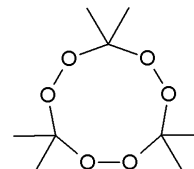


TRIACETON TRIPEROXID – NECHVALNĚ ZNÁMÁ VÝBUŠINA

ROBERT MATYÁŠ

Ústav energetických materiálů, Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice, Studentská 95, 532 10 Pardubice

robert.matyas@upce.cz



TATP

Klíčová slova: triaceton triperoxid, TATP, improvizovaná výbušina, třaskavina, 3,3,6,6,9,9-hexamethyl-1,2,4,5,7,8-hexoxonan

Obsah

1. Úvod
2. Od objevu triaceton triperoxidu po jeho dnešní zneužívání
3. Fyzikální a chemické vlastnosti
4. Výbušinářské vlastnosti
5. Syntéza
6. Nežádoucí tvorba TATP
7. Amatérská výroba TATP

1. Úvod

Triaceton triperoxid (chemicky 3,3,6,6,9,9-hexamethyl-1,2,4,5,7,8-hexoxonan, TATP) patří v současnosti mezi výbušiny nejčastěji nelegálně vyráběné amatérskými chemiky a zároveň mezi výbušiny nejčastěji zneužívané k pumovým teroristickým útokům. S tím souvisí i velké množství zkreslených a často i nepravdivých informací, které v souvislosti s TATP uvádějí nejen sdělovací prostředky nebo internet, ale někdy i odborná literatura. Obecná povědomost o triaceton triperoxidu jak mezi učiteli chemie, tak mezi chemiky obecně, nemusí být vždy vysoká. A právě učitelé chemie se s TATP mohou setkat prostřednictvím svých žáků či studentů již od druhého stupně základních škol. Osvětlení řady nepravd či polopravd, předání vědecky podložených informací, ale především upozornění na rizika spojená s touto výbušinou, je hlavním cílem následujícího článku.

2. Od objevu triaceton triperoxidu po jeho dnešní zneužívání

Triaceton triperoxid (struktura viz obr. 1) byl poprvé připraven Richardem Wolffensteinem v roce 1895. Wolffenstein tuto výbušinu připravil náhodou, při práci na své disertační práci ze zcela jiného oboru chemie – chemie

Obr. 1. Triaceton triperoxid (TATP)

alkaloidů¹. Během působení peroxidu vodíku na alkaloid koniin použil k reakci jako rozpouštědlo aceton. Během reakce se v roztoku vyloučily krystalky nové dosud nepopsané sloučeniny. Wolffenstein tuto novou látku analyzoval a správně identifikoval jako 3,3,6,6,9,9-hexamethyl-1,2,4,5,7,8-hexoxonan. Kromě samotné identifikace určil Wolffenstein i základní fyzikální a chemické vlastnosti nové sloučeniny, rozpoznal, že se jedná o látku výbušnou².

Od Wolffensteinova objevu se až do konce první světové války odborná literatura o TATP zmiňuje spíše sporadicky. Zájem o tuto sloučeninu nastal mezi výbušináři až v meziválečném období. V roce 1925 byl v Německu TATP patentován jako náhrada třaskavé rtuť v rozbůškách³. V tomto období vychází i několik studií, které se zaměřují především na jeho citlivostní a výbušinářské charakteristiky^{4,5}. Triaceton triperoxid je v tomto období zkoumán jako potenciálně využitelná třaskavina do rozbůšek. V citlivostních i výkonnostních parametrech je TATP plně srovnatelný s tehdy komerčně využívanými třaskavinami – azidem olovnatým a třaskavou rtuť. TATP by byl tedy i dnes vhodným kandidátem na náhradu ekologicky nepřijatelného azidu olovnatého. Jeho výroba z dostupných surovin by byla navíc technologicky nenáročná s vysokým výtěžkem. Nicméně vzhledem k nízké fyzikální stabilitě (rychlá sublimace za běžných teplot a rychlá spontánní rekrystalizace) je pro výbušinářské aplikace nevyužitelný a pozornost se od něj odvrací.

V 70. a 80. letech 20. století je TATP uváděn ve dvou publikacích, zaměřených na demonstraci efektivních chemických pokusů^{6,7}. Předmětem použití TATP je jeho deflagrace, projevující se rychlým hořením za vzniku mohutného plamene „fireballu“.

