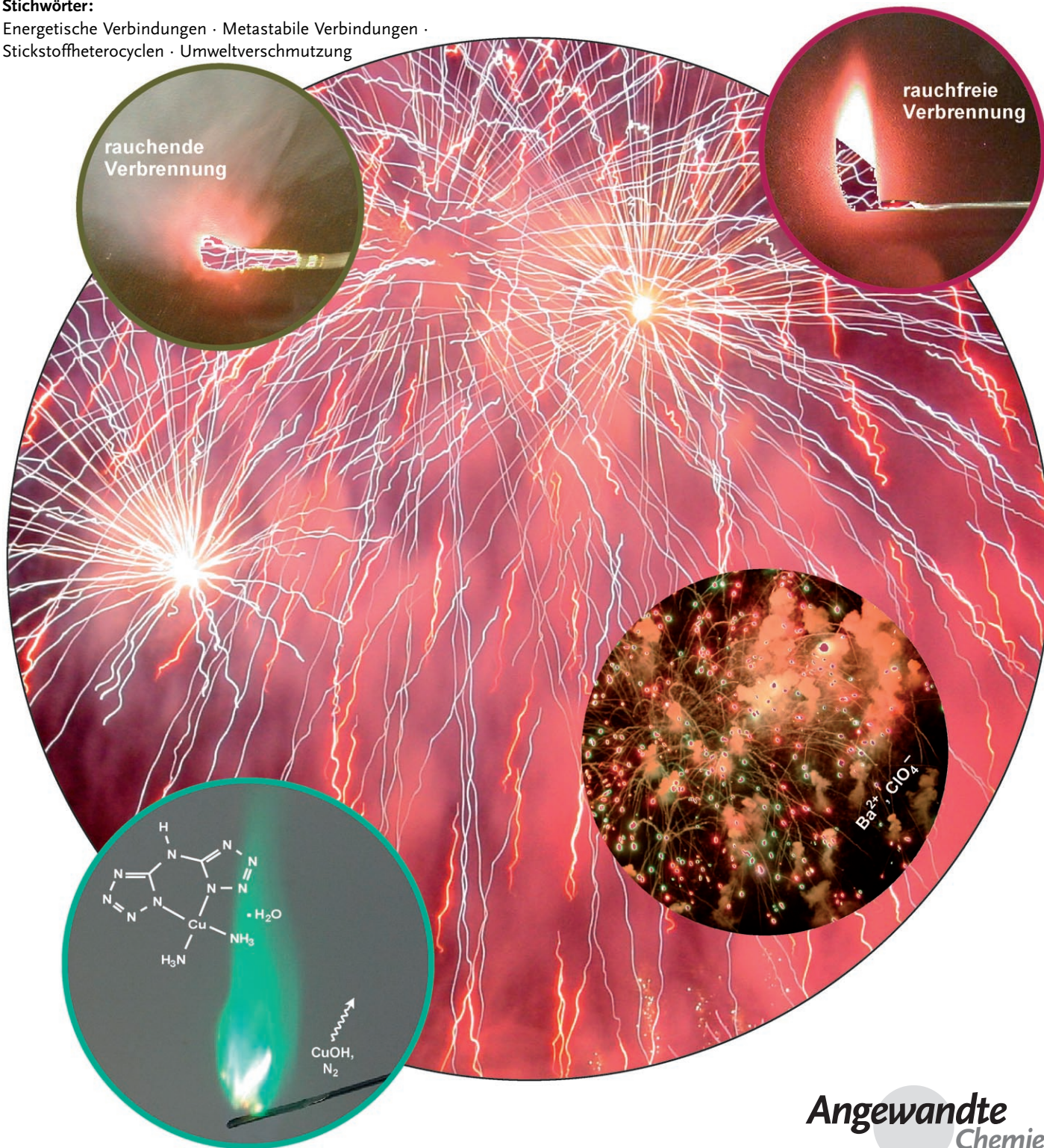


# Pyrotechnik mit dem „Ökosiegel“: eine chemische Herausforderung

Georg Steinhauser und Thomas M. Klapötke\*

**Stichwörter:**

Energetische Verbindungen · Metastabile Verbindungen · Stickstoffheterocyclen · Umweltverschmutzung



Angewandte  
Chemie

**K**aum eine andere Anwendung aus dem Bereich der Chemie weckt in der Allgemeinbevölkerung so positive Assoziationen wie die Feuerwerkerei. Dabei wird das Umweltverschmutzungspotenzial von Feuerwerken sowie zivilen und militärischen pyrotechnischen Anwendungen häufig außer Acht gelassen. Moderne Entwicklungen in der Pyrotechnik konzentrieren sich verstärkt auf die Implementierung stickstoffreicher, energetischer Verbindungen wie Tetrazol- und Tetrazinderivate, um der längst fälligen Ökologisierung Rechnung zu tragen. Der vorliegende Aufsatz widmet sich den Umweltaspekten der Pyrotechnik und den aktuellen Bestrebungen, ihr ein neues, umweltverträglicheres Gesicht zu verleihen.

## Aus dem Inhalt

1. Einleitung	3377
2. Bestandteile von Pyrotechnika	3377
3. Ein Mosaik aus Umweltgiften	3382
4. Stickstoffreiche Verbindungen: die Ökologisierung der Pyrotechnik	3384
5. Schlussfolgerungen	3392

## 1. Einleitung

Die Faszination von Feuerwerken begann bereits einige Jahrtausende v. Chr., als die Chinesen die beschleunigte Verbrennung organischer Materie mithilfe von Kaliumnitrat entdeckten. Ihre Entdeckung des Schwarzpulvers 220 v. Chr. war ein weiterer Meilenstein in der Geschichte der Pyrotechnik, die die Menschheit bis heute erfreut. Das wissenschaftliche Gebiet der Pyrotechnik umfasst heute jedoch mehr als nur die Feuerwerkerei. Airbags, Signallichter, Treibmittel und -ladungen sowie die Herstellung nanoporöser Metallschäume zählen zu den vielfältigen modernen technischen Anwendungen von Pyrotechnika. Die Pyrotechnik fällt als Unterdisziplin in das Wissenschaftsgebiet der energetischen Materialien.<sup>[1]</sup> Der US-Explosivstoff- und Pyrotechnikmarkt verschlingt jedes Jahr rund 2.6 Milliarden US-Dollar. Allein in Deutschland werden jährlich umgerechnet 80 Millionen Dollar für Feuerwerkskörper ausgegeben.<sup>[2]</sup>

Grundsätzlich besteht jeder pyrotechnische Artikel aus einem Oxidations- und einem Reduktionsmittel. Darüber hinaus können, je nach Anwendungszweck, Bindemittel, Treibladungen, Farbgeber sowie Rauch- und Knallsätze enthalten sein.<sup>[3]</sup> Im Unterschied zu Sprengstoffen, die oxidierende und reduzierende Einheiten häufig in einem Molekül vereinen, sind Pyrotechnika traditionellerweise Mischungen verschiedener Substanzen. Viele pyrotechnische Reaktionen sind demnach Festkörperreaktionen, was eine wohldefinierte Partikelgröße und größtmögliche Homogenität erforderlich macht.<sup>[4]</sup>

In zivilen Feuerwerksraketen, -bomben etc. ist Schwarzpulver nach wie vor ein essenzieller Bestandteil. Als traditionelle Zusammensetzung des Schwarzpulvers wird 75 % Kaliumnitrat, 15 % Holzkohle und 10 % Schwefel angegeben, wobei, je nach Einsatzzweck, die Mischungsverhältnisse stark schwanken können (50–85 % KNO<sub>3</sub>, 0–30 % Holzkohle, 0–50 % Schwefel).<sup>[5]</sup> Für militärische Zwecke wurde Schwarzpulver jedoch meist durch andere Stoffe ersetzt, die sich durch bessere Leistung auszeichnen. Dabei wurden auch höhere Kosten oder Toxizität bereitwillig in Kauf genommen. Die militärischen Anwendungen umfassen Raketentreibstoffe, Signallichter, Zündmittel, Initialzündler, Verzögerungssätze in Sprengkapseln, Tarn- und Täuschmittel, Signalfeuer, Leuchtpurmittel, pyrotechnische Anzünder sowie

Gas- und Rauchgeneratoren und Täuschkörper in der Luftwaffe.<sup>[6]</sup>

## 2. Bestandteile von Pyrotechnika

### 2.1. Reduktionsmittel

Die Reduktionsmittel werden dem Verwendungszweck entsprechend ausgewählt. Für hell leuchtende Pyrotechniksätze werden grundsätzlich Metallpulver verwendet, z. B. Magnesium (und andere Erdalkalimetalle), Aluminium, Titan, Eisen, Kupfer, Zink oder Zirkonium. Daneben finden auch Nichtmetalle (Schwefel, roter Phosphor, Kohlenstoff in Form von Holzkohle) oder Halbmetalle (Silicium, Bor) Anwendung in der Pyrotechnik. Darüber hinaus werden auch zahlreiche organische Verbindungen oder Naturprodukte (etwa Mehl) als Reduktionsmittel eingesetzt. Magnesium ist – hauptsächlich dank seines niedrigen Preises – das vermutlich am weitesten verbreitete Reduktionsmittel. Vorsicht ist jedoch geboten, da Magnesium einige gefährliche Nebenreaktionen eingeht, z. B. die exotherme Reaktion mit Wasser. Neben Reinstmetallen werden in Pyrotechnika auch Legierungen verwendet, in erster Linie Magnalium (Mg-Al 50:50, eine erstarrte Lösung von Al<sub>3</sub>Mg<sub>2</sub> in Al<sub>2</sub>Mg<sub>3</sub> mit einem Schmelzpunkt von 460 °C<sup>[7]</sup>), Zr- sowie Ni-Fe-Legierungen. In Einzelfällen greift man auch auf exotischere Reduktionsmittel wie Beryllium, Chrom, Nickel oder Wolfram zurück.

In jüngerer Vergangenheit wurden Pyrotechnika auf der Basis von nanometergroßen Metallpartikeln entwickelt.

[\*] Prof. Dr. T. M. Klapötke

Department Chemie und Biochemie

Ludwig-Maximilians-Universität München

Butenandtstraße 5–13 (Haus D), 81377 München (Deutschland)

Fax: (+49) 89-2180-77492

E-Mail: tmk@cup.uni-muenchen.de

Dr. G. Steinhauser<sup>[†]</sup>

Atominstitut der Österreichischen Universitäten

Technische Universität Wien

Stadionallee 2, 1020 Wien (Österreich)

[†] Aktuelle Adresse: Department Chemie und Biochemie

Ludwig-Maximilians-Universität München

Butenandtstraße 5–13 (Haus D), 81377 München (Deutschland)



Diese werden in die Poren eines nanoporösen Metalloxids (in erster Linie Eisenoxide) eingebracht. Der fertige pyrotechnische Satz einer solchen Mischung zeichnet sich durch höhere Homogenität und damit gesteigertes Leistungsverhalten sowie geringere Empfindlichkeit gegen äußere Reize aus.<sup>[4,8]</sup> Zum Thema Empfindlichkeit siehe Lit. [9]. Nanomaterialien werden auch in der militärischen Pyrotechnik verwendet, etwa für die Herstellung von Infrarot-Täuschkörpern in der Luftwaffe. Dabei werden ultrafeine ALEX<sup>[10]</sup>-Aluminiumpartikel als Verbrennungsförderer eingesetzt. Ihre Infrarotsignatur weist täuschende Ähnlichkeit mit derjenigen von Flugzeugabgasen auf.<sup>[6c-f]</sup>

## 2.2. Oxidationsmittel

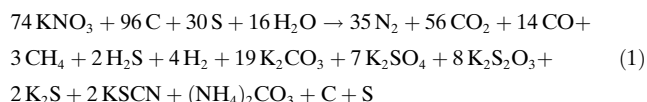
### 2.2.1. Konventionelle Oxidationsmittel

In der klassischen Pyrotechnik werden überwiegend (Erd-)Alkalimetallnitrates,<sup>[11]</sup> -perchlorate oder gegebenenfalls -chlorate sowie Ammoniumnitrat und -perchlorat als Oxidationsmittel verwendet. Fallweise werden auch organische Nitrates wie Guanidinium- oder Nitroguanidiniumnitrat angewendet. Darüber hinaus finden auch exotische Oxidationsmittel wie Nitroniumperchlorat, Barium-, Calcium- und Bleichromat sowie Kaliumdichromat oder Erdalkalimetallperoxide (SrO<sub>2</sub>, BaO<sub>2</sub>) Erwähnung in der pyrotechnischen Literatur. Vereinzelt werden auch Mischungen mit Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> oder Blei(II)-nitrat beschrieben. Generell benötigen Nitrates höhere Temperaturen, um ihren Sauerstoff durch thermische Zersetzung freizusetzen als z.B. Perchlorate. Aus diesem Grund werden Nitrates sehr häufig in Kombination mit Metallen eingesetzt.

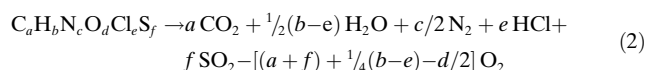
Pyrotechnische Sätze sind naturgemäß thermodynamisch metastabile Mischungen. Folglich können gefährliche, explosionsartig verlaufende Reaktion nicht immer völlig ausgeschlossen werden.<sup>[12]</sup> Wasser oder hygroskopische Verbindungen sind in Pyrotechnika im Allgemeinen unerwünscht, da sie entweder gewünschte Reaktionen stoppen oder, noch schlimmer, unbeabsichtigte Reaktionen katalysieren, z.B. die Oxidation von Magnesiummetall durch Cu<sup>II</sup>-Ionen. Dabei kann es zur Selbstentzündung des Satzes kommen.

### 2.2.2. Die Sauerstoffbilanz

Die Sauerstoffbilanz ( $\Omega$ ) ist eine wichtige Größe für die Bewertung des Potenzials eines Oxidationsmittels. Dieser Wert (in Prozent) entspricht dabei der (theoretischen) Fähigkeit eines Systems, sein Reduktionsmittel komplett und rückstandsfrei zu verbrennen: Ein  $\Omega$ -Wert von 0 bedeutet dabei eine stöchiometrisch ausgeglichene Mischung von reduzierenden und oxidierenden Atomen. Eine negative Sauerstoffbilanz bezeichnet ein sauerstoffarmes energetisches System, das im Zuge der Reaktion unverbranntes Reduktionsmittel zurücklässt oder atmosphärischen Sauerstoff zu dessen vollständiger Verbrennung benötigt. Eine positive Sauerstoffbilanz steht für ein System, in dem Sauerstoff im Überschuss vorhanden ist. Eine exakte Bestimmung der Sauerstoffbilanz setzt ein so grundlegendes Verständnis der ablaufenden Reaktionen voraus, dass experimentelle Untersuchungen des Verbrennungsvorganges und der Reaktionsprodukte dafür praktisch unerlässlich sind. Vielfach sind derartige Verbrennungsreaktionen komplizierter, als man auf den ersten Blick meinen möchte. Zur Veranschaulichung sei das Beispiel der Verbrennung von Schwarzpulver genannt (Zusammensetzung: 75.7% Kaliumnitrat, 11.7% Holzkohle, 9.7% Schwefel und 2.9% Feuchtigkeit). Ein Teil der vermutlich ablaufenden Reaktionen wird in Gleichung (1) zusammengefasst.<sup>[5]</sup>



In erster Näherung kann die Sauerstoffbilanz für die Verbrennung eines Moleküls (oder einer Mischung) des Typs C<sub>a</sub>H<sub>b</sub>N<sub>c</sub>O<sub>d</sub>Cl<sub>e</sub>S<sub>f</sub> wie in Gleichung (2) angenommen werden. Die Sauerstoffbilanz berechnet sich demzufolge wie in Gleichung (3) beschrieben (Molekulargewicht  $M$ ).<sup>[13]</sup>



$$\Omega (\%) = -[(a+f) + \frac{1}{4}(b-e) - d/2] (32/M) 100 \quad (3)$$

Die Reaktionsgeschwindigkeit und die Reaktionswärme sind stark von der Sauerstoffbilanz abhängig. Beide Größen



Georg Steinhauser wurde 1979 in Wien geboren. Nach dem Abschluss seines Diplomstudiums in Chemie von der Universität Wien (2003) promovierte er 2005 in Radiochemie an der Technischen Universität Wien. 2002 absolvierte er die Ausbildung zum Pyrotechniker für die Klassen III und IV. Seine Forschungsschwerpunkte liegen im Bereich der anorganischen und Radiochemie sowie der industriellen und Umweltchemie. Die vorliegende Arbeit entstand im Rahmen eines Erwin-Schrödinger-Auslandsstipendiums an der LMU München.



