]
154,9	Temperaturmessung beim Erhitzen	[21]
144	EGD	[22]
182	TG isotherm	[23]
144,4	DTA	[16]

TABELLE 3

Einfluß von Metallen auf den Zersetzungsbeginn von TNT

Stoff	T_e (°C)
TNT	245
TNT mit Ni	245
TNT mit V_2A	240
TNT mit Cu	230

niedrig (Tabelle 2). Dies scheint ein weiterer Hinweis auf den autokatalytischen Zersetzungsmechanismus zu sein. Autoren [20], die sehr viel höhere Aktivierungsenergien gemessen hatten, nahmen an, daß eine Verdampfung des TNT während der Messung als Störfaktor anzusehen sei.

Untersucht man den Einfluß von Metallen wie Ni, Cu, V_2A auf die Zersetzung von TNT im Einschluß, so zeigen folgende Meßergebnisse das unterschiedliche Verhalten dieser Metalle (Tabelle 3).

3.5. Pikrinsäure

Während bei der Aufheizung von Pikrinsäure mit einer Heizrate von 5 K min^{-1} die exotherme Zersetzung des flüssigen Stoffes durch DTA-Versuche ab 230°C meßbar wird [1,16], sind bei langsameren Heizraten von $0,8 \text{ K min}^{-1}$ schon ab 156°C Zersetzungsreaktionen durch Wärmeflußmessungen möglich [5]. Tempert man Pikrinsäure in abgeschmolzenen Glasampullen bei Temperaturen über 170°C und führt anschließend DTA-Messungen durch, so zeigt sich sowohl im Abfall der Zersetzungstemperatur (Abbildung 9), als auch im Absinken der Zersetzungswärme (Abbildung 10) in Abhängigkeit von der Zeit, daß die Zersetzungsgase auf den Zersetzungsverlauf beschleunigend einwirken. Dies deckt sich wieder mit Erkenntnissen aus früher durchgeführten Zündzeitmessungen nach Lagerbeanspruchung [7].

Ermittelt man die fiktive Aktivierungsenergie der Zersetzungsreaktion, indem man nach [18] Versuche mit unterschiedlichen Heizraten auswertet, so ergeben sich auch hier kleinere Werte für die Aktivierungsenergie, als die in der Literatur angegebenen. Auch dies deutet darauf hin, daß die Zerset-

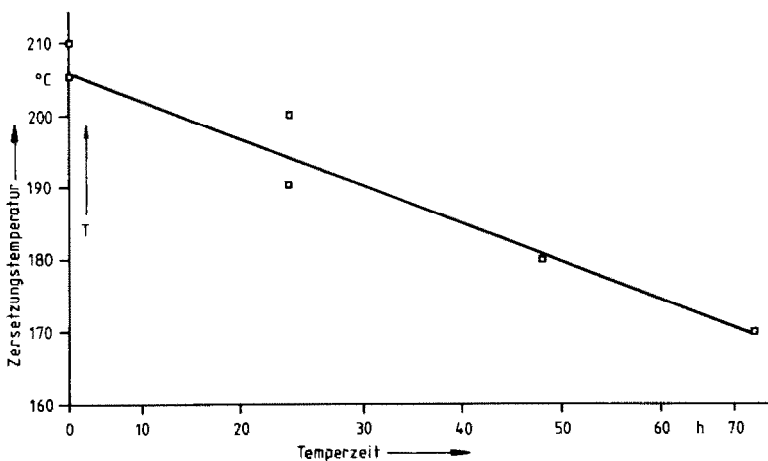


Abb. 9. Abhängigkeit der Zersetzungstemperatur von Pikrinsäure von der Temperaturzeit. (Temperaturzeit 170°C .) Heizrate: 5 K min^{-1} .

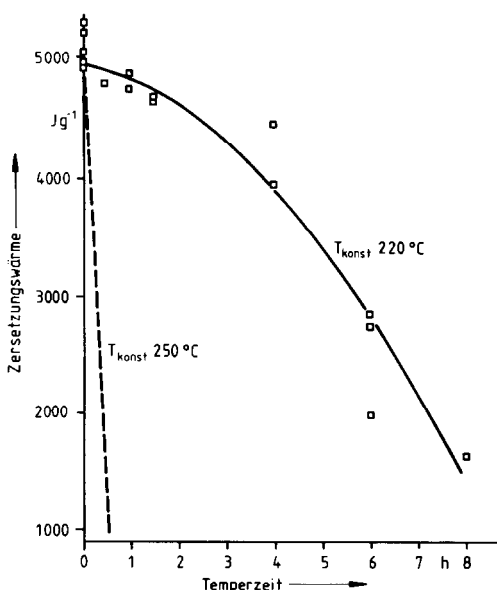


Abb. 10. Abhängigkeit der Zersetzungswärme von Pikrinsäure von der Temperaturzeit bei konstanter Tempertemperatur. Heizrate: 5 K min^{-1} .

zungsreaktionen im Einschluß autokatalytisch verlaufen. Dies kann bei isobaren thermoanalytischen Messungen nicht ohne weiteres erkannt werden.