V 80. letech 20. století je TATP poprvé referován jako výbušina, zneužitá teroristy k pumovému útoku. Autoři příspěvku uvádějí TATP v té době jako neobvyklou a vzácně zneužívanou výbušinu⁸. V následujících letech dochází k rychlému nárůstu případů zneužívání TATP až dodnes, kdy se TATP stal jednou z nejčastěji nelegálně vyráběných a zneužívaných výbušin^{9–11}. Díky nežádoucím výbuchům a následným zraněním při manipulaci s TATP,

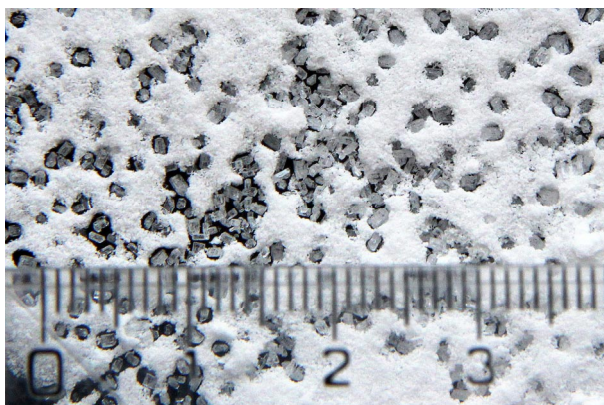
k nimž dochází při neodborné manipulaci s touto citlivou třaskavinou, se triaceton triperoxidu dostalo i nelichotivé-ho označení „Mother of Satan“¹².

3. Fyzikální a chemické vlastnosti

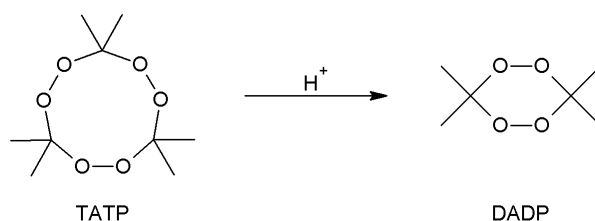
Triaceton triperoxid je sněhově bílá krystalická látka s charakteristickým příjemným zápachem. Krystalová hustota^{13,14} je $1,272 \text{ g cm}^{-3}$, sypaná hustota je relativně malá, odpovídá přibližně $0,4 \text{ g cm}^{-3}$. Teplota tání je udávána v rozmezí 95 až $98,5 \text{ °C}$ (cit.^{2,15–18}). TATP za běžných podmínek snadno sublimuje a spontánně rekrystalizuje. Při rekrystalizaci dochází k nárůstu velikosti krystalů, přičemž její rychlost je mj. závislá i na druhu kyseliny použité při přípravě. Původně sněhobílé, okem nepatrné krystalky, krystalizují ve větší bezbarvé krystaly, které mohou nabýt velikosti až 1 cm . Snímek spontánní rekrystalizace TATP je zobrazen na obr. 2. Riziko, které s sebou přináší snadná sublimace TATP, je jeho následná desublimace na okolních pevných částech. Např. pokud je TATP uzavřen v nádobě se šroubovým nebo dokonce zábrusovým uzávěrem, bude během skladování docházet k desublimaci TATP právě v uzávěru. Při následném otevírání nádoby pak nutně dochází ke tření uzávěru o závit či zábrus nádoby. Vzhledem k vysoké citlivosti TATP ke tření je proto otevírání extrémně rizikovou operací!

Triaceton triperoxid je nerozpustný ve vodě, je však dobře rozpustný ve většině organických rozpouštědel. Chemická stabilita TATP je relativně vysoká a předčí většinu ostatních dřívě či dnes používaných třaskavin (azid olovnatý, dinol, tetrazen, třaskavou rtuť). TATP nereaguje s vodou, vzdušným kyslíkem, oxidem uhličitým ani s běžnými kovy^{15,19}.