Thomas M. Klapötke wurde 1961 in Göttingen geboren. Er beendete sein Chemiestudium 1984 an der TU Berlin, wo er auch promovierte (1986) und habilitierte (1990). Nach fünf Jahren als Privatdozent in Berlin ging er zunächst nach Glasgow (1995–1997) und schließlich nach München, wo er seit 1997 Professor ist. Seine Forschungsschwerpunkte umfassen Explosivstoffe, hochenergetische Materialien, Computerchemie, Azid- und Fluorchemie, starke Oxidationsmittel und Nitrochemie. Er ist an über 400 Aufsätzen als (Co-)Autor beteiligt und hat 17 Buchkapitel sowie 4 Monographien und Lehrbücher verfasst.

können über eine Veränderung der Sauerstoffbilanz, also des Verhältnisses von Reduktionsmittel zu Oxidationsmittel, in weiten Bereichen beeinflusst werden.<sup>[8]</sup>

### 2.2.3. Alternative Redoxreaktionen

Pyrotechnische Sätze sind nicht allein auf Sauerstoff als oxidierende Spezies angewiesen. In moderneren Konzepten der Pyrotechnik werden auch alternative Redoxpaare zum Einsatz gebracht. Die wichtigsten Vertreter dieser Kategorie sind Mischungen aus Metallen und halogenierten Kohlenwasserstoffen oder Polymeren, z.B. Magnesium/Teflon/Viton(MTV)-Mischungen.<sup>[14]</sup> Die ablaufende Redoxreaktion wird in Gleichung (4) beschrieben.



MTV-Pyrotechnika kommen in Luft-Täuschkörpern,<sup>[6f]</sup> Signalfackeln und -körpern, Treibmitteln und Anzündern vielfach zur Anwendung.<sup>[15]</sup> In Abwandlungen dieser Mischungen wurde Graphitfluorid (Polykohlenstoffmonofluorid,  $(CF)_n$ ) mit Magnesium<sup>[16]</sup> oder anderen Reduktionsmitteln (Bor, Titan, Silicium oder Si-Legierungen) untersucht.<sup>[17]</sup>

Ein Paradebeispiel der alternativen Redoxpaare ist die Berger-Mischung, ein viel verwendeter Rauchsatz auf der Basis von Zink, Aluminium oder Zinkoxid mit Hexachlorethan.<sup>[18]</sup> Bei der Verbrennung werden insbesondere bei hoher Luftfeuchtigkeit Zinkchlorid-Aerosole als dichter, grauer Rauch freigesetzt [Gl. (5)].



### 2.3. Farbgeber

Das sichtbare Spektrum des Lichts kann in charakteristische Frequenzbereiche unterteilt werden (Tabelle 1). Wird Licht innerhalb eines bestimmten Wellenlängenbereichs emittiert, spricht man von monochromatischem Licht. In der Pyrotechnik kommt es jedoch immer zur Lichtemission auch außerhalb des gewünschten Spektralbereichs. Pyrotechnisch erzeugtes Licht ist demzufolge nicht monochromatisch. Dies ist dadurch zu erklären, dass ein emittiertes Photon eine für die Relaxation des angeregten Zustands charakteristische Wellenlänge hat. Werden Atome oder Moleküle bei hohen Temperaturen (ca. 3000 K) pyrotechnisch angeregt, erzeugen sie mehrere starke Emissionsbanden. Nur wenige Elemente haben ihre Hauptemissionslinien im schmalen sichtbaren

**Tabelle 1:** Die charakteristischen Wellenlängen der Spektralfarben.

Farbe	$\lambda$ /nm
infrarot	> 700
rot	700–610
gelb	610–570
grün	570–500
blau	500–450
violett	450–400
ultraviolett	< 400

Spektralbereich, z.B. Natrium mit einer Wellenlänge von ca. 590 nm. Tabelle 2 führt die für die Pyrotechnik wichtigsten emittenten Atome und Moleküle und ihre Emissionsbanden

**Tabelle 2:** Spektren der aus pyrotechnischer Sicht wichtigsten Atome und Moleküle. Die Daten stammen aus Lit. [18–20].

Element	Emitter	$\lambda$ [nm]	Farbe
Lithium	atomares Li	670.8	rot
		460	blau
		413	violett
		497	blaugrün
		427	violett
Natrium	atomares Na	589.0, 589.6	gelb
Kupfer	CuCl	420–460	blauviolett
		510–550	grün
		661.4, 662.0, 674.5, 675.6	rot
Strontium	SrCl	623.9, 636.2, 648.5	orange
		393.7, 396.1, 400.9	violett
	SrOH	605.0, 646.0	orange
		659.0, 667.5, 682.0	rot
		460.7	blau
Barium	BaCl	507, 513.8, 516.2, 524.1, 532.1	grün
		649	rot
	BaOH	487	blaugrün
		512	grün
	BaO	604, 610, 617, 622, 629	orange
	atomares Ba	553.5	grün
		660	rot

**Tabelle 3:** Eine Auswahl an farbigen Leuchtsätzen. Anteile der jeweiligen Komponenten in Gew.-%.<sup>[19]</sup>

Bestandteil	Red Navy	Red Highway	Green Navy	Yellow Navy
Mg	24.4		21.0	30.3
KClO <sub>4</sub>	20.5	6.0	32.5	21.0
Sr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	34.7	74.0		
Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>			22.5	20.0
PVC	11.4		12.0	
Na <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>				19.8
Cu-Pulver			7.0	
Bitumen	9.0			3.9
Binder		10.0	5.0	5.0
S <sub>8</sub>		10.0		

auf. Die Farben Rot, Grün und Gelb sind in der Pyrotechnik die bedeutendsten. In Tabelle 3 sind einige Rezepturen für farbige Signallichter angeführt.

Metalle und Metallverbindungen erzeugen in der Pyrotechnik bei thermischer Anregung die charakteristischen Flammenfarben (Abbildung 1). Natrium wird dabei für gelbe, Strontium für rote, Barium für grüne und Kupfer für grüne oder blaue Emission verwendet. Die Hauptemitter der jeweiligen Banden sind atomares Na für Gelb, SrOH und SrCl für Rot sowie BaCl und BaOH für Grün oder CuCl für Blaugrün.<sup>[11,19]</sup> BaO ist ebenfalls ein starker Emitter in Barium-Leuchtsätzen. Der für die Bildung der Monohydroxide SrOH und BaOH nötige Wasserstoff stammt aus den



Abbildung 1. Ein Feuerwerk an Farben.

Zersetzungsprodukten des Bindemittels oder von Polyvinylchlorid (PVC; siehe Tabelle 3).

In der Fachliteratur herrscht Uneinigkeit über den Emittent des blauen Lichts. Die beiden infrage kommenden Kandidaten sind  $\text{Cu}_3\text{Cl}_3$ <sup>[21]</sup> oder – wahrscheinlicher –  $\text{CuCl}$ .<sup>[22]</sup> Eine untergeordnete Rolle als Farbgeber spielen Calcium für rotes und Kalium für violettes Licht. Die Intensitäten beider Flammenfarben sind deutlich geringer als die der zuvor erwähnten Elemente oder ihrer Kombinationen.

Aus Tabelle 2 wird deutlich, dass Chloride vielfach eine wesentliche Rolle in der Farbgebung spielen. Es gilt die alte pyrotechnische Weisheit: „Chloride färben“. Dies liegt einerseits an der höheren Flüchtigkeit der Chlorverbindungen, andererseits führt ein Überschuss an Chlor in magnesiumbetriebenen pyrotechnischen Sätzen zur Bildung von  $\text{MgCl}$ -Molekülen, wodurch die störende  $\text{MgO}$ -Inkandeszenz (Glühen) reduziert werden kann.<sup>[7,18]</sup> Aus diesen Gründen wird pyrotechnischen Sätzen Chlor in Form von anorganischen Chloriden (etwa  $\text{CuCl}$ ), oder, häufiger,  $\text{C}_2\text{Cl}_6$ , PVC-Pulver (siehe Tabelle 3) oder anderen organischen Chloriden beigelegt. Der Gehalt des Chlordonors kann bis zu rund 10 % des Satzes betragen.

Wie zuvor erwähnt, ist die Verwendung hygroskopischer Verbindungen in Pyrotechnika tunlichst zu vermeiden. Aus diesem Grund werden Farbgeber wie  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NaNO}_3$  oder  $\text{SrCl}_2$  selten verwendet. Viel häufiger verwendet man Natrium- und Strontiumoxalate oder Kryolith ( $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ). Diese Substanzen zersetzen sich bei hohen Temperaturen und werden atomisiert oder bilden mit dem Chlordonor die erwünschten Chloride.

Abgesehen von Strontium kann für rote Flammenfärbungen vereinzelt ein etwas exotischerer Farbgeber Anwendung finden: Lithium.<sup>[23]</sup> Es wird dabei entweder als Oxidationsmittel (als Perchlorat, Nitrat, Dinitramid, Chlorat, Nitroformat etc.) oder als Reduktionsmittel eingesetzt (metallisches Li, verschiedene Hydride oder Lithiumborid werden in der Literatur besprochen).<sup>[20a]</sup> Lithium zeichnet sich gegenüber anderen Elementen durch sein niedriges spezifisches Gewicht aus. Diese Eigenschaft macht metallisches Lithium in Form von MTV-artigen Pyrotechnika für Täuschkörper in der militärischen Luftfahrt interessant. Darüber hinaus wurde

der Einsatz von Lithiumhydrid als Gasgenerator für akustische Unterwassertäuschkörper der Marine diskutiert.<sup>[20a]</sup>

In Sonderfällen finden sogar Elemente wie Rubidium oder Cäsium Anwendung in der militärischen oder zivilen Pyrotechnik. Beide Elemente zeigen blauviolette Flammenfarbe im Bunsenbrenner – aus technischer Sicht sind jedoch die starken Emissionsbanden im Fern-Rot- (Rubidium) oder im Nah-Infrarot-Bereich (im Falle von Cäsium) wesentlich bedeutsamer.<sup>[24]</sup>

In einer Laborstudie wurde auch die Anwendbarkeit der Seltenen Erden als pyrotechnische Farbgeber untersucht. Praktische Beispiele für ihre Anwendung sind jedoch noch nicht bekannt.<sup>[25]</sup> Einige Emissionsbanden der Seltenerdmetalle oder ihrer Monoxide sprechen jedoch für ihre grundsätzliche Eignung. Die Seltenerdmonoxide zeigen dabei eine gewisse Analogie zu den Monochloriden der Erdalkalimetalle Calcium, Strontium und Barium: In beiden Fällen steht ein freies, in molekularer Kollision anregbares Elektron zur Verfügung, wodurch es zur Flammenfärbung kommt. Konkret haben sich Yttrium mit seiner tiefroten Farbe sowie Ytterbium (grasgrün) für eine weitere Untersuchung empfohlen. Diese Elemente zeigen ihre Flammenfärbung nicht nur in der induktiv gekoppelten Plasmaflamme (ICP), sondern bereits bei Verwendung eines Acetylen-Luft-Brenners bei 2550 K. Einige Lanthanoide (Y, Er, Tm, Lu) oder korrosionsbeständigere Legierungen dieser Elemente könnten für farbige Funkeneffekte in pyrotechnischen Sätzen sorgen.

Die grüne Flammenfarbe von Borsäureestern ist vielfach bereits aus Schulversuchen bekannt – was natürlich auch eine Anwendung von Borverbindungen in der Pyrotechnik nahe legt. Auch wenn ihre Farbbrillanz nicht mit der konventioneller Bariummischungen konkurrieren kann, wurden einige pyrotechnische Borsäuremischungen erfolgreich getestet.<sup>[26]</sup> Bor als Reduktionsmittel verbrennt mit Sauerstoff zu  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BO}_2$  und  $\text{BO}$  in der Gasphase.<sup>[27]</sup> Als Hauptemitter wurde in diesem Fall Bordioxid identifiziert.<sup>[25]</sup> Eine weitere Studie widmete sich der IR-Emission von Bor/Alkalimetallnitrat-Mischungen. Als Hauptprodukte dieser Reaktion wurden Alkalimetallborate sowie  $\text{B}_2\text{O}_{3(g)}$ ,  $\text{BO}_{(g)}$  und  $\text{B}_2\text{O}_{2(g)}$  gefunden.<sup>[28]</sup>

## 2.4. Bindemittel

Binder sind oft unterschätzte, wesentliche Bestandteile eines pyrotechnischen Satzes. Der Gehalt eines pyrotechnischen Satzes an Bindemittel beträgt üblicherweise einige Gewichtsprozent. Sie sorgen nicht nur für die notwendige mechanische Stabilität der Körner, sondern versiegeln auch die Bestandteile zu einem gewissen Grad und machen sie damit unempfindlicher gegen Feuchtigkeit und verhindern die Entmischung der einzelnen Komponenten während der Produktion, des Transports und der Lagerung. Konventionelle Binder haben jedoch zwei große Nachteile, aus denen sich die derzeitigen, intensiven Forschungen zur Entwicklung verbesserter Binder erklären: In der Klasse der nichtenergetischen Bindemittel unterscheidet man wasserlösliche Binder (etwa Dextrin, Polyvinylalkohol, Gummi arabicum), Binder auf der Basis von Lösungsmitteln (Vinylalkoholacetatharz,

Polymethylmethacrylat<sup>[29]</sup> und dergleichen) und lösungsmittelfreie Bindemittel wie Epoxidharze oder Laminac<sup>[30]</sup> (ein ungesättigter Polyester mit Styrolbrücken), die sich durch Zugabe eines Katalysators verfestigen. Binder aus dieser Kategorie wirken phlegmatisierend und setzen die Reaktionsgeschwindigkeit herab,<sup>[8]</sup> ein Effekt, der vereinzelt erwünscht sein kann, aber häufig störend wirkt. Interessanterweise ist der Einfluss des Binders auf die Reaktionswärme fast vernachlässigbar (üblicherweise einige Prozent).

Anders als die phlegmatisierend wirkenden, inerten organischen Binder tragen energetische Binder zur Energiebilanz eines Systems bei. Beispiele für diese Bindemittelklasse sind das Glycidylazidpolymer (GAP), Polynitropolyphenylen und Nitrocellulose (Lösungsmittel Aceton). Leider enthalten derartige energetische Binder funktionelle Azid-, Nitrat-, Nitro- oder Hydroxygruppen, die unerwünschte Reaktionen mit den energetischen Bestandteilen des Pyrotechnikums eingehen können.<sup>[31]</sup> In unserem Arbeitskreis arbeiten wir aus diesem Grund an der Entwicklung von Polymeren mit Tetrazolringen.<sup>[32]</sup> Als weitere Beispiele für Alternativen zu konventionellen Bindemitteln seien Silicone genannt.<sup>[33]</sup>

## 2.5. Treibmittel und Treibladungen

Treibladungen dienen dem Zweck, hohe Temperaturen und Drücke in geschlossenen Kammern aufzubauen, um Projektile, Raketen und dergleichen zu beschleunigen. Dazu benötigt man Stoffe, die mit hoher, aber definierter Geschwindigkeit abbrennen. Man unterscheidet zwei große Kategorien von Treibmitteln: homogene (ein-, zwei- oder dreibasige Pulver) und heterogene (granulierte und zusammengesetzte) Treib- oder Ausstoßsätze.<sup>[13,34]</sup>

Einbasige Treibmittel bestehen größtenteils aus Nitrocellulose (NC), also den Nitraten der Cellulose. Der NC-Gehalt in diesen beträgt zwischen 85 und 96 %. Den Rest machen chemische Stabilisatoren aus, beispielsweise Diphenylamin<sup>[13]</sup> oder energetische oder inerte Weichmacher, etwa Dibutylphthalat, Dibutylsebacat, Campher oder ein Isomengemisch aus 2,4- und 2,6-Dinitrotoluol.<sup>[34a]</sup> Die nichtenergetischen Stoffe beeinflussen ausschließlich die mechanischen Eigenschaften des Treibmittels und wirken zugleich flammenunterdrückend und phlegmatisierend. Diese Aufgabe übernehmen auch Zusatzstoffe wie Kaliumsulfat und -nitrat. Im Unterschied dazu tragen energetische Weichmacher zum Energieumsatz des Treibmittels bei. Einbasige Treibladungen werden in verschiedensten kleinkalibrigen Feuerwaffen sowie Haubitzen, Kanonen, Panzergeschützen, Flugzeugbordwaffen und Fliegerabwehrgeschützen eingesetzt. Je nach Verwendungszweck muss die Partikelgröße und -form als wesentliche Größe maßgeschneidert werden.

Weitreichende Geschütze größeren Kalibers nutzen zweibasige Pulver („rauchfreie Pulver“) auf der Basis von NC und Nitroglycerin (Glycerintrinitrat, NG) oder anderen flüssigen Nitratesternen, da nur mit ihrer Hilfe ausreichende Projektilgeschwindigkeiten für diesen Zweck erreicht werden können.<sup>[34a]</sup> Reines NG hat einen hohen Festpunkt (13 °C),<sup>[35]</sup> wodurch sich Probleme ergeben. In modernen zweibasigen Pulvern ist aus diesem Grund das NG ganz oder teilweise

durch andere Salpetersäureester ersetzt, z. B. durch die von Diethylenglycol und Trimethylenglycol oder anderen Alkoholen. Das Mischungsverhältnis von NC zu NG (oder den genannten Ersatzsubstanzen) beträgt in rauchfreien Pulvern 50–60 % zu 30–49 %.<sup>[34a]</sup>

Dreibasige Pulver enthalten neben Nitrocellulose und Nitroglycerin als zusätzliche Komponente Nitroguanidin (NQ). Dieser Stoff zeichnet sich durch hohen Stickstoffgehalt und zugleich niedrige Flammentemperatur aus. Bei der Zündung dieser „kalten“ Treibladungspulver werden folglich große Volumina an Stickstoff erzeugt, und zugleich wird der Lauf der großkalibrigen Kanonen bestmöglich geschont.<sup>[34b]</sup>

Langstreckenraketen und Feststoffraketen werden mit heterogenen Treibmitteln betrieben. Solche Treibstoffe fallen in die Kategorie der zusammengesetzten Treibmittel („Composits“). Als Oxidationsmittel wird in Feststoffraketen Ammoniumperchlorat (AP) oder, seltener, Ammoniumnitrat verwendet. Das Reduktionsmittel ist häufig Aluminiumpulver. Derartige Raketen hinterlassen beim Start eine gigantische Rauchwolke aus Feststoffpartikeln und Salzsäure.