3.6. Pentaerythritetranitrat

Bei differenzthermoanalytischen Messungen mit normaler Heizrate von 5 K min^{-1} zeigt Pentaerythritetranitrat (Nitropenta) den Schmelzvorgang bei 140°C und den Beginn der exothermen Zersetzung des geschmolzenen Stoffes ab 170°C [1]. Untersucht man den Beginn der exothermen Zersetzung in Abhängigkeit von der Heizrate, so findet man bei kleinen Heizraten niedrigere Temperaturen, die bei $0,05 \text{ K min}^{-1}$ mit 129°C sogar die Schmelztemperaturen unterschreiten.

Auch Temperversuche in geschlossenen Glasampullen bei Temperaturen von 130°C führen, wie aus Abbildung 11 zu ersehen ist, zu exothermen Zersetzungstemperaturen, die bei Temperaturzeiten über 5 Stunden unter der Schmelztemperatur liegen.

Die Zersetzungswärmen, die bei relativ kleinen Einwaagen durch differenzthermoanalytische Messungen in geschlossenen Glasampullen erhalten werden, liegen deutlich unter der Explosionswärme. Die gemessenen Werte sind aber durchaus mit thermoanalytisch ermittelten Zersetzungswärmen anderer Autoren vergleichbar, wie folgende Zusammenstellung zeigt (Tabelle 4).

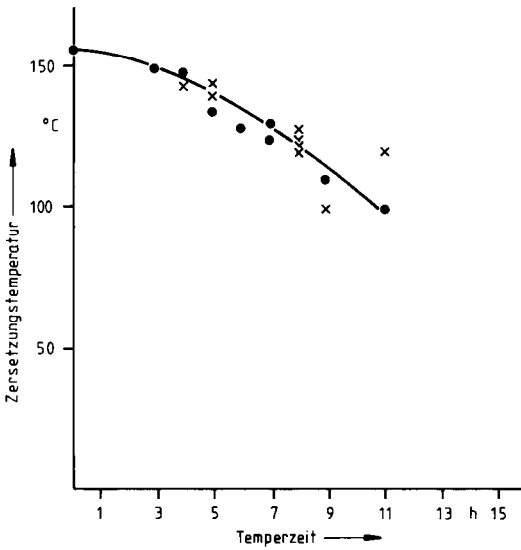


Abb. 11. Abhängigkeit der Zersetzungstemperatur von Nitropenta von der Temperzeit bei konstanter Tempertemperatur (130°). Heizrate: 3 K min⁻¹.

TABELLE 4

Zersetzungswärmen von Pentaerythrittetranitrat

Zersetzungswärme (J g ⁻¹)	Einwaage (mg)	Autor
4582 ± 73	6	diese Arbeit
5100	25	[6]
5233		[9]
Explosionswärme		
5908		[17]

Das Absinken des Beginns der exothermen Zersetzung bei längeren Temperzeiten zeigt, daß die Zersetzungreaktion autokatalytisch verläuft. Auf diesen Reaktionstyp haben Connick u.a. [24] aus TG-Messungen und Colman u.a. [25] aus DSC-Untersuchungen Hinweise erhalten.

4. DISKUSSION

Die Methode der Kombination von Temperversuchen mit anschließenden DTA-Messungen unter Einschluß hat in der Sicherheitstechnik bei folgenden Problemkreisen Bedeutung:

- (1) Bei der Herstellung explosionsgefährlicher Stoffe werden diese gelegentlich höheren Temperaturen während des Produktionsablaufes (Reaktionen, Destillationen, Trocknung u.s.w.) ausgesetzt. Zur Vermeidung von Unfällen und unerwünschten Zersetzungsreaktionen ist die Kenntnis des Verhaltens explosionsfähiger Stoffe bei den Herstellungs- und Verarbeitungstemperaturen und bestimmten, durch das Verfahren vorgegebenen Zeiten erforderlich.
- (2) Bei der Lagerung von Explosivstoffen, die sich in Munition auch über Zeiträume von mehreren Jahrzehnten hinziehen kann, ist die langsame Zersetzung bei Raumtemperatur für Sicherheitsfragen ausschlaggebend. Diese Zersetzung kann mit den beschriebenen Verfahren durch Temperung bei niedrigeren Temperaturen (30 bis 50°C) über längere Zeiträume untersucht werden. Durch den gelegentlich hermetischen Einschluß der Explosivstoffe in Munitionsteilen können Zersetzungsprodukte nicht entweichen, so daß ihr Einfluß auf die Zersetzungs Vorgänge wirksam wird.
- (3) Bei den Fragen, ob Kontaktstoffe den Zersetzungsablauf beeinflussen oder ob chemische Reaktionen zwischen Kontaktstoffen und explosionsfähigen Stoffen stattfinden können, ist der Unterschied der Ergebnisse zwischen Explosivstoff und Explosivstoff-Kontaktstoff-Gemisch wissenswert.

Die Methode ist eine wertvolle Ergänzung anderer thermoanalytischer Untersuchungsverfahren [26] in der Sicherheitstechnik.

ANERKENNUNG

Einen Teil der Messungen verdanken wir Herrn Dipl.-Ing. Siegfried Kayser, Leverkusen.

LITERATUR

- 1 G. Krien, Explosivstoffe, 13 (1965) 205–220.
- 2 W.M. Ayres und E.M. Bens, Anal. Chem., 33 (1961) 568–572.
- 3 W. Deucker und T. Grewer, Chem.-Ing.-Tech., 45 (1973) 1040–1041.
- 4 W. Berthold, M. Heckle, H.J. Lüdecke und A. Zieger, Chem.-Ing.-Tech., 47 (1975) 368–373.
- 5 W.R. Deason, W.E. Koerner und R.H. Munch, Ind. Eng. Chem. Ind. Ed., 51 (1959) 997–1004.
- 6 R.L. Bohon, Anal. Chem., 35 (1963) 1845–1852.
- 7 M.M. Jones und H.J. Jackson, Explosivstoffe, 9 (1959) 180–183.
- 8 R.J. Seyler, Thermochem. Acta, 39 (1980) 171–180.
- 9 M. Itoh, T. Yoshida, M. Nakamura und K. Vetake, J. Ind. Explor. Soc. Jpn., 38 (1977) 17–22.
- 10 G. Hentze, Patent 2704872 vom 05.02.1977, Langzeit-Differenzthermoanalyse.

- 11 G. Hentze, Patent 274871 vom 05.02.1977, DTA mit Temperung.
- 12 G. Hentze, Patent 274870 vom 05.02.1980, DTA-Ampullenhalterung.
- 13 G. Hentze, Patent 2318340 vom 06.05.1976, Vorrichtung zur Durchführung von DTA-Unters.
- 14 G. Hentze, *Thermochim. Acta*, 72 (1984) 127–138.
- 15 G. Hentze, Vortrag Bunsen Kolloquium Frankfurt-Höchst, 1983.
- 16 S. Zeman, *Thermochim. Acta*, 31 (1979) 269–283.
- 17 J. Taylor, *Detonation in Condensed Explosives*, Clarendon Press, Oxford, 1952, S. 116.
- 18 H.E. Kissinger, *Anal. Chem.*, 29 (1957) 1702–1706.
- 19 H. Koenen, K.H. Ide und K.-H. Swart, *Explosivstoffe*, 9 (1961) 4–13, 30–42.
- 20 A.J. Paskan, *Proc. Symp. Chem. Probl. Con. Stab. of Explosives*, Stockholm, 1967, pp. 114–123.
- 21 D. Gross und A.B. Amster, 8. Symp. on Combustion, Pasadena, CA, 1960, pp. 728–734.
- 22 A.J.B. Robertson, *Trans. Faraday Soc.*, 44 (1948) 377.
- 23 W.R. Tomlinson und O.E. Sheffield, AMCP 706 177, 1971.
- 24 W. Connick, F.G.J. May und B.W. Thorpe, *Aust. J. Chem.*, 22 (1969) 2685–2695.
- 25 D.M. Colman und R.N. Rogers, MLM 2113, AEC Research and Development Rep., 1974.
- 26 M. Frey, *Proc. 5. Symp. Chem. Probl. Con. Stab. of Explosives*, Böstad, 1979, pp. 345–359.