Chemická stabilita čistého TATP je podstatně ovlivněna přítomností zbytkové kyselosti uzavřené v jeho krystalech. V nedávné době bylo publikováno několik prací,



Obr. 2. Spontánní rekrystalizace TATP, kdy se v původně práškovém vzorku tvoří velké bezbarvé krystaly (vzorek připraven za použití kyseliny sírové a ponechán volně nasypán na misce za laboratorní teploty během 7 dnů)



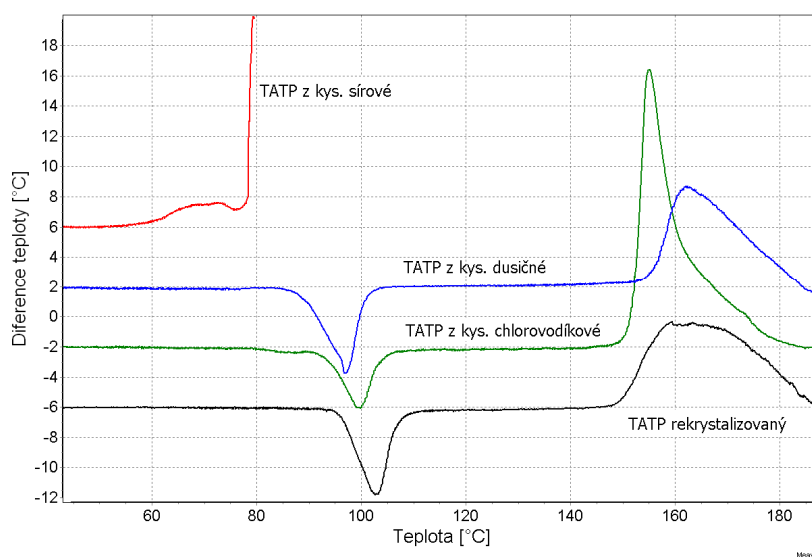
Obr. 3. Transformace TATP na DADP

popisujících spontánní přeměnu TATP na 3,3,6,6-tetramethyl-1,2,4,5-tetroxan (diaceton diperoxid, DADP) v kyselém prostředí (viz obr. 3). K této přeměně dochází jak v kyselých roztocích TATP¹³, tak v pevné fázi²⁰. Na tuto transformaci má zásadní vliv typ a množství kyseliny použité při syntéze TATP. K transformaci dochází u TATP připraveného za použití kyseliny sírové, zatímco TATP připravený v prostředí kyseliny chlorovodíkové transformaci nepodléhá²¹. Kromě zmíněné transformace může docházet k chemickému rozkladu TATP, kdy opět TATP připravený v prostředí kyseliny sírové se pozvolna rozkládá, TATP připravený v prostředí kyseliny chlorovodíkové je stabilní²².

Zbytková kyselost z přípravy má vliv nejen na transformaci na DADP, ale poměrně zásadně ovlivňuje i termickou stabilitu. Pokud je k syntéze TATP využito kyseliny sírové, dochází k rozkladu za výrazně nižších teplot než v případě TATP čistého (bez obsahu zbytkové kyselosti) nebo TATP připraveného z kyseliny chlorovodíkové nebo dusičné²³ (obr. 4). K rozkladu TATP připaveného za použití kyseliny sírové dochází za mírně vyšších teplot než je teplota laboratorní. To s sebou přináší vysoké riziko výbuchu TATP při sušení či skladování za nevhodných podmínek (např. v blízkosti topení, v létě na půdě). Tímto způsobem lze vysvětlit některé výbuchy při amatérské výrobě TATP, k nimž v minulosti došlo (např. výbuch v bytě amatérského chemika na severní Moravě při sušení TATP na topení na konci roku 2010, kdy k přípravě TATP byla použita právě kyselina sírová). I přes toto riziko bývá zvláště na internetu kyselina sírová často doporučována jako katalyzátor reakce.

4. Výbušinářské vlastnosti

Triaceton triperoxid patří mezi vysoce citlivé výbušiny zvané třaskaviny. Citlivost je v odborné literatuře udávána v poměrně širokém rozmezí. Některé literární prameny udávají citlivost TATP jako výrazně převyšující ostatní běžné třaskaviny²⁴ nebo dokonce jako jednu z nejvyšších vůbec²⁵. Dle výsledků získaných na Ústavu energetických materiálů je citlivost čistého TATP k nárazu i tření srovnatelná s ostatními průmyslově vyráběnými třaskavinami (azid olovnatý, tetrazen, třaskavá rtuť). To však neznamená, že by manipulace s TATP nebyla nebezpečná. Bez dodržení všech bezpečnostních pravidel pro práci s třaska-



Obr. 4. Záznam diferenční termické analýzy dvou surových vzorků TATP připravených z kyseliny sírové, chlorovodíkové a dusičné a záznam TATP rekrystalizovaného z methanolu (rychlost záhřevu 5 °C min^{-1} , vzdušná atmosféra, navážka vzorku 30 mg)

vinami (čehož v improvizovaných podmínkách prakticky nelze dosáhnout) a bez předchozích zkušeností z práce s nimi je jakákoliv manipulace s TATP velmi riziková!