Grundsätzlich werden Stoffe als Treibmittel eingesetzt, die eine große Menge (gasförmiger) Verbrennungsprodukte mit möglichst niedrigem Molekulargewicht ( $M_c$ ) und zugleich hoher Verbrennungstemperatur ( $T_c$ ) erzeugen. So erreicht man den größtmöglichen spezifischen Impuls ( $I_{sp}$ )<sup>[5,13]</sup> [Gl. (6)].

$$I_{sp} \approx (T_c/M_c)^{1/2} \quad (6)$$

In der Literatur wird der vereinzelt Einsatz von Beryllium (niedriges Atomgewicht!) als Reduktionsmittel in militärischen Treibladungen beschrieben.<sup>[5]</sup> Aus dem gleichen Grund ist Kohlenmonoxid ein durchaus erwünschtes Reaktionsprodukt, besonders in militärischen Treibladungen auf Kohlenstoffbasis. Kohlenmonoxid erzeugt wegen seines deutlich geringeren Molekulargewichtes einen größeren spezifischen Impuls und Schub als Kohlendioxid. Treibsätze dieses Typs haben daher konsequenterweise häufig eine negative Sauerstoffbilanz.

Schwarzpulver ist ein heterogener (oder Verbund-) Treibstoff und damit ein typischer Vertreter granulierter Treibmittel. Es kommt verpackt in loser, gekörnter Form auf den Markt.<sup>[13]</sup> Die mechanischen Eigenschaften dieser Körner sind von entscheidender Bedeutung für das Leistungsvermögen dieses Treibmittels, ist doch dessen beobachtete Brennrates eine Funktion der linearen Verbrennungsgeschwindigkeit und der Partikeloberfläche. Werden die Körner in der Brennkammer durch den Druckaufbau beschädigt, führt dies zu einer Vergrößerung der spezifischen Oberfläche und somit zu einem weiteren Druckanstieg.

In der zivilen Feuerwerkerei ist Schwarzpulver nach wie vor das meistverwendete Treibmittel. Daneben seien Treibsätze aus einem Oxidationsmittel und Holzkohle oder organischer Materie erwähnt.<sup>[18]</sup> Der hohe Kohlenstoffgehalt all dieser Treibladungen führt zu starker Rauchentwicklung. Als militärischer Ausstoßsatz führt Schwarzpulver mit seinen sauren Verbrennungsprodukten zur Korrosion der Läufe und wird deshalb schon lange nicht mehr verwendet. Das helle



Mündungsfeuer des Schwarzpulvers ist aus militärischer Sicht ein weiterer gravierender Nachteil.

Im Unterschied zu festen Treibmitteln, die direkt in der Brennkammer mitgeführt werden, werden flüssige Treibmittel in externen Tanks gelagert und erst zum Zeitpunkt der Zündung in die Kammer injiziert. Diese Klasse der Treibstoffe wird noch weiter in Monergole (Einkomponententreibstoffe, etwa 80–99 % Wasserstoffperoxid und Hydrazin) und Diergole (Zweistoffsysteme) unterteilt. Vertreter der letztgenannten Gruppe sind etwa Wasserstoffperoxid, konzentrierte Salpetersäure und Stickstoffdioxid als Oxidationsmittel sowie Kohlenwasserstoffe, Alkohole, Amine und Hydrazine als Reduktionsmittel. Beide Phasen werden in getrennten Tanks gelagert und durch simultanes Einspritzen in die Brennkammer zur Reaktion gebracht.<sup>[34b]</sup>

### 3. Ein Mosaik aus Umweltgiften

Ungeachtet der Faszination, die von Feuerwerken ausgeht, darf nicht vergessen werden, dass diese (auch abseits der Lärmbelästigung) eine besondere Form der Umweltbelastung darstellen. Häufig entstehen beim Abbrennen pyrotechnischer Artikel unterschiedlichste Giftstoffe, die Mensch und Umwelt Schaden zufügen können. Dieses Problem wurde bereits vor Jahrzehnten erkannt,<sup>[36]</sup> Konsequenzen aus dieser Beobachtung wurden jedoch nahezu ebenso lang nicht gezogen. Erst in der jüngeren Vergangenheit rückte das Problem wieder stärker in den wissenschaftlichen Fokus, was zur Entwicklung umweltfreundlicher Pyrotechnika und energetischer Materialien führte.<sup>[1,37]</sup> In gleichem Ausmaß haben sich jüngst zahlreiche umweltspezifische Studien diesem Thema gewidmet.

Über der Entwicklung ökologisch verträglicher Pyrotechnika hängt das Damoklesschwert des Kostendrucks – ist es für jede neue Entwicklung doch praktisch unmöglich, auf Kostenebene mit etablierten und großindustriell gefertigten Produkten zu konkurrieren. Da der Markt eine entsprechende Regulierung nicht übernehmen kann, bedarf es einer externen Unterstützung, die die Weiterentwicklung umweltfreundlicher Produkte weiterhin vorantreibt, etwa der Schützenhilfe des Gesetzgebers oder anderer Förderer. Unter Umständen kann der vorliegende Aufsatz dazu beitragen, diese Entwicklung zu fördern.

Aus unterschiedlichen Arbeiten kennt man die Giftstoffe, die durch pyrotechnische Aktivität freigesetzt werden. Ein Höhenfeuerwerk am Abendhimmel stellt dabei naturgemäß ein weniger akutes Problem dar als beispielsweise in der Hand gehaltene Signalfackeln. In einem Fall verteilen sich die Umweltgifte über eine große Fläche, im anderen Beispiel exponiert sich der Konsument direkt der Rauchwolke. In den folgenden Abschnitten werden die Umweltaspekte zusammengefasst und diskutiert.

#### 3.1. Schwermetalle

Feuerwerke und Schwermetallemissionen gehen Hand in Hand.<sup>[38]</sup> Grüne Feuerwerkseffekte beruhen in aller Regel auf

der Verwendung von Bariumnitrat, das im Feuerwerk sowohl die Rolle des Oxidationsmittels als auch die des Farbgebers übernimmt. Bei der Zersetzung des Nitrats entstehen flüchtige Bariumverbindungen, die als Hauptemittenten grünen Lichts fungieren. Zurück bleiben wasserlösliche und giftige Ba<sup>II</sup>-Verbindungen wie BaCl<sub>2</sub>, BaO oder Ba(OH)<sub>2</sub>. Die Inhalation dieser Aerosole wirkt sich negativ auf die Bronchialfunktion aus und zeigt cardiotoxische Effekte.<sup>[39]</sup> In einer umweltspezifischen Studie im Zuge des indischen Diwali-Fests – des Fests des Lichts, das traditionell mit Feuerwerken gefeiert wird – beschreiben Kulshrestha et al.<sup>[40]</sup> eine um den Faktor 1000 erhöhte Bariumkonzentration in der Luft verglichen mit dem ortsüblichen Hintergrund. Aus ökologischer Sicht wird grünen Feuerwerkseffekten wegen ihres Bariumgehalts die zweifelhafte Ehre zuteil, als „schmutzigste aller Bomben“ zu gelten.

Manche Treibladungen werden zudem kritisiert, weil sie auf Bleisalzen wie Blei(II)-salicylat, -stearat oder -2-ethylhexanonat als Abbrandkatalysatoren beruhen.<sup>[13]</sup> In anderen Fällen werden Oxidationsmittel für spezielle pyrotechnische Anwendungen auf Bleibasis in der Fachliteratur beschrieben. Dazu zählen unter anderem Bleioxide wie PbO, PbO<sub>2</sub> und Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub><sup>[41]</sup> sowie Blei(II)-chromat und -nitrat,<sup>[42]</sup> die in (nicht sprengkräftigen) elektrischen Zündern verwendet wurden und werden. Zünder dieser Art finden in der Pyrotechnik und Sprengtechnik vielfach Verwendung. Darüber hinaus kommen die genannten Bleioxide vereinzelt in pyrotechnischen Knistereffekten sowie in Millisekundenverzögerungssätzen von Sprengkapseln zur Anwendung.<sup>[43]</sup> In letzter Zeit haben sich die Bemühungen um bleifreie Pyrotechnika verstärkt und mit der Entwicklung von energetischen Nanokompositen („Metastable Intermolecular Composites“, MICs) erste Früchte getragen.<sup>[44]</sup> Diese Nanokomposite zeichnen sich nicht nur durch ihre Umweltverträglichkeit, sondern auch durch gute Leistungsdaten (hohe Verbrennungstemperatur) und geringe Empfindlichkeit gegen Reibung, Schlag und Hitze aus. Vor wenigen Jahren wurde der Beitrag durch Feuerwerke zur Gesamtemission von Blei aber immer noch auf bis zu 0,8 % geschätzt.<sup>[41a]</sup>

In besonderem Maße sind die Arbeiter in den Feuerwerksfabriken von den toxischen Inhaltsstoffen betroffen – sie sind in ihrer tagtäglichen Arbeit den toxischen Stäuben ausgesetzt. Diese chronische Exposition kann zu Schädigungen der Lungen, Augen, Haut und Nieren führen. Ein dramatisches gesellschaftliches Problem in diesem Zusammenhang ist die Kinderarbeit.<sup>[37b]</sup> In den Haaren indischer Fabrikarbeiter konnten erhöhte Chromwerte nachgewiesen werden. Die Chromexposition dürfte für die Kopfschmerzen und das Schwindelgefühl der Arbeiter verantwortlich sein.<sup>[45]</sup> Die Toxizität von Chrom ist stark vom Oxidationszustand abhängig. Die stark toxischen und kanzerogenen Chrom(VI)-Verbindungen sind dabei am gefährlichsten. Metallisches Chrom, Cr<sup>II</sup> und Cr<sup>III</sup> sind hingegen nicht kanzerogen. Interessanterweise spielt das Kation von Chromaten eine essenzielle Rolle für deren Toxizität: Obwohl Strontiumverbindungen generell als vergleichsweise harmlos gelten, ist das Strontiumchromat eines der wirkungsvollsten im Tierversuch nachgewiesenen Karzinogene.<sup>[46]</sup>

In Spuren wurden Schwermetalle wie As, Cd oder Hg in Feuerwerkskörpern nachgewiesen, vermutlich eine Folge verunreinigter Ausgangsmaterialien.<sup>[41a]</sup> Ihr Beitrag zur Gesamtemission des jeweiligen Elements wurde (in einer schwedischen Studie) als vernachlässigbar eingestuft. Militärische, berylliumhaltige Treibmittel setzen bei der Verbrennung kanzerogene Berylliumaerosole frei und sind, ungeachtet ihres guten Leistungsvermögens, als ernstzunehmende Umweltgefahr zu betrachten.<sup>[5]</sup>

Bezüglich ihrer Umweltverträglichkeit sind MTV-Pyrotechnika und Al-Teflon/Viton-Mischungen wegen der geringen Löslichkeit (und folglich Bioverfügbarkeit)<sup>[47]</sup> der Einzelbestandteile und Verbrennungsprodukte ( $\text{MgF}_2$ ,  $\text{AlF}_3$ ) den konventionellen pyrotechnischen Formulierungen überlegen. Die Berger-Mischung (bestehend aus Zn oder ZnO und  $\text{C}_2\text{Cl}_6$ ) schneidet im Vergleich dazu schlecht ab: Sie reagiert zu relativ leichtlöslichem (wenngleich hydrolyseempfindlichem) Zinkchlorid und verschiedenen chlorierten organischen Verbindungen (siehe Abschnitt 2.2.3).

### 3.2. Perchlorate

Viele pyrotechnische Artikel (sowie Raketentreibstoffe) enthalten Ammonium- oder Kaliumperchlorat als Oxidationsmittel.<sup>[11,48]</sup> Das  $\text{ClO}_4^-$ -Anion hat bewiesenermaßen teratogene Eigenschaften und negative Auswirkungen auf die Schilddrüsenfunktion.<sup>[49]</sup> Die Aufnahme von Iod in die Schilddrüse wird durch chronische Perchlorataufnahme kompetitiv unterdrückt, wodurch es zu Schilddrüsenunterfunktion kommt.<sup>[50]</sup> Der Mechanismus des mikrobiellen Perchloratabbaus in der Umwelt wurde intensiv untersucht.<sup>[51]</sup> Studien belegen, dass die Kontamination des Grundwassers durch die Herstellung und Verwendung perchlorathaltiger Raketentreibstoffe und Pyrotechnika (besonders die in den USA viel verwendeten Autopannensignalfackeln) ein weit verbreitetes Problem darstellt.<sup>[52]</sup> Die Kosten für die Sanierung des US-Grundwassers werden im Milliarden-Dollar-Bereich angesetzt. Dieser ökonomische Rückschlag kann negative Auswirkungen auf andere Programme des US-Verteidigungsministeriums haben.<sup>[53]</sup> Aus diesem Grund wird vor allem in den USA mit großem Aufwand nach Alternativen zu Perchlorat in Pyrotechnika gesucht. Dies betrifft beispielsweise auch die Täuschkörper der Air Force, die bislang häufig Perchlorat als Oxidationsmittel verwendet haben.<sup>[54]</sup> Einige Alternativen auf der Basis von Nitraten wurden bereits vorgestellt;<sup>[55]</sup> leider weisen sie allerdings eine hohe Empfindlichkeit gegen elektrostatische Entladungen auf.

### 3.3. Polychlorierte organische Verbindungen

Bei der Verbrennung organischer Materie (so auch Holzkohle, Bitumen und organischer Verbindungen) in Gegenwart von Chlor (etwa in Form von Chlorat, Perchlorat, verschiedenen organischen oder anorganischen Chloriden, insbesondere PVC) kann die Bildung von toxischen organischen Verbindungen wie polychlorierten Dibenzo-*p*-dioxinen (PCDD) oder Dibenzofuranen (PCDF) erwartet werden, so

auch in der Pyrotechnik.<sup>[2,56]</sup> Kupfer spielt bei der Bildung und dem Abbau von PCDD und PCDF eine katalytische Schlüsselrolle.<sup>[2,57]</sup> Daher sind Feuerwerkskörper mit blauer Farbe die potenziell gefährlichsten, was PCDD/F betrifft.

Interessanterweise konnten Fleischer et al.<sup>[2]</sup> einen höchstens marginalen Beitrag von Feuerwerken zur PCDD/F-Konzentrationen in der Umgebung feststellen. Dyke und Coleman<sup>[56]</sup> hingegen wiesen im Zuge einer Feuerwerksnacht einen PCDD/F-Anstieg in der Luft um einen Faktor 4 nach und schlussfolgerten daraus, dass Feuerwerke eine „ernstzunehmende Quelle für Dioxine sind.“

### 3.4. Rauch

Außer im Fall von Rauchsätzen wird die Entwicklung von Rauch beim Abbrennen von Pyrotechnika als störender und problematischer Nebeneffekt betrachtet. Die Rauchentwicklung geht in der Regel auf das Konto der metallischen oder kohlenstoffbasierten Reduktionsmittel. Einerseits verdunkelt Rauch den Himmel und behindert die freie Sicht auf die Feuerwerkseffekte, andererseits verursachen Rauch und Feinstaub auch gesundheitliche Probleme, die im harmlosesten Fall als Geruchsbelästigung oder Augenreizung wahrgenommen werden. Mehrere Studien widmeten sich der Entstehung von inhalierbarem Feinstaub (Partikeldurchmesser  $< 10 \mu\text{m}$ ,  $\text{PM}_{10}$ ) in Feuerwerken und den daraus folgenden Gesundheitsgefahren.<sup>[58]</sup> So beobachteten zum Beispiel Ravindra et al. einen leichten  $\text{PM}_{10}$ -Anstieg während des Diwali-Fests, der sich vermutlich auf Pyrotechnika zurückführen lässt. Jedenfalls wurden die zulässigen indischen Grenzwerte für  $\text{PM}_{10}$  schon vor dem Fest überschritten. Zwei deutsche Studien zeigten einen drastischen Anstieg der Feinstaubkonzentrationen in Mainz und Leipzig über Silvester.<sup>[58b-c]</sup>

Der Start einer AP/Aluminium-betriebenen Feststoffrakete geht mit enormen Emissionen ( $\text{HCl}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{AlCl}_3$ ) einher. Die Umgebung rund um die Weltraumbahnhöfe wird durch diese Umweltverschmutzung stark in Mitleidenschaft gezogen.<sup>[59]</sup> In Kasachstan sind große Flächen rund um das Kosmodrom Baikonur mit unverbranntem Treibstoff, 1,1-Dimethylhydrazin (unsymmetrisches Dimethylhydrazin, UDMH), vom Start der Proton-Raketen kontaminiert.<sup>[60]</sup> So wie Hydrazin ist auch UDMH sehr giftig und möglicherweise ebenfalls kanzerogen. Als Oxidationsmittel wird  $\text{N}_2\text{O}_4$  (Distickstofftetroxid, NTO) oder rotrauchende Salpetersäure (RFNA) eingesetzt.

Dem Militär ist die Verwendung von (möglichst) rauchfreien Treibstoffen aus strategischer Sicht ein besonderes Anliegen, da die Abgase eines konventionell betriebenen Marschflugkörpers von Aufklärungssatelliten leicht entdeckt werden können und Gegenmaßnahmen eingeleitet werden können. Ein rauchfreies Treibmittel, das nur  $\text{N}_2$  entwickelt, würde demzufolge überraschende Erstschläge ermöglichen.

### 3.5. Gasförmige Schadstoffe

Beim Abbrennen von konventionellen Pyrotechnika entstehen auch gasförmige Schadstoffe.<sup>[38,58c]</sup> Auch wenn sie



weniger persistent als beispielsweise Schwermetalle oder PCDD/F sind, führen sie bei ungünstigen Wind- und Wetterbedingungen zu Reizungen der Atemwege und Augen. Als wesentlichste gasförmige Schadstoffe gelten  $\text{CO}$ ,  $\text{NO}_x$  und  $\text{SO}_x$ . Ihre gesundheitsschädliche Wirkung setzt augenblicklich ein. Einer älteren Studie zufolge haben Feuerwerke einen statistisch signifikanten Anstieg von Atemwegserkrankungen bei erwachsenen Asthmapatienten zur Folge.<sup>[36b]</sup> Ähnliches wurde von Murty<sup>[37b]</sup> beobachtet, der einen Anstieg der Zahl der Asthmapatienten um 12% während des Diwali-Fests beobachtete.

Der Schwefelgehalt des Schwarzpulvers macht selbiges zur Hauptquelle für  $\text{SO}_x$ . Einen gewissen Beitrag dürften auch Sulfide leisten, die vereinzelt als Reduktionsmittel eingesetzt werden.  $\text{NO}_x$  entsteht sowohl durch die Oxidation des Luftstickstoffs bei den hohen Temperaturen als auch durch thermische Zersetzung von Nitraten.

#### 4. Stickstoffreiche Verbindungen: die Ökologisierung der Pyrotechnik

Moderne Entwicklungen in der Pyrotechnik zielen auf die Anwendung stickstoffreicher Verbindungen. Im Unterschied zu konventionellen energetischen Substanzen beziehen diese ihre Energie nicht aus der Oxidation eines Kohlenstoffgerüsts, sondern aus hohen Bildungswärmen. Diese nachfolgend diskutierten Substanzklassen empfehlen sich zur Anwendung als Treibmittel, Reduktionsmittel oder Farbgeber – bevorzugt mit weniger giftigen Metallen wie  $\text{Cu}^{\text{II}}$  anstelle von  $\text{Ba}^{\text{II}}$ . Diese Stickstoffheterocyklen vereinen dafür mehrere Vorteile:<sup>[61]</sup>

- ausschließlich oder weitgehend gasförmige Reaktionsprodukte (rauchfreie Verbrennung)
- hohe Bildungswärmen
- hoher Vortrieb
- hoher spezifischer Impuls
- hohe Flammentemperaturen

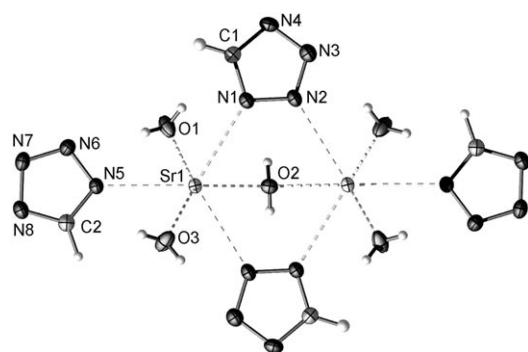
Umweltverträgliche Pyrotechnika sollten in erster Linie auf Perchlorate und Schwermetalle verzichten. Weitere Anforderungen sind eine einfache und kostengünstige Synthese der Stoffe, die darüber hinaus nicht hygroskopisch sein sollten. Ihr Stickstoffgehalt sollte möglichst hoch sein, wodurch sich Rauch- und Feinstaubentwicklung eindämmen lassen. Ihre Reaktionsgeschwindigkeit muss dem jeweiligen Zweck angepasst sein. Generell unterscheidet man dabei zwischen „Brennen“ (Reaktionsgeschwindigkeit im Bereich von  $\text{mm s}^{-1}$  oder  $\text{cm s}^{-1}$ ), „Deflagrieren“ ( $\text{m s}^{-1}$ ) und „Detonieren“ ( $\text{km s}^{-1}$ ). Publikationen über energetische Materialien verwenden häufig Akronyme, die jedoch nicht immer selbsterklärend sind und konsistent verwendet werden. Daher bietet Tabelle 4 einen kurzen Überblick über die gebräuchlichsten Akronyme in der Pyrotechnik.

**Tabelle 4:** Eine Auswahl gebräuchlicher Akronyme in der Pyrotechnik.

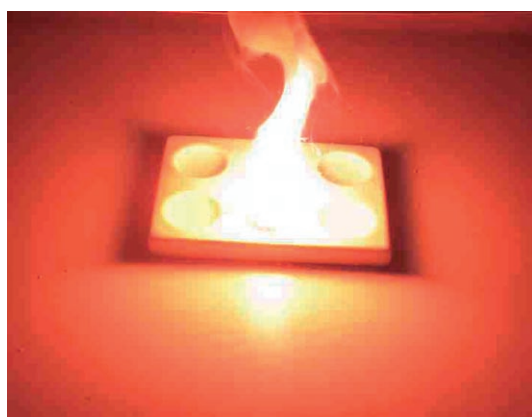
Akronym	Bedeutung
5-AT	5-Aminotetrazol
ADN	Ammoniumdinitramid
AG	Aminoguanidin
AN	Ammoniumnitrat
ANAT	3-Amino-6-nitroamino-1,2,4,5-tetrazin
AP	Ammoniumperchlorat
BDDT	3,6-Bis(3,5-dimethylpyrazol-1-yl)-1,2-dihydro-1,2,4,5-tetrazin
BDT	3,6-Bis(3,5-dimethylpyrazol-1-yl)-1,2,4,5-tetrazin
BT	5,5'-Bistetrazol
BTA	N,N-Bis(1(2)-H-tetrazol-5-yl)amin
BTATz	3,6-Bis(1H-1,2,3,4-tetrazol-5-ylamino)-1,2,4,5-tetrazin
DAAT	3,3'-Azobis(6-amino-1,2,4,5-tetrazin)
DAATO3.5	Die Heptahemi-N-oxide von 3,3'-Azobis(6-amino-1,2,4,5-tetrazin)
DAG	Diaminoguanidin
DHT oder Hz <sub>2</sub> Tz	3,6-Dihydrazino-1,2,4,5-tetrazin
DiAT	3,6-Diazido-1,2,4,5-tetrazin
DN	Dinitramid
G	Guanidin
GAP	Glycidylazidpolymer
GN	Guanidiniumnitrat
HNF	Hydraziniumnitroformat
HTPB	Hydroxy-terminiertes Polybutadien
Hz oder H	Hydrazin
MIC	metastable intermolecular composites
MTV	Magnesium/Teflon/Viton-Satz
NC	Nitrocellulose
NF	Nitroform
NG	Nitroglycerin
NQ	Nitroguanidin
TAG	Triaminoguanidin
TAGN	Triaminoguanidiniumnitrat
TATTz oder H3T	Triazoloaminotriazinyl-1,2,3,5-tetrazin
Tz	Tetrazin
zT oder AT	5,5'-Azotetrazolat

##### 4.1. Tetrazole

Tetrazole sind fünfgliedrige Heterocyklen mit vier Stickstoffatomen. Das unsubstituierte Tetrazol  $\text{CH}_2\text{N}_4$  hat einen Stickstoffgehalt von beinahe 80 Gew.-%. Das Tetrazolring-system wird durch seine Aromatizität einigermaßen stabilisiert. Generell wird der Einsatz von Tetrazolderivaten für pyrotechnische Zwecke in Betracht gezogen (siehe Abschnitte 4.1.1–4.1.4), doch auch das unsubstituierte Molekül hat interessante Eigenschaften. Eine neue, raucharme pyrotechnische Mischung mit Strontiumditetrazolat-Pentahydrat (Abbildung 2) wurde kürzlich in unserem Arbeitskreis entwickelt.<sup>[62]</sup> Besonders vorteilhaft ist, dass weder die Verbindung selbst noch die fertige Mischung stoß-, reibungs- oder elektrostatisch empfindlich sind. Die Mischung zeigt beim Verbrennen eine tiefe Flammenfarbe (Abbildung 3). Der Emitter ist in diesem Fall  $\text{SrOH}$ , wobei der Wasserstoff des Hydroxids vermutlich aus dem Kristallwasser stammt (Tabelle 2).



**Abbildung 2.** Erweiterte Molekülstruktur von Strontiumditetrazolat-Pentahydrat.

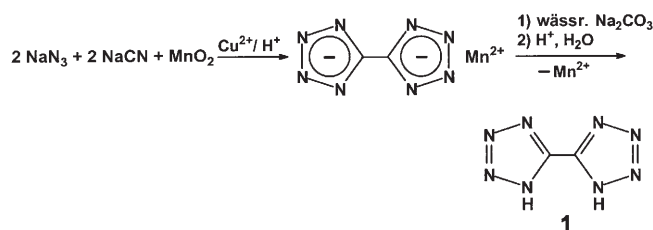


**Abbildung 3.** Intensiv rotes Leuchten eines neuen, raucharmen pyrotechnischen Artikels mit Strontiumditetrazolat-Pentahydrat.

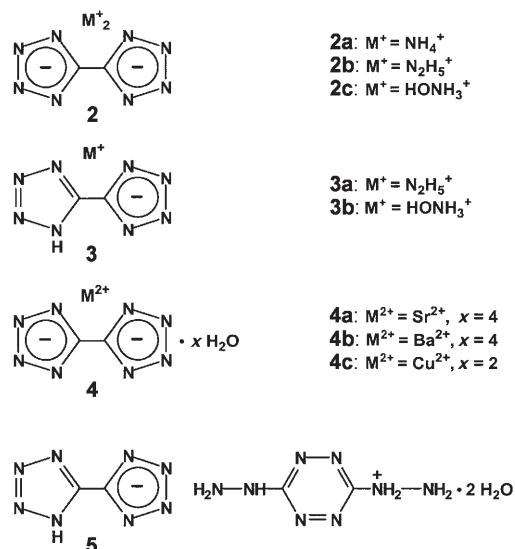
#### 4.1.1. Bistetrazole

5,5'-Bistetrazol (BT) ist eine zweibasige Säure, die von Aminen und Metallcarbonaten oder -hydroxiden deprotoniert werden kann. Energetische BT-Salze finden vielfältige Anwendungen im militärischen und zivilen Bereich.<sup>[1]</sup> Konkrete pyrotechnische Anwendungen haben BT- und *N,N*-Bis(1(2)*H*-tetrazol-5-yl)amin(BTA)-Salze bei der Herstellung nanoporöser Metallschäume gefunden (siehe Abschnitt 4.1.2). Beide Anionen sind hervorragende Liganden für die Herstellung stickstoffreicher Komplexe und Salze.<sup>[26,63–65]</sup> Des Weiteren werden einige dieser Verbindungen für Airbags, Gasgeneratoren und Raketentreibstoffadditive (zusammen mit AP oder AN) in Betracht gezogen.

BT (**1**) wird in wässriger Lösung aus Natriumcyanid und Natriumazid durch Zugabe von Braunstein, Schwefelsäure/Eisessig und Cu<sup>II</sup>-Ionen als Katalysator hergestellt. Die freie Säure **1** wird schließlich aus dem Mangansalz in einer gepufferten Kohlensäurelösung hergestellt (Schema 1).<sup>[26,66]</sup> Während die freie Säure recht schlagempfindlich ist (3.75 J), sind ihre Salze generell ungleich stabiler. Einige Salze wurden von Chavez et al.<sup>[26]</sup> aus BT und Basen (Aminen oder Metallhydroxiden, sofern nicht gesondert angegeben) hergestellt. Die Produkte wurden durch Elementaranalyse, teilweise auch durch <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie und thermogravimetrische Analyse (TGA) charakterisiert. In der genannten



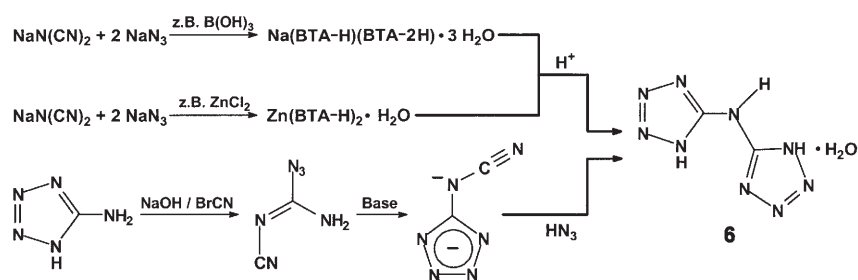
**Schema 1.**



Arbeit wurden folgende BT-Salze vorgestellt: Diammonium-BT (**2a**), Dihydrazinium-BT (**2b**), Dihydroxylammonium-BT (**2c**), Hydrazinium-BT (**3a**), Hydroxylammonium-BT (**3b**), Strontium-BT-Tetrahydrat (**4a**), Barium-BT-Tetrahydrat (**4b**), Kupfer(II)-BT-Dihydrat (**4c**) (in einer Reaktion aus BT und Kupfer(II)-sulfat-Pentahydrat in wässriger Lösung) sowie 3,6-Dihydrazino-1,2,4,5-tetrazinium-BT (**5**). Die Salze **4a–c** könnten als pyrotechnische Farbgeber für grüne und rote Effekte dienen. Das Bariumsalz **4b** ist zwar sicher kein umweltfreundliches Pyrotechnikum, wurde aber wegen seiner rauchfreien Verbrennung näher untersucht. Die Verbindungen **4a–c** verlieren beim Erhitzen Kristallwasser, bleiben aber bis > 100 °C hinreichend thermisch stabil. Die Ammonium-, Hydrazinium- und Hydroxylammoniumbistetrazolate (**2–3**) zeigen unterschiedliches Leistungsverhalten: **2b** kommt nicht als Reduktions- oder Treibmittel infrage, weil es bereits unter Zersetzung schmilzt, bevor es Feuer fängt. **2a** hingegen könnte sich durchaus für Anwendungen im Bereich der Gasgeneratoren und Airbags eignen.

#### 4.1.2. Bistetrazolamine

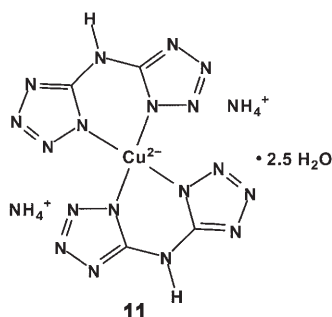
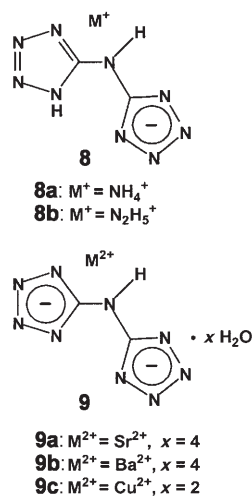
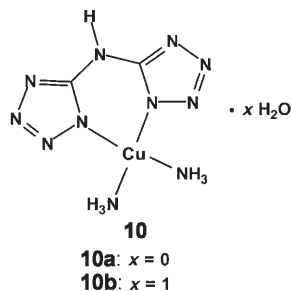
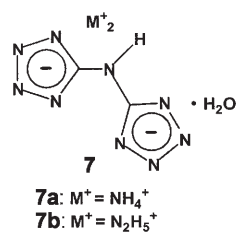
Die zweibasige Säure *N,N*-Bis(1(2)*H*-tetrazol-5-yl)amin-Monohydrat (BTaw, **6**) ist über drei Reaktionswege zugänglich, wie in Schema 2 gezeigt wird.<sup>[67]</sup> Eine sehr einfache Synthese setzt auf Natriumdicyanamid, Natriumazid und einen Katalysator wie ZnCl<sub>2</sub>, ZnBr<sub>2</sub> oder Zn(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> und an-



Schema 2.

schließende Aufarbeitung mit Säure (Schema 2, Mitte).<sup>[68]</sup> Ähnlich einfach und preiswert kann **6** aus Natriumdicyanamid, Natriumazid und einer schwachen Säure wie Trime-thylammoniumchlorid, Borsäure und Ammoniumchlorid<sup>[69]</sup> oder durch vorsichtige Zugabe von Salzsäure hergestellt werden (Schema 2, oben).<sup>[70]</sup> Auf einer anderen Strategie beruht die basenkatalysierte Synthese aus 5-Aminotetrazol und Bromcyan. Das Zwischenprodukt wird in einer Cyclo-addition mit Stickstoffwasserstoffsäure umgesetzt (Schema 2, unten).<sup>[71]</sup>

Das BTA-Monohydrat ist schlagunempfindlich (< 80 J), die wasserfreie Säure explodiert hingegen unter der Einwirkung des Fallhammers bereits bei 6.5 J. Verschiedenste BTA-Verbindungen wurden bislang hergestellt und in der Literatur beschrieben. In einer der wichtigsten Studien zu diesem Thema<sup>[26]</sup> wurden folgende Salze hergestellt und durch Elementaranalyse sowie teilweise <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie und TGA charakterisiert: Diammoniumbis(1(2)*H*-tetrazol-5-yl)amin-Monohydrat (**7a**), Dihydrasinium-BTA-Monohydrat (**7b**), Ammonium-BTA (**8a**), Hydrasinium-BTA (**8b**),



Strontium-BTA-Tetrahydrat (**9a**), Barium-BTA-Tetrahydrat (**9b**) sowie Kupfer(II)-BTA-Dihydrat (**9c**). Wie schon im Falle der zuvor erwähnten 5,5'-Bistetrazolate wurde diese Salze aus der freien Säure **6** und Basen wie Aminen, Strontium- und Bariumhydroxid sowie Kupfer(II)-sulfat-Lösung hergestellt. Einige vielversprechende Kupfer(II)-BTA-Komplexe wurden in unserer Arbeitsgruppe erforscht.<sup>[64]</sup>  $[\text{Cu}(\text{BTA})(\text{NH}_3)_2]$  (**10a**),  $[\text{Cu}(\text{BTA})(\text{NH}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**10b**) und  $(\text{NH}_4)_2[\text{Cu}(\text{BTA})_2] \cdot 2.5 \text{H}_2\text{O}$  (**11**). **10a** wird aus konzentrierten Lösungen von BTAw und Kupfer(II)-

chlorid-Dihydrat und Ammoniak hergestellt. Die Synthese von **10b** erfolgt nach ähnlichem Schema, jedoch mit einem Überschuss an Wasser. Man erhält **11** durch Zugabe von verdünntem Ammoniak. **10a,b** und **11** wurden durch Röntgenstrukturanalyse, IR-Spektroskopie, Elementaranalyse, Bombenkalorimetrie, dynamische Differenzkalorimetrie (DSC) und TGA vollständig charakterisiert. Die Kristallstruktur offenbart variable Koordinationsmodi des  $\text{BTA}^{2-}$ -Anions. Wegen der kostengünstigen Ausgangsverbindungen und ihrer hervorragenden Eigenschaften (leuchtend grüne Flammenfärbung, geringe Empfindlichkeit) empfehlen sich **10a** und **11** für eine Anwendung in Leuchtsätzen und als Additiv in AP-Treibladungen.