Triaceton triperoxid vyniká vysokou citlivostí k plameni. Deflagrace TATP, projevující se tvorbou velké ohnivé koule (fireballu), byla dříve doporučována jako efektní chemický pokus. Toto použití však v žádném případě nelze doporučit pro mimořádně vysoké riziko přechodu deflagrace do detonace!

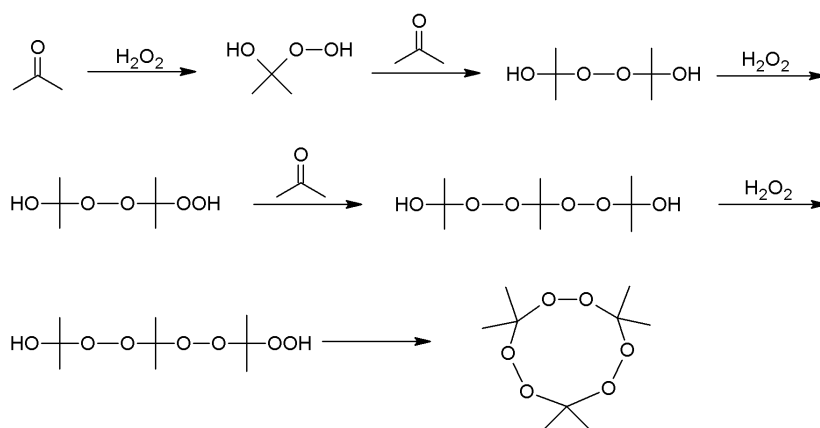
Iničiační mohutnost TATP je vysoká, předčí třaskavou rtuť a je na úrovni dnes používaného azidu olovnatého⁴. Proto byl triaceton triperoxid navrhován jako iničiační látka do rozbušek³.

5. Syntéza

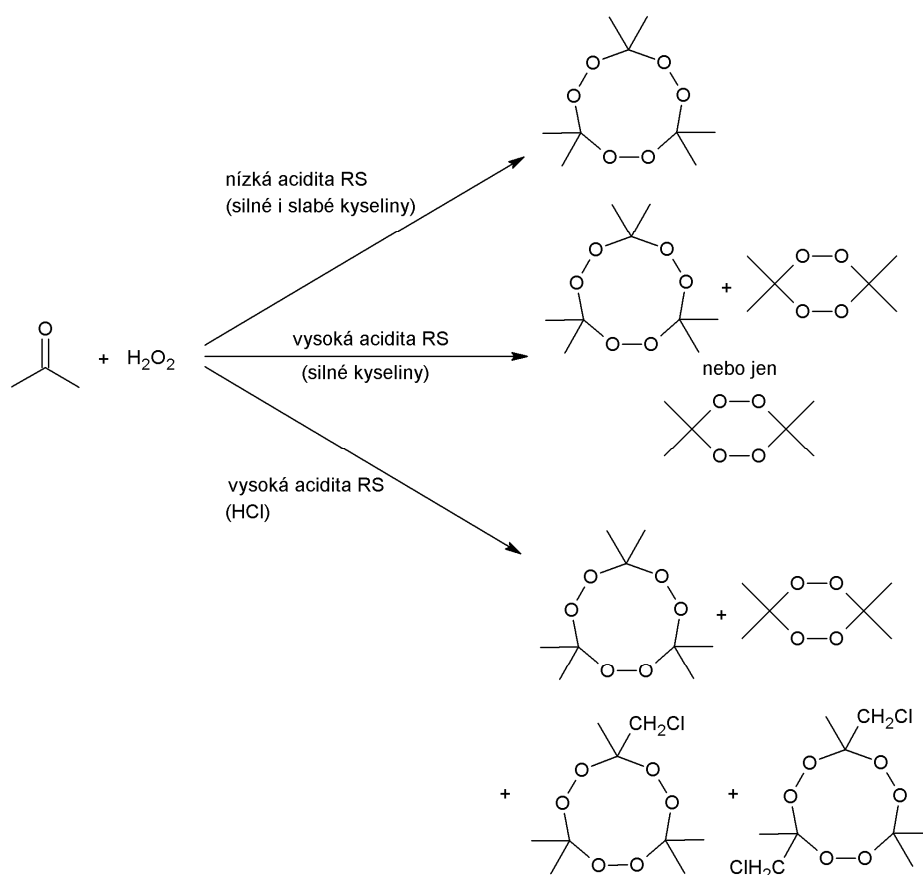
TATP se laboratorně připravuje reakcí acetonu s peroxidem vodíku v kyselém prostředí. V nedávné době byl reakční mechanismus tvorby TATP opět teoreticky a experimentálně zkoumán^{26,27}. Navržený reakční mechanismus je zobrazen na obr. 5.