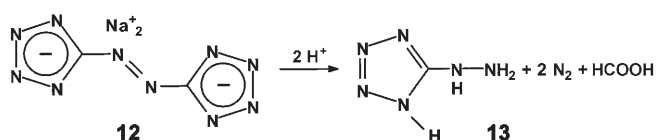
Im Los Alamos National Laboratory wurde kürzlich eine außergewöhnliche Anwendung dieser BTA-Pyrotechnika entwickelt: die Synthese nanoporöser Metallschäume.<sup>[63,72]</sup> Dazu werden die Verbindungen unter Inertgas gezündet, wodurch sie sich in einem ungewöhnlichen Redoxmechanismus zersetzen. Die Metallionen werden dabei unter Entstehung schaumiger, metallischer Gebilde reduziert. Aufgrund ihrer Eigenschaften (geringe Dichte, hohe spezifische Oberfläche und Gasdurchlässigkeit sowie große mechanische Festigkeit) haben diese Metallschäume großes Potenzial für technische Anwendungen in der Katalyse, in Brennstoffzellen, in der Wasserstoffspeicherung sowie in der thermischen und akustischen Isolierung. Die Autoren stellen einige Metallkomplexe und ihre Metallschäume vor, die zu diesem Zweck eingesetzt werden können, namentlich Eisen, Cobalt, Kupfer und Silber.

#### 4.1.3. Azotetrazole

Unter allen für die Pyrotechnik infrage kommenden Bis-tetrazolen weist das 5,5'-Azotetrazolat-Anion den höchsten Stickstoffgehalt auf (85.4%). Azotetrazolat-Salze sind häufig empfindlicher als die entsprechenden BT- oder BTA-Verbindungen, besonders nach Abstraktion von Kristallwasser. Azotetrazolate könnten daher als Primärzündmittel,<sup>[73]</sup> Sprengstoffe oder für Gasgeneratoren<sup>[1]</sup> verwendet werden.

Das Natriumsalz **12** ist das Ausgangsmaterial für alle weiteren Derivate dieser Substanzklasse. Es wird durch Oxidation von 5-Aminotetrazol im basischen Milieu ( $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{NaOH}$ ) hergestellt.<sup>[1,74]</sup> Die unbeständige freie Säure 5,5'-Azotetrazol ist nur unter bestimmten Bedingungen zugänglich.<sup>[73]</sup> Mineralsäuren zersetzen das Anion augenblicklich zu Hydrazinotetrazol (**13**), Ameisensäure und Distickstoff (Schema 3). Als Zwischen- oder Nebenprodukte

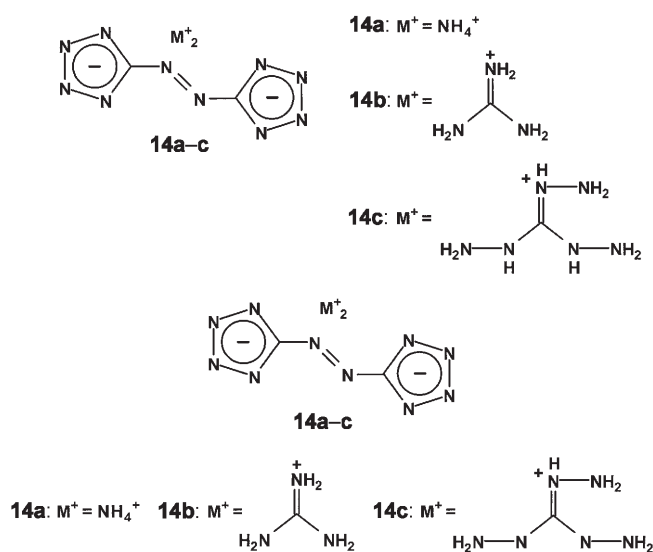




Schema 3.

dieser Zersetzung wurden Azidotetrazol, 5-Azo(diazomethano)tetrazol-Hydrat und andere Verbindungen identifiziert.<sup>[75]</sup>

Für eine Anwendung in der Pyrotechnik wurden verschiedene Azotetrazolate vorgeschlagen, etwa das Ammonium- (**14a**), Guanidinium- (**14b**) und Triaminoguanidiniumsalz (**14c**).<sup>[63,76]</sup> **14a** könnte mit einem Brandgasvolumen von

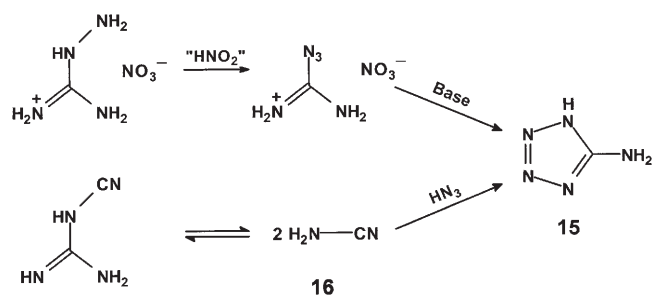


979 mL pro Gramm ebenso als Gasgenerator dienen wie **14c** (981 mL Gas pro Gramm). Im Unterschied zu **14a,c** verbrennt **14b** mit leichter Rauchentwicklung; es könnte als Treibmitteladditiv fungieren. **14c** brennt mit ausgesprochen hoher Geschwindigkeit und niedriger Druckentwicklung.<sup>[77]</sup> **14a–c** wurden durch Röntgenstrukturanalyse und NMR-Spektroskopie charakterisiert.<sup>[76a]</sup> Bei der Untersuchung der Eignung von **14b** für neue Hybridraketreibstoffe wurde beobachtet, dass es zwar mit dem N100-Zusatz in Hydroxyterminiertem Polybutadien (HTPB) reagiert, nicht jedoch mit dem Polyisocyanat (PAPI)-Zusatz. Wird **14b** als Additiv in diesen Treibstoffen eingesetzt, erhöht sich die Regressionsrate des HTPB – ein Maß dafür, wie viel Treibstoff pro Zeiteinheit abbrennt.<sup>[76b]</sup> Das kombinierte Treibmittel hat die Tests an der Hybridraketeinrichtung der University of Arkansas (Little Rock) sehr zufrieden stellend absolviert und sich durch hohen Schub und Druckaufbau ausgezeichnet, stets im grünen Bereich in Bezug auf die Sicherheit. Wird **14a** mit der richtigen Menge Ammoniumnitrat verrieben, lässt sich die negative Sauerstoffbilanz ausgleichen. Diese Mischungen könnten als Sprengstoffe Anwendung finden, sind

sie doch sehr kostengünstig und – kaum vorstellbar – unempfindlicher als reines Ammoniumnitrat.<sup>[76a]</sup>

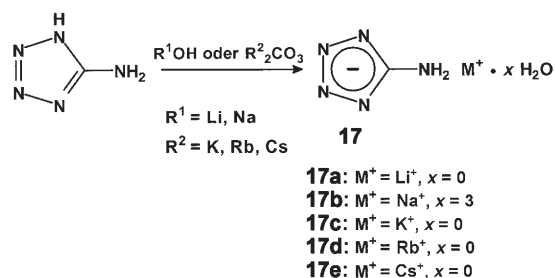
#### 4.1.4. Aminotetrazole

5-Aminotetrazol (**15**) ist ein wertvolles Ausgangsmaterial für die Synthese zahlreicher Tetrazolderivate. Es lässt sich entweder aus der Reaktion von Aminoguanidiniumnitrat mit salpetriger Säure mit anschließender basischer Aufarbeitung<sup>[78]</sup> oder aus Cyanamid (**16**) und Stickstoffwasserstoffsäure<sup>[79]</sup> gewinnen (Schema 4). In einer aktuellen Arbeit



Schema 4.

werden die Eigenschaften und Kristallstrukturen der Alkalimetallsalze (**17a–e**) des 5-Aminotetrazolat-Anions präsentiert und diskutiert.<sup>[80]</sup> Die Lithium- und Natriumsalze werden aus den Alkalimetallhydroxiden und wässrigen Lösungen von **15** hergestellt; die Kalium-, Rubidium und Cäsium-5-amino-tetrazolate erzeugt man aus den Alkalimetallcarbonaten (Schema 5).



Schema 5.

Nur das Natriumsalz **17b** kristallisiert mit drei Molekülen Kristallwasser. Das Natriumion wird dabei von einem Stickstoffatom des Rings und fünf Wassermolekülen koordiniert. Die Kationen der übrigen Verbindungen werden von verschiedenen Stickstoffatomen des Rings sowie der Amino-gruppe koordiniert. Alle Salze **17a–e** wurden durch NMR-Spektroskopie, Elementaranalyse, DSC, Bombenkalorimetrie sowie IR- und Raman-Spektroskopie charakterisiert. Sie können aus billigen Ausgangsverbindungen in nahezu quantitativer Ausbeute gewonnen werden und bleiben bis  $350^\circ\text{C}$  thermisch stabil (sie schmelzen, ohne sich zu zersetzen). Die Flammenfarben können als Rot (**17a**), Orange (**17b**), Violett (**17c**), Lila (**17d**) und Rosa (**17e**) beschrieben werden. Diese

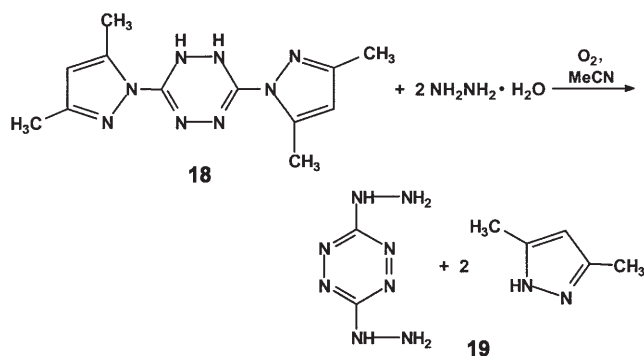
Verbindungen könnten folglich als Farbgeber in Pyrotechnika fungieren – die Lithiumverbindung beispielsweise als perchloratfreier roter Leuchtsatz. Ungeachtet ihres hohen Stickstoffgehalts weisen **17a–e** allesamt geringe Reibe- und Schlagempfindlichkeit auf.

#### 4.2. Tetrazine

Tetrazine sind sechsgliedrige aromatische Heterocyklen mit vier Stickstoffatomen in 1,2,4,5- oder 1,2,3,5-Position. Der Stickstoffgehalt des unsubstituierten  $C_2H_2N_4$  beträgt 68.3 %. Tetrazine haben generell hohe Bildungswärmen und Kristalldichten; beides sind für energetische Materialien essenzielle und erwünschte Eigenschaften.<sup>[1]</sup> Das bekannteste Tetrazinderivat ist der Sprengstoff LAX-112 (3,6-Diamino-1,2,4,5-tetrazin-1,4-dioxid).<sup>[66]</sup>

##### 4.2.1. Dihydrazino- und Diazidotetrazin

Eine der vielversprechendsten Substanzen aus der Gruppe der Tetrazine ist das 3,6-Dihydrazino-1,2,4,5-tetrazin (**19**, DHT oder  $H_2Tz$ ). Diese Verbindung ist seit 1963 durch die Arbeit von Marcus und Remanick bekannt.<sup>[81]</sup> Sie stellten DHT durch Hydrazinolyse von 3,6-Diaminotetrazin her. Jahrzehnte später wurde eine verbesserte Synthese mit hoher Ausbeute publiziert. Dabei wird DHT aus dem leicht verfügbaren **18** (BDDT) und Hydrazin unter oxidierenden Bedingungen hergestellt (Schema 6).<sup>[82]</sup> **18** ist auch eine Aus-



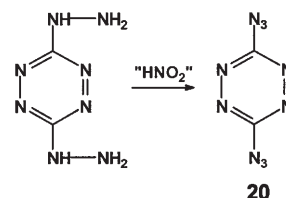
Schema 6.

gangsverbindung bei der Herstellung von LAX-112. Es wird aus Triaminoguanidiniumchlorid und 2,4-Pentandion synthetisiert.<sup>[66,82a,83]</sup> Das Produkt wurde durch  $^1H$ - und  $^{13}C$ -NMR-Spektroskopie charakterisiert. Mehrere Studien widmeten sich der thermischen Zersetzung von DHT. Als erster Schritt wird dabei Stickstoff aus dem Ring eliminiert, gefolgt vom Aufbrechen der restlichen N-N-Bindung und der Abspaltung des Substituenten.<sup>[84]</sup> Die Verbrennungsgeschwindigkeit von DHT ist deutlich höher als bei konventionellen Treibmitteln wie HMX (Octahydro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocin). Der Reinstoff ist auch annähernd so druckempfindlich. Durch Zugabe einer kleinen Menge an Bindemittel kann die Druckabhängigkeit der Verbrennungsgeschwindigkeit signifikant herabgesetzt werden. DHT verbrennt mit sehr geringer

Lichterscheinung in der Gasphase und viel niedrigerer Temperatur als HMX.<sup>[85]</sup>

Aus DHT können auch pyrotechnische Sterne hergestellt werden, indem sie mit einem Oxidationsmittel (AN oder AP) gemischt werden und ihnen ein Farbgeber beigelegt wird, etwa Natriumnitrat für Gelb, Strontiumnitrat für Rot oder Bariumnitrat für Grün. Kupfer(II)-oxid und -sulfid verursachen blaue Färbung,<sup>[86]</sup> und Antimon(III)-sulfid emittiert weißes Licht. Diese Mischungen zeichnen sich dadurch aus, dass sie keinen Binder benötigen, sondern einfach mit Wasser oder, bei AN-Mischungen, Alkohol befeuchtet, in Form gepresst und luftgetrocknet werden. Selbst die AN-Mischungen benötigen jedoch leider eine kleine Menge an AP als Chlorodonor, um die Farben zum Leuchten zu bringen. Einige dieser Mischungen sind schlagempfindlich. Diese Empfindlichkeit ist feuchtigkeitsabhängig und bei feuchter Witterungslage deutlich geringer ausgeprägt.<sup>[26]</sup> Darüber hinaus wurde DHT für Treibladungen von Raketen und Feuerwaffen in Betracht gezogen.<sup>[66]</sup> Ein grober Schönheitsfehler von DHT ist die Toxizität der Hydrazineinheiten in diesem Molekül.

Mittels salpetriger Säure erhält man ausgehend von DHT 3,6-Diazo-1,2,4,5-tetrazin (**20**, DiAT) (Schema 7).<sup>[63]</sup> DiAT

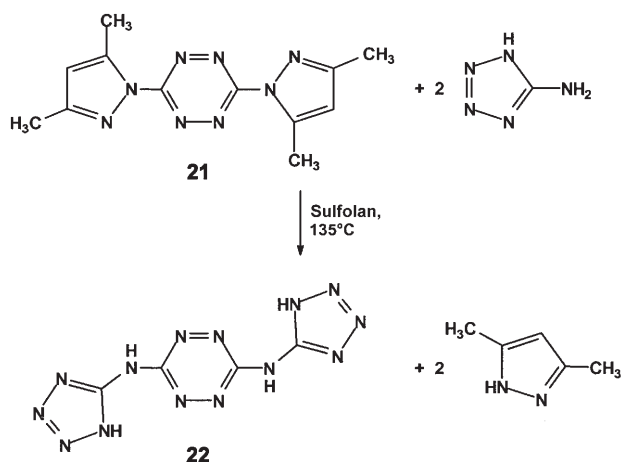


Schema 7.

ist viel zu empfindlich, um als Pyrotechnikum konventioneller Art Anwendung zu finden, zur pyrolytischen Herstellung von Kohlenstoff- und Kohlenstoffnitrid-Nanopartikeln ist es hingegen bestens geeignet. Diese Nanopartikel finden in der Technik vielseitige Anwendungen. Die Kohlenstoffnitride haben unterschiedlichen Stickstoffgehalt ( $C_3N_4$  oder  $C_3N_5$ ) und wurden durch IR-Spektroskopie und Elementaranalyse identifiziert. Die Kohlenstoff-Nanokügelchen bewegen sich zwischen 5 und 50 nm im Durchmesser. Die Kohlenstoffnitride haben unterschiedliche Morphologien.

##### 4.2.2. Bistetrazolylamino-s-tetrazin

Durch Oxidation mit Luftsauerstoff oder Stickstoffdioxid können von **18** zwei Wasserstoffatome abstrahiert werden, wobei sich **21** (BDT) bildet, was auch den ersten Schritt in der DHT-Synthese darstellt. BDT reagiert bei höheren Temperaturen mit 5-Aminotetrazol zu **22** (BTATz; Schema 8).<sup>[63,66,87]</sup> Diese Verbindung ist ein Hybrid der Tetrazole und Tetrazine und hat nicht nur einen Stickstoffgehalt von beinahe 80 %, sondern auch eine hohe Bildungswärme ( $+883 \text{ kJ mol}^{-1}$ ). BTATz ist thermisch recht stabil (Zersetzungsbeginn  $264^\circ\text{C}$ ) und könnte demnach ein ernstzunehmender Kandidat für Hochleistungstreibmittel sein, wäre da nicht seine hohe Funkenempfindlichkeit im Reinzustand ( $0.36 \text{ J}$ ); durch Zugabe einer geringen Menge eines Binde-



Schema 8.

mittels lässt sich diese Empfindlichkeit aber wesentlich verringern. Der Reinstoff hat eine Schlagempfindlichkeit von 8 J und wird als nicht reibungsempfindlich klassifiziert. Die Verbrennungseigenschaften von BTATz wurden hinsichtlich möglicher Anwendungen als Treibmittel oder zum Betrieb von Mikroantrieben näher untersucht.<sup>[88]</sup> Es verbrennt bei 6.89 MPa mit ungewöhnlich hoher Geschwindigkeit ( $4.6 \text{ cm s}^{-1}$ ), vergleichbar etwa mit TAGzT ( $4.9 \text{ cm s}^{-1}$ ). Bedauerlicherweise ist bei **22** die Druckabhängigkeit der Verbrennungsgeschwindigkeit stark ausgeprägt.<sup>[63,85,89]</sup>

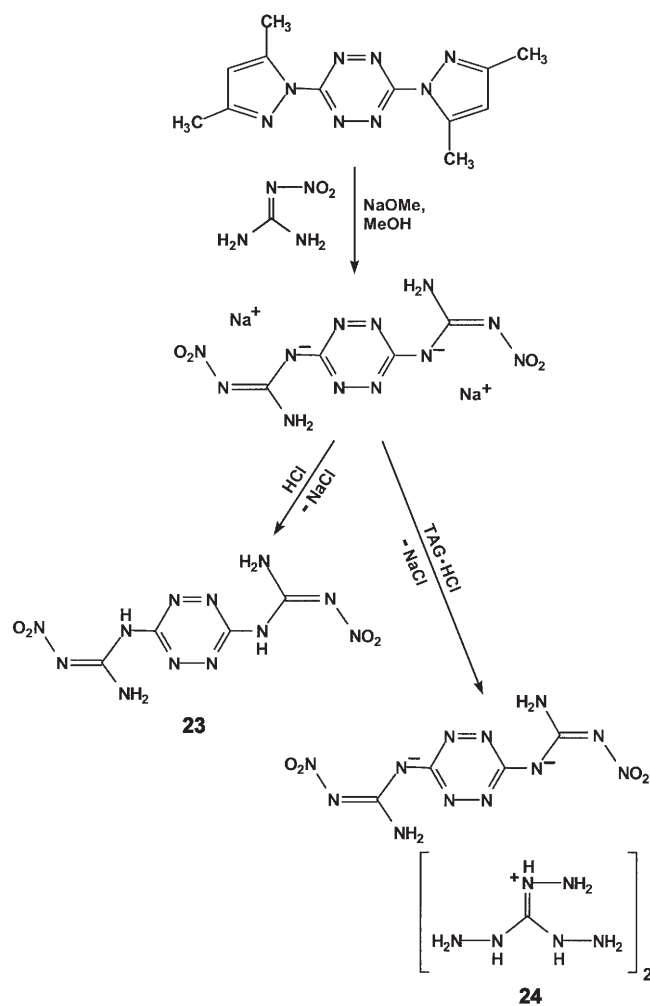
#### 4.2.3. Nitroguanyltetrazine

Im Los Alamos National Laboratory wurden zwei energetische Nitroguanyltetrazine zur pyrotechnischen Anwendung vorgestellt: 3,6-Bisnitroguanyl-1,2,4,5-tetrazin (**23**,  $(\text{NQ})_2\text{Tz}$ ) und sein Triaminoguanidiniumsalz **24** ( $(\text{TAG})_2(\text{NQ})_2\text{Tz}$ ).<sup>[63,90]</sup> Die Synthese beruht auf der Verwendung von BDT und zwei Äquivalenten Nitroguanidin oder dessen Natriumsalz (Schema 9). Durch Umsetzung des Dinatrium-Zwischenprodukts mit Triaminoguanidiniumchlorid erhält man **24**, das eine ausgesprochen hohe Bildungswärme von  $1255 \text{ kJ mol}^{-1}$  hat.

Der Kristallstruktur des DMSO-Addukts von **23** zufolge liegt **23** in der Nitriminoform vor.<sup>[90a]</sup> Die Verbrennungsgeschwindigkeiten bei 6.89 MPa liegen mit  $2.0$  (**23**) und  $2.3 \text{ cm s}^{-1}$  (**24**) zwar nicht im Spitzenfeld, jedoch ist ihre Druckabhängigkeit ausgesprochen gering. Beide Stoffe könnten in Gasgeneratoren, als Additive in Treibmitteln oder auch als Sprengstoffe (berechnete Detonationsgeschwindigkeit  $> 7.5 \text{ km s}^{-1}$ ) Anwendung finden. In der DSC zeigte sich **24** weniger stabil ( $166^\circ\text{C}$ ) als **23** ( $228^\circ\text{C}$ ). **23** ist schlagempfindlicher, aber beide Materialien sind reibungsunempfindlich.

#### 4.2.4. Azobistetrazine

Anders als die 5,5'-Azotetrazolate können die analogen 3,3'-Azobistetrazine nicht durch direkte Oxidation des 3-Aminotetrazins erhalten werden, da dabei *N*-Oxide der Ausgangsverbindung entstehen (Oxid in  $\alpha$ -Position zur



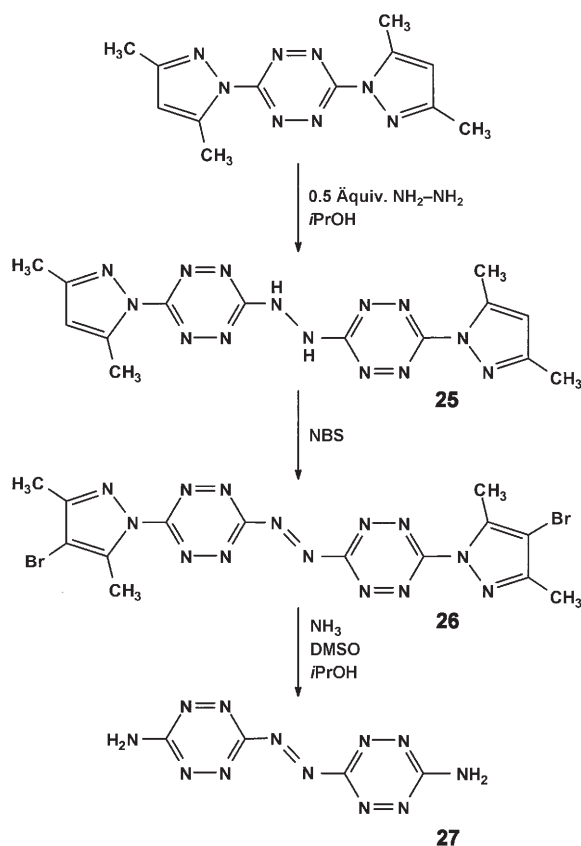
Schema 9.

Aminogruppe).<sup>[91]</sup> In einer alternativen Syntheseroute wird BDT mit Hydrazin zur Reaktion gebracht. Die entstehende Hydrazo-Verbindung (**25**) wird mit *N*-Bromsuccinimid (NBS) oxidiert. Durch abschließende Aufarbeitung mit Ammoniak in DMSO und 2-Propanol werden die 4-Brom-3,5-dimethylpyrazol-1-yl-Gruppen in **26** quantitativ unter Bildung von **27** (DAAT) entfernt (Schema 10).<sup>[92]</sup>

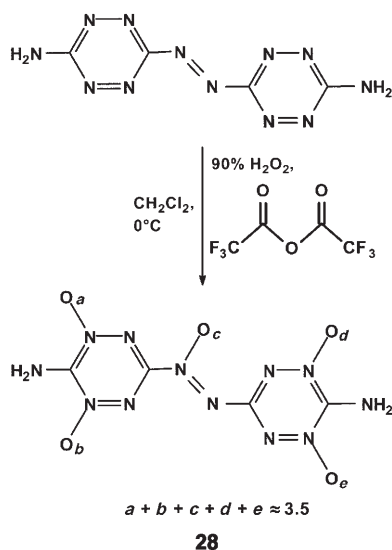
Das Bis(DMSO)-Solvat von **27** konnte strukturell bestimmt werden. Der Reinstoff ist bis zu  $252^\circ\text{C}$  thermisch stabil und wenig funken- und reibungsempfindlich ( $324 \text{ N}$ ). Die Schlagempfindlichkeit beträgt  $5 \text{ J}$ . **27** hat eine hohe Bildungswärme ( $+ 862 \text{ kJ mol}^{-1}$ , in einer späteren bombenkalorimetrischen Bestimmung  $+ 1035 \text{ kJ mol}^{-1}$ ). DAAT hat eine graphitartige Struktur, was die hohe Dichte erklärt ( $1.84 \text{ g cm}^{-3}$ , in einer späteren Bestimmung  $1.76 \text{ g cm}^{-3}$ ). Die Substanz wurde durch NMR- und IR-Spektroskopie charakterisiert; die Zersetzungsgase wurden mithilfe von Thermo-gravimetrie-gekoppelter Massenspektrometrie (TG-MS) untersucht.<sup>[92c]</sup>

Die Oxidation von DAAT mit in situ erzeugter Peroxytrifluoressigsäure führt zu einer Mischung aus *N*-Oxiden, die als DAATO3.5 (**28**) bezeichnet werden (Schema 11).<sup>[87]</sup> Durch fraktionierende Kristallisation konnten Einkristalle von 3,3'-Azobis(6-amino-5-*N*-oxid-1,2,4,5-tetrazin) isoliert





Schema 10.



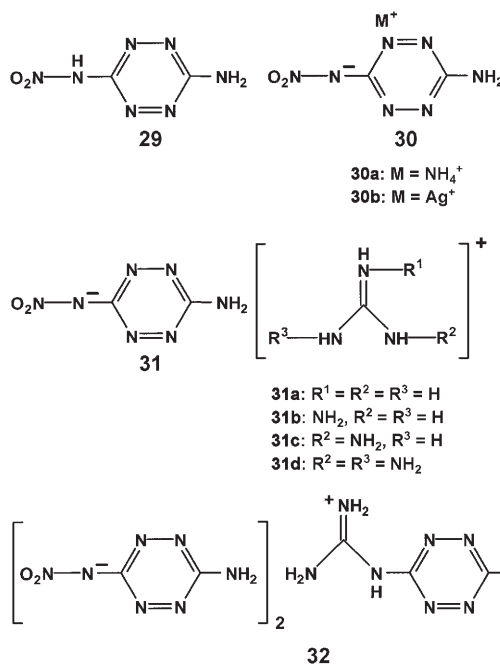
Schema 11.

und röntgenstrukturanalytisch identifiziert werden ( $a = e = 1$ ;  $b = c = d = 0$ ).  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopisch konnte die komplexe Mischung an *N*-Oxiden aufgeklärt werden; der durchschnittliche Sauerstoffgehalt wurde per Elementaranalyse auf 3.5 Atome pro Molekül bestimmt. Hält man sich vor Augen, dass es sich bei DAATO3.5 um eine Mischung verschiedener Verbindungen handelt, ist die Dichte äußerst hoch ( $1.88 \text{ g cm}^{-3}$ ). **28** zeigt eine variable, aber nicht zu vernachlässigende Funken-, Reibungs- und Schlagempfindlichkeit<sup>[63]</sup>

– diese kann jedoch durch Einsatz von Bindemitteln deutlich reduziert werden. Die außergewöhnlichste Eigenschaft von DAATO3.5 ist seine hohe Verbrennungsgeschwindigkeit ( $5.4 \text{ cm s}^{-1}$ ), den Literaturangaben zufolge die höchste je bei einem organischen Feststoff gemessene.<sup>[89]</sup> Günstigerweise ist die Druckabhängigkeit der Verbrennungsgeschwindigkeit gering, was die erste Voraussetzung für einen Einsatz als Treibmittel ist.

#### 4.2.5. Salze von 3-Amino-6-nitroamino-*s*-tetrazin

Ein weiteres Beispiel eines potenziellen Treibmittelbestandteils sind die Verbindungen rund um 3-Amino-6-nitroamino-1,2,4,5-tetrazin (ANAT). Kürzlich wurden verschiedene energetische ANAT-Derivate beschrieben: die freie Säure ANAT (**29**), ihre Ammonium- (**30a**), Silber- (**30b**),

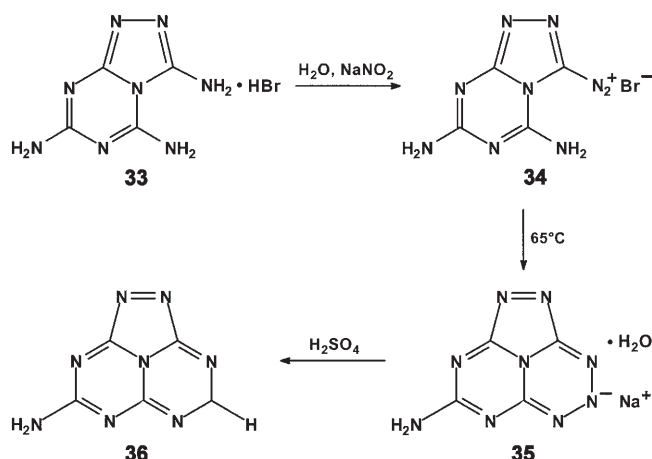


Guanidinium- (**30c**), Mono-, Di- und Triaminoguanidiniumsalze (**31b–d**) sowie das 3,6-Diguanidiniumtetrazinsalz (**32**).<sup>[93]</sup> Ihre Synthese erfolgt entweder durch Reaktion von ANAT mit den freien Basen oder über das Silbersalz **30b** und die entsprechenden Chloride (Metathesereaktion). Die Kristallstruktur von **31a** wurde röntgenstrukturanalytisch bestimmt, alle angeführten Salze wurden durch NMR- und IR-Spektroskopie sowie Elementaranalyse charakterisiert.

#### 4.2.6. Triazoloaminotriazinyl-1,2,3,5-tetrazin und seine Salze

Als Beispiel für eine Verbindung mit einem interessanten 1,2,3,5-Tetrazin-Ringsystem seien an dieser Stelle Triazoloaminotriazinyl-1,2,3,5-tetrazin (**36**, H3T oder TATTz) und seine Salze angeführt. **36** wird folgendermaßen synthetisiert: 2-Hydrazino-4,6-diaminotriazin wird mit  $\text{BrCN}$  zur Reaktion gebracht, wobei **33** als Hydrobromidsalz entsteht. Durch Umsetzung der wässrigen Lösung mit Natriumnitrit entsteht das Diazoniumsalz **34** als Zwischenprodukt. Erhitzen auf  $65^\circ\text{C}$  liefert das Natriumsalz **35** in Form von roten Kristallen,

die durch Aufarbeitung mit verdünnter Schwefelsäure in die freie Säure **36** (gelbes Pulver) umgewandelt werden (Schema 12).<sup>[94]</sup>

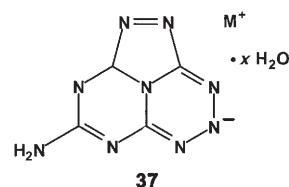


Schema 12.