Ve starších pracích jsou navrženy i jiné reakční mechanismy tvorby TATP, přičemž jejich souhrnný přehled je uveden v monografii²⁸.

Kromě TATP mohou v závislosti na reakčních podmínkách (množství a druh použité kyseliny) vznikat i další organické peroxidy (obr. 6). TATP vzniká v reakčních



Obr. 5. Reakční mechanismus vzniku TATP reakcí acetonu s peroxidem vodíku v kyselém prostředí²⁶



Obr. 6. Vliv acidity reakční směsi (RS) na složení produktu reakce

směsích s nižší koncentrací silných i slabých kyselin. U vysokých koncentrací dochází v případě kyseliny chlorovodíkové, sirové, chloristé a dusičné k tvorbě směsi TATP a DADP a v případě velmi vysokých koncentrací kyseliny ke tvorbě DADP²⁹. U velmi vysokých koncentrací se v případě kyseliny chlorovodíkové rovněž tvoří dva nové chlorované peroxidy, 3-(chloromethyl)-3,6,6,9,9-pentamethyl-1,2,4,5,7,8-hexoxonan a 3,6-bis(chloromethyl)-3,6,9,9-tetramethyl-1,2,4,5,7,8-hexoxonan³⁰.

6. Nežádoucí tvorba TATP

Triaceton triperoxid může rovněž neočekávaně vznikat při řadě dalších syntéz, kdy se jako rozpouštědlo používá aceton a jako oxidační činidlo peroxid vodíku. V minulosti bylo zaznamenáno několik výbuchů, které jsou připisovány právě nečekané tvorbě TATP. Tvorba TATP stála za výbuchem např. při oxidaci sulfidů na sulfony³¹ nebo při výrobě *S*-oxidu kyseliny 6-aminopenicillanové^{32,33}.

Obecně je známá tvorba organických peroxidů v etherech. Jedním z nejnebezpečnějších etherů je v tomto

směru diisopropylether, kdy v důsledku oxidace vzdušným kyslíkem dochází k tvorbě TATP^{34,35}. Rychlost vzniku TATP závisí především na podmínkách skladování. U starších lahví s diisopropyletherem může být obsah TATP poměrně vysoký, zvláště při nevhodných podmínkách skladování. Bohužel právě tvorba TATP stála v minulosti za řadou nečekaných výbuchů při práci s diisopropyletherem (zvláště při destilaci tohoto etheru)³⁶.

7. Amatérská výroba TATP

Jak již bylo uvedeno, hlavním důvodem vyloučení TATP z průmyslového využití jako výbušiny, je jeho nízká fyzikální stabilita. Tyto nedostatky však nejsou překážkou výroby TATP amatérskými chemiky, pocházejícími především z řad mládeže. Tito výrobci nesyntetizují TATP s cílem jeho kriminálního zneužití, ale především ze svého zájmu o chemii či výbušiny obecně. Přestože cílem výroby TATP není úmyslné páchaní trestné činnosti, již samotnou výrobou TATP dochází k porušení zákona a výrobce se dopouští trestných činů nedovoleného ozbrojování a mnohdy i obecného ohrožení.

Důvodem obliby právě TATP mezi amatérskými chemiky je především dostupnost surovin v obchodní síti drogerií či hobby marketů³⁷, nenáročnost výroby a především snadno přístupné know-how jeho výroby. To je dostupné prostřednictvím řady webových stránek, které se specializují na amatérskou výrobu výbušin. V internetových vyhledávacích stačích zadat jen „TATP“ a uživatelé se zobrazí množství odkazů na výrobu této výbušiny, či na Youtube efektně působící záběry z procesu deflagrace nebo detonace TATP. To samozřejmě jen zvyšuje atraktivitu TATP v očích amatérských chemiků. Uvedené informační prameny však málokdy zmiňují riziko manipulace s touto vysoce citlivou výbušinou. Bagatelizace rizika se rovněž dopouští řada příspěvků na internetových diskusních fórech, zabývajících se amatérskou výrobou výbušin (Pyroforum³⁸, Sciencemadness³⁹), které mimoto často předávají čtenáři mylné, nesmyslné, zavádějící a rizika znevažující informace. Důsledkemávají těžké úrazy s trvalým poškozením zdraví či smrti, k nimž každoročně dochází zvláště mezi „mladými amatérskými chemiky“. Bez zachování bezpečnostních pravidel pro práci s třaskavinami, bez náležitého vybavení a bez dlouholeté zkušenosti práce s nimi je jakákoliv výroba TATP či následná manipulace s ním vysoce nebezpečná!

Asi jedinou možností, která by mohla alespoň omezit množství zranění v důsledku výbuchů TATP, je osvěta. Je pochopitelné, že teroristé budou TATP vyrábět dále. Nicméně díky osvětě by mohlo dojít k poklesu úrazů amatérských chemiků. Informace o TATP i dalších v amatérských podmínkách vyráběných výbušinách, spojené s riziky s těmito látkami, by měly být předávány již žákům druhých stupňů základních škol a studentům škol středních. O rizicích v oblastech kouření, pohlavních chorob či drog jsou žáci i studenti dnes informováni běžně, v oblasti amatérsky vyráběných výbušin máme určitý dluh. Podání relevantních informací o vlastnostech TATP a upozornění na rizika spojená s touto vysoce nebezpečnou výbušinou bylo hlavním cílem článku.

Tato práce vznikla jako jeden z výstupů grantového projektu Ministerstva vnitra VG20102014032, který je součástí programu bezpečnostního výzkumu České republiky v letech 2010-2015 (BV II/2-VS).

Seznam symbolů

DADP	3,3,6,6-tetramethyl-1,2,4,5-tetroxan (diaceton diperoxid)
dinol	2-diazo-4,6-dinitrofenol
RS	reakční směs
TATP	3,3,6,6,9,9-hexamethyl-1,2,4,5,7,8-hexoxonan (triaceton triperoxid)
tetrazen	1-amino-1-(tetrazol-5-yl)guanidin
třaskavá rtuť	fulminát rtuťnatý

LITERATURA

- Scheibler H.: Z. Angew. Chem. 42, 1149 (1929).
- Wolffenstein R.: Ber. Dtsch. Chem. Ges. 28, 2265 (1895).
- Pyl G.: DE 423 176 (1925).
- Muraour H.: Memories Presentes Soc. Chim. 51, 1152 (1932).
- Rohrlich M., Sauermilch W.: Z. Gesamte Schiess-Sprengstoffwes. 38, 97 (1943).
- El-Awady A. A., Prell L. J.: 2nd Annual symposium chemical demonstrations, str. 47, Macomb, USA 1979.
- Shakhashiri B. Z.: Chemical Demonstrations. A Handbook for Teachers of Chemistry. The University of Wisconsin Press, Madison 1983.
- Zitrin S., Kraus S., Glatstein B.: Proceedings of the International Symposium on the Analysis and Detection of Explosives, str. 137, Quantico, USA 1984.
- Marshall M., Oxley J. C.: Aspects of Explosives Detection. Elsevier, Oxford 2009.
- Oxley J. C.: Proceedings of the NATO Advanced Research Workshop on Detection of Liquid Explosives and Flammable Agents in Connection with Terrorism (Schubert H., Kuznetsov A., ed.) str. 27. Springer, Dordrecht 2007.
- Yeager K., v knize: Trace Chemical Sensing of Explosives (Woodfin R. L., ed.), kap. 3. J. Wiley, New Jersey 2007.
- TATP: Countering the Mother of Satan. <http://thefutureofthings.com/articles/35/tatp-countering-the-mother-of-satan.html> [on-line 13.2.2012].
- Dubnikova F., Kosloff R., Almog J., Zeiri Y., Boese R., Itzhaky H., Alt A., Keinan E.: J. Am. Chem. Soc. 127, 1146 (2005).
- Duin A. C. T., Zeiri Y., Dubnikova F., Kosloff R., Goddard W. A.: J. Am. Chem. Soc. 127, 11053 (2005).
- Bellamy A. J.: J. Forensic Sci. 44, 603 (1999).
- Rieche A., Koch K.: Ber. Dtsch. Chem. Ges. 75, 1016 (1942).
- Fedoroff B. T., Aaronson H. A., Reese E. F., Sheffield O. E., Clift G. D.: Encyclopedia of Explosives and Related Items. Picatinny Arsenal, New Jersey 1960.
- Khmelnitskii L. I.: Spravochnik po vzryvchatym veshchestvam. Voennaya ordena Lenina i ordena Suvorova Artilleriiskaya inzhenernaya akademiya imeni F. E. Dzerzhinskogo, Moskva 1962.
- Ficheroulle H., Kovache A.: Meml. Poudres 31, 7 (1949).
- Matyáš R., Pachman J., Ang H. G.: Propellants, Explos., Pyrotech. 33, 89 (2008).
- Matyáš R., Pachman J., Ang H. G.: Propellants, Explos., Pyrotech. 34, 484 (2009).
- Pachman J., Matyáš R.: Forensic Sci. Int. 207, 212 (2011).