TATTz war das erste 1,2,3,5-Tetrazin mit einer reinen CHN-Zusammensetzung und darüber hinaus das erste kondensierte 1,2,3,5-Tetrazin. Seine Dichte beträgt gemäß Gaspyknometrie  $1.77\text{ g cm}^{-3}$ . Die thermische Zersetzung setzt ab  $213^\circ\text{C}$  ein. Die freie Säure ist merklich reibungs-, funken- und schlagempfindlich; die Salze zeichnen sich hingegen durch deutlich höhere Stabilität aus. In ihren Veröffentlichungen beschreiben Koppes et al. die Synthese und Charakterisierung folgender TATTz-Salze: Ammonium- (**37a**), Hydrazinium- (**37b**), Dihydrazinium-1,2,4,5-tetrazinium- (**37c**), Diaminoguanidinium- (**37d**) und Triaminoguanidinium-TATTz (**37e**) sowie das Guanylharnstoffsalz (**37f**) und die anorganischen Metallsalze mit  $\text{Al}^{\text{III}}$ -,  $\text{Co}^{\text{II}}$ -,  $\text{Ni}^{\text{II}}$ -,  $\text{Cu}^{\text{II}}$ - und  $\text{Ba}^{\text{II}}$ -Kationen (**37g–k**). Die Herstellung der Salze erfolgte entweder in direkten Säure-Base-Reaktionen oder über Ionenaustauschreaktionen. Alle Verbindungen wurden durch Elementaranalyse und, wo angebracht, NMR-Spektroskopie charakterisiert. Zudem wurde die Kristallstruktur von **37f** aufgeklärt.<sup>[94b]</sup> Den Autoren zufolge eignen sich diese Materialien als klassische Pyrotechnika, Gasgeneratoren, Treibmittel und Sprengstoffe. **37e** wurde erfolgreich als Bestandteil eines Feuerwaffenausstoßsatzes getestet. Leider werden keine Angaben zu den Flammenfarben von **35**, **37j** und **37k** gemacht.

#### 4.3. Guanidine

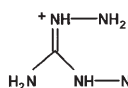
Guanidin ( $(\text{H}_2\text{N})_2\text{C}=\text{NH}$ ) ist eine stickstoffreiche Verbindung. Die freie Base wurde, ebenso wie das interessante Doppelsalz Guanidinium-Nitroguanidinium-Bisnitrat kürzlich strukturell charakterisiert.<sup>[95]</sup> Guanidiniumsalze werden aus Cyanamid oder Dicyandiamid durch Addition von Ammoniumsalzen erzeugt. Guanidinderivate, wie Mono-, Di- und Triaminoguanidin sowie Nitroguanidin und ihre Salze können vielfältige Anwendungen als energetische Materialien oder Gasgeneratoren finden.<sup>[1]</sup> Guanidiniumnitrat wird in der Pyrotechnik seit langem als energetisches Additiv einge-

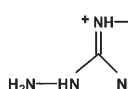


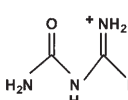
**37a:**  $\text{M}^+ = \text{NH}_4^+$ ,  $x = 0$

**37b:**  $\text{M}^+ = \text{N}_2\text{H}_5^+$ ,  $x = 0$

**37c:**  $\text{M}^+ = \text{H}_2\text{N}-\text{H}_2\text{N}^+$ ,  $x = 0$

**37d:**  $\text{M}^+ =$  ,  $x = 0$

**37e:**  $\text{M}^+ =$  ,  $x = 0$

**37f:**  $\text{M}^+ =$  ,  $x = 1$

**37g:**  $\text{M}^+ = \text{Al}^{3+}/3$ ,  $x = 7.5$

**37h:**  $\text{M}^+ = \text{Co}^{2+}/2$ ,  $x = 6$

**37i:**  $\text{M}^+ = \text{Ni}^{2+}/2$ ,  $x = 6$

**37j:**  $\text{M}^+ = \text{Cu}^{2+}/2$ ,  $x = 5$

**37k:**  $\text{M}^+ = \text{Ba}^{2+}/2$ ,  $x = 7$

setzt. Eine ähnlich lange Geschichte kann Nitroguanidin vorweisen, das seit Jahrzehnten in dreibasigen Treibladungen verwendet wird (siehe Abschnitt 2.5).

Hiskey und Naud entwickelten Pyrotechnika (Sterne, Signalfackeln) aus Nitroguanidin, Nitrocellulose, einem Farbgeber sowie Metallpulver und einem Oxidationsmittel.<sup>[96]</sup> Sie beschreiben das Leistungsvermögen dieser Leuchtsätze als vielversprechend und die Rauchentwicklung als marginal. Leider werden Perchlorate als Oxidationsmittel für diese Feuerwerkskörper vorgeschlagen, was freilich nicht im Sinne einer Ökologisierung ist.

In zwei aktuellen Arbeiten schlagen Judge et al. den Einsatz von Glycidylazidpolymer, Ammoniumnitrat und Triaminoguanidiniumnitrat für Raketentreibstoffe vor.<sup>[97]</sup> Dieser Verbundtreibstoff hat vergleichbare Leistungs- und Stabilitätsdaten wie konventionelle Treibmittel – wenngleich in der Vergangenheit immer wieder berichtet wurde, dass diese TAGN-Treibstoffe keine ausreichende thermische Stabilität und Inkompatibilitäten mit anderen Inhaltsstoffen aufweisen. Diese Mischung zeichnet sich durch geringe Toxizität und säurefreie Verbrennungsprodukte aus.

#### 4.4. Verschiedenes

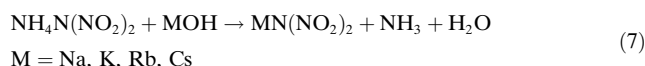
##### 4.4.1. Nitroformate

Die Salze der starken Säure Trinitromethan heißen Nitroformate. Das Hydraziniumnitroformat ( $\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_3^+\text{C}(\text{NO}_2)_3^-$ ; HNF) hat bereits praktische Anwendung als Treib-

stoffoxidationsmittel erfahren, ist aber immer noch Forschungsobjekt.<sup>[98]</sup> Unter allen neuen Nitroformaten sticht das Triaminoguanidiniumnitroformat (TAGNF) heraus. Es zeigt hohe berechnete Detonationsdruckwerte (330 kbar) und ein höheres Detonationsgasvolumen (885 L kg<sup>-1</sup>) als HNF (826 L kg<sup>-1</sup>). Darüber hinaus ist es gelungen, die Eigenschaften von HNF bezüglich Lagerfähigkeit, Morphologie und Stabilität zu verbessern.<sup>[99]</sup> Hydrazin ist allerdings krebserzeugend, weshalb HNF nicht als ökologisch verträgliche Substanz bezeichnet werden kann.

#### 4.4.2. Dinitramid

Ammoniumdinitramid (NH<sub>4</sub>N(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>; ADN) ist ein vielversprechendes Oxidationsmittel für umweltfreundliche Raumfahrzeuge.<sup>[100]</sup> Einige ADN-Mischungen mit Glycerin, Glycin oder Methanol weisen nicht nur eine hohe Dichte, sondern auch einen höheren spezifischen Impuls als Treibstoffe auf Hydrazinbasis auf. ADN zeichnet sich durch gute Stabilitäts- und Lagereigenschaften aus; außerdem ist es nicht kanzerogen. Außer dem Ammoniumsalz und anderen Salzen wurden auch die Alkalimetalldinitramide synthetisiert und auf ihre Eignung als pyrotechnische Oxidationsmittel getestet.<sup>[101,102]</sup> Die Synthese gestaltet sich denkbar einfach, indem ADN in Methanol mit Alkalimetallhydroxiden zur Reaktion gebracht wird [Gl. (7)].



Diese Verbindungen wurden vollständig charakterisiert (Elementaranalyse, IR, DSC, TGA, Schmelzpunkt und Röntgenstrukturanalyse).<sup>[101]</sup> Als Bestandteil einer pyrotechnischen Mischung zeichnen sie sich durch hohe Verbrennungsgeschwindigkeiten, spezifischen Impuls und geringe Rauchentwicklung aus. Leider finden sich in den Arbeiten von Berger et al. keine Stellungnahmen zu den Flammenfarben der Mischungen.

Die Mischungen aus Ti/KDN und Ti/CsDN wurden in einer aktuellen Studie auf ihre energetischen Eigenschaften untersucht.<sup>[102b]</sup> Sie werden als wenig reibe- oder funkenempfindlich beschrieben, ihre Schlagempfindlichkeit ist hingegen beträchtlich. Aus diesem Grund schlagen die Autoren ihren Einsatz als umweltfreundliche Primärzündmittel vor.

## 5. Schlussfolgerungen

Eine Reihe wissenschaftlicher Studien belegt die Umweltverschmutzung durch Pyrotechnika. Ökologisch verträgliche pyrotechnische Sätze können auf Basis stickstoffreicher Verbindungen hergestellt werden und sollten frei von Schwermetallen und Perchloraten sein. Derzeit wird intensiv daran geforscht, bariumfreie grüne Leuchtsätze mithilfe von Kupferverbindungen zu entwickeln. Die stickstoffreichen Verbindungen beziehen ihre Energie nicht aus der Oxidation eines Kohlenstoffgerüsts, sondern aus ihrer hohen Bildungswärme. Diese Substanzklasse bietet allerdings mehr als nur umweltverträgliche Verbrennungsprodukte: Vielfach errei-

chen stickstoffreiche Pyrotechnika bessere Farbqualität und -intensität als konventionelle Mischungen. Gleiches gilt für stickstoffreiche Treibmittel: Sie zeichnen sich durch verbessertes Leistungsverhalten aus – und fügen sich dem strikten Rauchverbot!

Die Oxidationsmittel der Zukunft kommen ohne schädliches Perchlorat aus. Ein interessanter Lösungsansatz wäre sicherlich der Einsatz von Metallnanopartikeln in den Nanoporen eines Metalloxids – eine wirklich anspruchsvolle Aufgabe. Häufig werden den Pyrotechnika Perchlorate nur als Chlordonor beigefügt. Auch hier lassen sich sicherlich Alternativen finden, um künftig auf Perchloratmischungen gänzlich verzichten zu können.

*Wir danken Dr. Sigrid Steinhauser und Michael Göbel für das Korrekturlesen, Carmen Nowak für Ihre Hilfe bei den Graphiken sowie Bernd Doppler und Florian Six für einige der Photographien. Ein herzliches Dankeschön sei Prof. Dr. Jürgen Evers für seine freundliche Hilfe und Unterstützung ausgesprochen. Diese Arbeit wurde von der LMU München, dem Fonds der Chemischen Industrie (FCI), dem European Research Office (ERO) des U.S. Army Research Laboratory (ARL) (Projekte N 62558-05-C-0027 & 9939-AN-01 und W911NF-07-1-0569) und dem Wehrwissenschaftlichen Institut für Werk-, Explosiv- und Betriebsstoffe (WIWEB) (Projektnummern E/E210/4D004/X5143 & E/E210/7D002/4F088) finanziell unterstützt. Wir möchten Jörg Stierstorfer für das Überlassen unpublizierter Ergebnisse danken. Georg Steinhauser bedankt sich beim Österreichischen Fonds zur Förderung der Wissenschaftlichen Forschung (FWF) für sein Erwin-Schrödinger-Auslandsstipendium (Projektnummer J2645-N17). Wir möchten all jene Autoren in der Bibliographie dankend erwähnen, die diese Arbeit mit Sonderdrucken und hilfreichen Kommentaren unterstützt haben.*

Eingegangen am 1. Oktober 2007

Online veröffentlicht am 29. Februar 2008

- [1] R. P. Singh, R. D. Verma, D. T. Meshri, J. M. Shreeve, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3664–3682; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3584–3601.
- [2] O. Fleischer, H. Wichmann, W. Lorenz, *Chemosphere* **1999**, *39*, 925–932.
- [3] H. Ineichen, B. Berger, *Chimia* **2004**, *58*, 369–373.
- [4] B. Berger, *Propellants Explos. Pyrotech.* **2005**, *30*, 27–35.
- [5] M. S. Russell, *The chemistry of fireworks*, RSC, Cambridge, **2002**.
- [6] a) B. Berger, *Chimia* **2004**, *58*, 363–368; b) E.-C. Koch, *Propellants Explos. Pyrotech.* **2001**, *26*, 3–11; c) E.-C. Koch, *Propellants Explos. Pyrotech.* **2006**, *31*, 3–19; d) „Improved Infrared Countermeasures with Ultrafine Aluminum“: R. Shortridge, C. Wilharm in *Aircraft Survivability*, Joint Aircraft Survivability Program Office, Arlington, **2003**, 45–46; e) S. K. Poehlein, R. G. Shortridge, C. K. Wilharm, *Proc. Int. Pyrotech. Semin.* **2001**, *28*, 597–602; f) „Improved Infrared Countermeasures with Ultrafine Aluminum“: R. G. Shortridge, C. K. Wilharm in *AIAA 2004–2063, 45<sup>th</sup> AIAA/ASME/ASCE/AHS/ASC Structures, Structural Dynamics & Materials Conference*, Palm Springs, **2004**.
- [7] T. Shimizu, *Fireworks—The Art, Science & Technique*, Maruzen Co., Ltd., Tokio, **1981**.



- [8] B. Berger, *Chimia* **2004**, *58*, 363–368.
- [9] Der BAM-Fallhammer sowie Reibeapparat ermöglichen standardisierte Tests für die Bestimmung der Schlag- bzw. Reibempfindlichkeit; siehe: <http://www.bam.de/sowie> T. M. Klapötke, C. M. Rienäcker, *Propellants Explos. Pyrotech.* **2001**, *26*, 43–47. Die Empfindlichkeiten werden wie folgt klassifiziert: Schlag: unempfindlich > 40 J, wenig empfindlich ≥ 35 J, empfindlich ≥ 4, sehr empfindlich ≤ 3 J; Reibung: unempfindlich > 360 N, wenig empfindlich = 360 N, empfindlich < 360 N und > 80 N, sehr empfindlich ≤ 80 N, extrem empfindlich ≤ 10 N. Eine Studie über die Empfindlichkeiten von (primären) Sprengstoffen und Pyrotechnika (Metalle + KClO<sub>4</sub> + KNO<sub>3</sub>) ergab, dass Pyrotechnika ebenso gefährlich sind wie die Sprengstoffe und folglich mit größtmöglicher Vorsicht behandelt werden müssen. Siehe: L. V. de Yong, G. Campanella, *J. Hazard. Mater.* **1989**, *21*, 125–133.
- [10] ALEX ist eine Marke von Argonide Nanomaterial Technologies.
- [11] C. Jennings-White, *Pyrotechnica* **1993**, *XV*, 23–28.
- [12] Als inkompatibel gelten in der Pyrotechnik: Ti und Schwärpulver (R. K. Wharton, R. J. Rapley, J. A. Harding, *Propellants Explos. Pyrotech.* **1993**, *18*, 25–28); Chlorate und Thioharnstoff (R. K. Wharton, A. J. Barratt, *Propellants Explos. Pyrotech.* **1993**, *18*, 77–80); Chlorate und Metalle sowie Säuren, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, Schwefel und S<sup>2-</sup>; Perchlorate und Schwefel oder S<sup>2-</sup>; Magnesium oder Zink mit Säuren, Wasser, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, Cu<sup>2+</sup> sowie Schwefel (C. Jennings-White, K. Kusanke, *J. Pyrotech.* **1995**, *2*, 22–35).
- [13] N. Kubota, *J. Pyrotech.* **2000**, *11*, 25–45.
- [14] Viton und Teflon sind Schutzmarken von DuPont.
- [15] E.-C. Koch, *Propellants Explos. Pyrotech.* **2002**, *27*, 262–266.
- [16] E.-C. Koch, *Z. Naturforsch. B* **2001**, *56*, 512–516.
- [17] S. Cudziło, M. Szala, A. Huczko, M. Bystrzejewski, *Propellants Explos. Pyrotech.* **2007**, *32*, 149–154.
- [18] J. A. Conkling, *Chemistry of Pyrotechnics*, Marcel Dekker, Inc., New York, **1985**.
- [19] H. A. Webster III, *Propellants Explos. Pyrotech.* **1985**, *10*, 1–4.
- [20] a) E.-C. Koch, *Propellants Explos. Pyrotech.* **2004**, *29*, 67–80; b) R. F. Barrow, E. F. Caldin, *Proc. Phys. Soc. London Sect. B* **1949**, *62*, 32–39.
- [21] D. P. Dolata, *Propellants Explos. Pyrotech.* **2005**, *30*, 63–66.
- [22] B. T. Sturman, *Propellants Explos. Pyrotech.* **2006**, *31*, 70–74.
- [23] E.-C. Koch, *J. Pyrotech.* **2001**, *13*, 1–8.
- [24] E.-C. Koch, *J. Pyrotech.* **2002**, *15*, 9–23, zit. Lit.
- [25] B. T. Sturman, *J. Pyrotech.* **1999**, *9*, 57–61.
- [26] D. E. Chavez, M. A. Hiskey, D. L. Naud, *J. Pyrotech.* **1999**, *10*, 17–36.
- [27] S. Yuasa, H. Isoda, *Combust. Flame* **1991**, *86*, 216–222.
- [28] K. J. Smit, R. J. Hancox, D. J. Hatt, S. P. Murphy, L. V. de Yong, *Appl. Spectrosc.* **1997**, *51*, 1400–1404.
- [29] S. P. Sontakke, S. D. Kakade, R. M. Wagh, A. G. Dugam, P. P. Sane, *Def. Sci. J.* **1995**, *45*, 349–352.
- [30] Laminac ist eine Ashland-Specialty-Chemical-Comp.-Schutzmarke.
- [31] A. Hammerl, K. Harris, T. M. Klapötke, M. A. Bohn, 11a Reunión Científica Plenaria de Química Inorgánica, 5a Reunión Científica Plenaria de Química del Estado Sólido, Santiago de Compostela, Spanien, 12.–16. September **2004**.
- [32] S. Sproll, Masterarbeit, Ludwig-Maximilians-Universität München, **2006**.
- [33] K. Burdick, *J. Pyrotech.* **1998**, *8*, 31–41.
- [34] a) P. Folly, P. Mäder, *Chimia* **2004**, *58*, 374–382; b) H. Schubert in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 7. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **2005**.
- [35] Es gibt zwei Modifikationen von Nitroglycerin, die unterschiedliche Kristallstrukturen und Eigenschaften haben. Die stabilere Modifikation hat einen Festpunkt von 2 °C, die instabilere hingegen einen von 13 °C. Erstarrtes Nitroglycerin ist extrem schlag- und reibempfindlich und kann bei der leichtesten Berührung explodieren. Im festen Zustand kann es nicht mehr sicher gehandhabt werden.
- [36] a) R. M. Smith, D. D. Vu, *Environ. Res.* **1975**, *9*, 321–331; b) W. Bach, L. Dickinson, B. Weiner, G. Costello, *Hawaii Med. J.* **1972**, *31*, 459–465.
- [37] a) T. M. Klapötke, G. Holl, *Green Chem.* **2001**, *3*, G75–G77; b) O. P. Murty, *J. Forensic Med. Toxicol.* **2000**, *17*, 23–26.
- [38] R. Mandal, B. K. Sen, S. Sen, *Chem. Environ. Res.* **1996**, *5*, 307–312.
- [39] a) R. Hicks, L. Q. de A. Caldas, P. R. M. Dare, P. J. Hewitt, *Arch. Toxicol. Suppl.* **1986**, *9*, 416–420; b) A. L. Reeves, *Handb. Toxicol. Met.* **1979**, 321–328.
- [40] U. C. Kulshrestha, T. Nageswara Rao, S. Azhaguvel, M. J. Kulshrestha, *Atmos. Environ.* **2004**, *38*, 4421–4425.
- [41] a) P. Alenfeld, *J. Pyrotech.* **2000**, *11*, 11–15; b) *Pyrotechnica I* **1977**.
- [42] J. B. Barkley, *Pyrotechnica* **1978**, *IV*, 16–18.
- [43] P. Valenta, Z. Urban, J. Jakubko, Tschechisches Pat. 283,677, **1998**.
- [44] a) D. L. Naud, M. A. Hiskey, S. F. Son, J. R. Busse, K. Kusanke, *J. Pyrotech.* **2003**, *17*, 65–75; b) S. F. Son, M. A. Hiskey, D. L. Naud, J. R. Busse, B. W. Asay, *Proc. Int. Pyrotech. Semin.* **2002**, *29*, 871–877; c) D. Naud, S. F. Son, M. A. Hiskey, J. R. Busse, B. W. Asay, US 2006/0060272, **2006**.
- [45] A. Sukumar, R. Subramanian, *Sci. Total Environ.* **1992**, *114*, 161–168.
- [46] M. Rossol, *J. Pyrotech.* **2001**, *13*, 61–62.
- [47] G. Steinhauser, J. H. Sterba, K. Poljanc, M. Bichler, K. Buchtela, *J. Trace Elem. Med. Biol.* **2006**, *20*, 143–153.
- [48] a) E.-C. Koch, *J. Pyrotech.* **2006**, *24*, 11–16; b) S. Bases, *Pyrotechnica* **1978**, *IV*, 19–22.
- [49] a) Natl. Res. Council of the Natl. Academies, *Health Implications of Perchlorate Ingestion*, Washington DC, **2005**, S. 1–276; b) J. Sass, *Int. J. Occup. Environ. Health* **2004**, *10*, 330–334; c) O. P. Soldin, L. E. Braverman, S. H. Lamm, *Ther. Drug Monit.* **2001**, *23*, 316–331; d) J. B. Stanbury, J. B. Wyngaarden, *Metab. Clin. Exp.* **1952**, *1*, 533–539.
- [50] a) J. Wolff, *Pharmacol. Rev.* **1998**, *50*, 89–105; b) J. J. J. Clark in *Perchlorate in the Environment* (Hrsg.: E. T. Urbansky), Kluwer Academic/Plenum, New York, **2000**.
- [51] a) J. D. Coates, L. A. Achenbach, *Nat. Rev. Microbiol.* **2004**, *2*, 569–580; b) J. D. Coates, U. Michaelidou, R. A. Bruce, S. M. O'Connor, J. N. Crespi, L. A. Achenbach, *Appl. Environ. Microbiol.* **1999**, *65*, 5234–5241; c) S. W. M. Kengen, G. B. Rikken, W. R. Hagen, C. G. Van Ginkel, A. J. M. Stams, *J. Bacteriol.* **1999**, *181*, 6706–6711.
- [52] a) W. E. Motzer, *Environ. Forensics* **2001**, *2*, 301–311; b) C. Hogue, *Chem. Eng. News* **2003**, *81*, 37–46.
- [53] E. Cox, SERDP information: Cleanup CU-1164: <http://www.p2pays.org/ref/19/18164.pdf> (2/21/03).
- [54] R. Shortridge, SERDP information: Weapons systems and platforms WP-1280, (11/19/06).
- [55] R. G. Shortridge, C. K. Wilharm, E. L. Dreizin, *Proc. Int. Pyrotech. Semin.* **2004**, *31*, 851–864.
- [56] P. Dyke, P. Coleman, *Organohalogen Compd.* **1995**, *24*, 213–216.
- [57] H. Hagenmaier, M. Kraft, H. Brunner, R. Haag, *Environ. Sci. Technol.* **1987**, *21*, 1080–1084.
- [58] a) K. Ravindra, S. Mor, C. P. Kaushik, *J. Environ. Monit.* **2003**, *5*, 260–264; b) F. Drewnick, S. S. Hings, J. Curtius, G. Eerdekens, J. Williams, *Atmos. Environ.* **2006**, *40*, 4316–4327; c) B. Wehner, A. Wiedensohler, J. Heintzenberg, *J. Aerosol Sci.* **2000**, *31*, 1489–1493.
- [59] T. Aguesse in *Challenges in Propellants and Combustion: 100 Years after Nobel*, International Symposium on Special Topics

- in Chemical Propulsion (Hrsg.: K. K. Kuo), Begell House, New York, **1997**, S. 106–117.
- [60] E. A. Dorokhova, Yu. G. Permenev, S. E. Batyrbekova, M. K. Nauryzbaev, *Bayandamalary Kaz. Resp. Ul'tyik Gyl'm Akad.* **2005**, 6, 129–133.
- [61] „New Nitrogen-Rich High Explosives“: T. M. Klapötke, *Struct. Bonding (Berlin)* **2007**, 125.
- [62] J. Stierstorfer, T. M. Klapötke, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [63] D. E. Chavez, M. A. Hiskey, M. H. Huynh, D. L. Naud, S. F. Son, B. C. Tappan, *J. Pyrotech.* **2006**, 23, 70–80.
- [64] M. Friedrich, J. C. Gálvez-Ruiz, T. M. Klapötke, P. Mayer, B. Weber, J. J. Weigand, *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 8044–8052.
- [65] M. A. Hiskey, D. E. Chavez, D. L. Naud, US 6,214,139, **2001**.
- [66] M. A. Hiskey, D. E. Chavez, D. L. Naud, S. F. Son, H. L. Berghout, C. A. Bolme, *Proc. Int. Pyrotech. Semin.* **2000**, 27, 3–14.
- [67] J. J. Weigand, Dissertation, Ludwig-Maximilians-Universität München, **2005**.
- [68] a) Z. P. Demko, K. B. Sharpless, *J. Org. Chem.* **2001**, 66, 7945–7950; b) P. Mareček, K. Dudek, F. Liška, *New Trends in Research of Energetic Materials, Proc. of the 7<sup>th</sup> Sem.*, Pardubice, Tschechische Republik, **2004**, 2, 566–569.
- [69] T. K. Highsmith, R. M. Hajik, R. B. Wardle, G. K. Lund, R. J. Blau, US 5,468,866, **1995**.
- [70] D. L. Naud, M. A. Hiskey, US 2003060634, **2003**.
- [71] T. M. Klapötke, C. Kuffer, P. Mayer, K. Polborn, A. Schulz, J. J. Weigand, *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 5949–5958.
- [72] a) M. H. V. Huynh, M. A. Hiskey, D. L. Naud, US Pat. Appl. Publ. 2007142643, **2007**; b) B. C. Tappan, M. H. Huynh, M. A. Hiskey, D. E. Chavez, E. P. Luther, J. T. Mang, S. F. Son, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **2006**, 896, 15–24; c) B. C. Tappan, M. H. Huynh, M. A. Hiskey, D. E. Chavez, E. P. Luther, J. T. Mang, S. F. Son, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 6589–6594.
- [73] A. Hammerl, G. Holl, T. M. Klapötke, P. Mayer, H. Nöth, H. Piotrowski, M. Warchhold, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 834–845.
- [74] J. Thiele, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1892**, 270, 54–63.
- [75] a) A. J. Barrat, L. R. Bates, J. M. Jenkins, J. R. White, *Gov. Rep. Announce. (U.S.)* **1973**, 73, 70; b) A. G. Mayants, V. N. Vladimirov, N. M. Razumov, V. A. Shlyapochnikov, *J. Org. Chem. USSR (Engl. Transl.)* **1991**, 27, 2177–2181; *Zh. Org. Khim.* **1991**, 27, 2450–2455; c) A. G. Mayants, V. N. Vladimirov, V. A. Shlyapochnikov, L. M. Tishchenko, S. S. Gordeichuk, S. V. Mikhailova, *Khim. Geterotsikl. Soedin.* **1993**, 4, 468–475.
- [76] a) M. A. Hiskey, N. Goldman, J. R. Stine, *J. Energ. Mater.* **1998**, 16, 119–127; b) M. K. Hudson, A. M. Wright, C. Luchini, P. C. Wynne, S. Rooke, *J. Pyrotech.* **2004**, 19, 37–42.
- [77] B. C. Tappan, A. N. Ali, S. F. Son, T. B. Brill, *Propellants Explos. Pyrotech.* **2006**, 31, 163–168.
- [78] J. Thiele, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1892**, 270, 1–63.
- [79] R. Stollé, E. Schick, F. Henke-Stark, L. Krauss, *Ber. Dtsch. Chem. Ges. B* **1929**, 62, 1118–1126.
- [80] V. Ernst, T. M. Klapötke, J. Stierstorfer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, 633, 879–887.
- [81] H. J. Marcus, A. Remanick, *J. Org. Chem.* **1963**, 28, 2372–2375.
- [82] a) D. E. Chavez, M. A. Hiskey, *J. Pyrotech.* **1998**, 7, 11–14; b) D. E. Chavez, M. A. Hiskey, *J. Heterocycl. Chem.* **1998**, 35, 1329–1332.
- [83] a) M. A. Hiskey, D. E. Chavez, WO98/54113, **1998**; b) M. D. Coburn, G. A. Buntain, B. W. Harris, M. A. Hiskey, K. Y. Lee, D. G. Ott, *J. Heterocycl. Chem.* **1991**, 28, 2049–2050.
- [84] J. C. Oxley, J. L. Smith, H. Chen, *Thermochim. Acta* **2002**, 384, 91–99.
- [85] S. F. Son, H. L. Berghout, C. A. Bolme, D. E. Chavez, D. Naud, M. A. Hiskey, *Proc. Combust. Inst.* **2000**, 28, 919–924.
- [86] In Lit. [26] schreiben die Autoren, dass Kupfersalze die DHT-Verbrennungsgeschwindigkeit massiv steigern. Auf eine gemeinsame Verwendung sollte daher möglichst verzichtet werden. Diesen Mischungen fehlt darüber hinaus auch die nötige Stabilität für eine langfristige Lagerung. Ähnlich verhält sich Eisen(III)-oxid in Mischungen mit DHT. Die Autoren raten dringend von einer gemeinsamen Anwendung ab.
- [87] D. E. Chavez, M. A. Hiskey, D. L. Naud, *Propellants Explos. Pyrotech.* **2004**, 29, 209–215.
- [88] M. A. Hiskey, D. E. Chavez, D. Naud, US 6,458,227, **2002**.
- [89] A. N. Ali, S. F. Son, M. A. Hiskey, D. L. Naud, *J. Propul. Power* **2004**, 20, 120–126.
- [90] a) D. E. Chavez, M. A. Hiskey, R. D. Gilardi, *Org. Lett.* **2004**, 6, 2889–2891; b) D. E. Chavez, B. C. Tappan, M. A. Hiskey, S. F. Son, H. Harry, D. Montoya, S. Hagelberg, *Propellants Explos. Pyrotech.* **2005**, 30, 412–417.
- [91] a) D. E. Chavez, M. A. Hiskey, *J. Energ. Mater.* **1999**, 17, 357–377; b) M. D. Coburn, M. A. Hiskey, K. Y. Lee, D. G. Ott, M. M. Stinecipher, *J. Heterocycl. Chem.* **1993**, 30, 1593–1595.
- [92] a) D. E. Chavez, M. A. Hiskey, R. D. Gilardi, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 1861–1863; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 1791–1793; b) M. A. Hiskey, D. E. Chavez, D. Naud, US 6,342,589, **2002**; c) J. Kerth, S. Löbbecke, *Propellants Explos. Pyrotech.* **2002**, 27, 111–118; d) C. F. Wilcox, Y. X. Zhang, S. H. Bauer, *J. Energ. Mater.* **2002**, 20, 71–92; e) S. Löbbecke, H. Schuppler, W. Schweikert, *J. Therm. Anal. Calorim.* **2003**, 72, 453–463.
- [93] H. Gao, R. Wang, B. Twamley, M. A. Hiskey, J. M. Shreeve, *Chem. Commun.* **2006**, 38, 4007–4009.
- [94] a) W. M. Koppes, M. E. Sitzmann, US 7,220,328, **2007**; b) W. Koppes, Insensitive Munition & Energetic Materials Technology Symposium, Bristol, Großbritannien, **2006**; c) W. Koppes, M. Sitzmann, US 6,846,926, **2005**; d) W. M. Koppes, M. E. Sitzmann, R. D. Gilardi, *Proc. Int. Pyrotech. Semin.* **2002**, 29, 711–714.
- [95] a) M. Göbel, T. M. Klapötke, *Chem. Commun.* **2007**, 30, 3180–3182; b) G. Steinhäuser, M.-J. Crawford, C. Darwich, T. M. Klapötke, C. Miró Sabaté, J. M. Welch, *Acta Crystallogr. Sect. E* **2007**, 63, 3100–3101.
- [96] M. A. Hiskey, D. L. Naud, US 2002/0148540, **2002**.
- [97] a) M. D. Judge, P. Lessard, *Propellants Explos. Pyrotech.* **2007**, 32, 175–181; b) M. D. Judge, C. M. Badeen, D. E. G. Jones, *Propellants Explos. Pyrotech.* **2007**, 32, 227–234.
- [98] a) M. Göbel, T. M. Klapötke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, 633, 1006–1017; b) Y. Huang, H. Gao, B. Twamley, J. M. Shreeve, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 2025–2030; c) P. S. Dendage, D. B. Sarwade, S. N. Asthana, H. Singh, *J. Energ. Mater.* **2001**, 19, 41–78; d) J. Louwers, *J. Pyrotech.* **1997**, 6, 36–42; e) M. Göbel, T. M. Klapötke, P. Mayer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, 632, 1043–1050; f) W. H. M. Welland, S. Ciandaneli, A. E. D. M. van der Heijden, W. Leeming, N. Klundert, *European Space Agency—Special Publication* **2006**, SP-635; g) L. Courtheoux, D. Amariei, S. Rossignol, C. Kappenstein, *Appl. Catal. B* **2006**, 62, 217–225.
- [99] H. F. R. Schöyer, W. H. M. Welland-Veltmans, J. Louwers, P. A. O. G. Korting, A. E. D. M. van der Heijden, H. L. J. Keizers, R. P. van den Berg, *J. Propul. Power* **2002**, 18, 131–137.
- [100] K. Anflo, T. A. Grönland, G. Bergman, M. Johansson, R. Nedar, *AIAA-2002-3847*, **2002**, 1–9.
- [101] a) R. Gilardi, J. Flippen-Anderson, C. George, R. J. Butcher, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 9411–9416; b) B. Berger, H. Bircher, M. Studer, M. Wälchli, *Propellants Explos. Pyrotech.* **2005**, 30, 184–190.
- [102] a) J. R. Dawe, M. D. Cliff, *Proc. Int. Pyrotech. Semin.* **1998**, 24, 789–810; b) B. P. Berger, J. Mathieu, P. Folly, *Propellants Explos. Pyrotech.* **2006**, 31, 269–277.