23. Matyáš R., Pachman J.: *Sci. Technol. Energ. Mater.* 68, 111 (2007).
24. Meyer R., Köhler J., Homburg A.: *Explosives*. Wiley-VCH, Weinheim 2002.
25. Yinon J.: *Forensic and Environmental Detection of Explosives*. J. Wiley, New York 1999.
26. Jensen L., Mortensen P. M., Trane R., Harris P., Berg R. W.: *Appl. Spectrosc.* 63, 92 (2009).
27. Pacheco-Londoño L., Peña Á. J., Primera O. M., Hernández-Rivera S. P., Mina N., García R., Chamberlain R. T., Lareau R.: *SPIE -The International Society for Optical Engineering*, str. 279. Bellingham 2004.
28. Matyáš R., Pachman J.: *Primary Explosives*. Springer, Heidelberg 2013.
29. Matyáš R., Pachman J.: *Propellants, Explos., Pyrotech.* 35, 31 (2010).
30. Matyáš R., Jirásko R., Lyčka A., Pachman J.: *Propellants, Explos., Pyrotech.* 36, 219 (2011).
31. Stirling C. J. M.: *Chem. Br.* 5, 36 (1969).
32. Micetich R. G.: *Chem. Br.* 13, 163 (1977).
33. Noponen A.: *Chem. Eng. News* 55, 5 (1977).
34. Kharasch M. S., Gladstone M.: *J. Chem. Educ.* 16, 498 (1939).
35. Tobolsky A. V., Mesrobian R. B.: *Organic Peroxides - their Chemistry, Decomposition and Role in Polymerization*. Interscience publisher, New York 1954.
36. Acree F., Haller H. L.: *J. Am. Chem. Soc.* 65, 1652 (1943).
37. Dudek K., Matyáš R., Dorazil T.: *14th Seminar on New Trends in Research of Energetic Materials* (Pachman J., Šelešovský J., Matyáš R., ed.), str. 595. Pardubice 2011.
38. *Pyroforum - Osvěta v oblasti energetických materiálů*. <http://www.pyroforum.org/> [on-line 16.1.2012].
39. *Sciencemadness – The Art and Science of Amateur Experimentalism*. <http://www.sciencemadness.org/> [on-line 12.1.2012].

R. Matyáš (*Institute of Energetic Materials, Faculty of Chemical Technology, University of Pardubice, Pardubice*): **Triacetone Triperoxide – A Notorious Explosive**

This review summarizes basic information on triacetone triperoxide (3,3,6,6,9,9-hexamethyl-1,2,4,5,7,8-hexoxonane, TATP), which is considered to be one of the most frequently synthesized explosive on the amateur level. The article is mainly aimed at the history of the compound, its basic physical, chemical and explosive properties, including its synthesis and misuse. The purpose of the article is to clarify some misinformation on TATP and to warn against the serious hazard associated with this highly sensitive explosive.