

Ionische Flüssigkeiten als hypergole Treibstoffe

Yanqiang Zhang, Haixiang Gao, Young-Hyuk Joo und Jean'ne M. Shreeve*

Dicyanamid · Energetische Materialien · Hypergole ·

Nitrocyanamid · Zweikomponententreibstoffe

Noch immer werden in Treibstoffsystmen Hydrazin und dessen Derivate als Brennstoffe eingesetzt, obwohl es sich dabei um karzinogene und toxische Substanzen handelt, die recht hohe Dampfdrücke haben und kostenintensive Sicherheitsvorkehrungen erfordern. Erst 2008 wurde entdeckt, dass sich ionische Flüssigkeiten mit Dicyanamid-Anionen beim Kontakt mit Oxidationsmitteln spontan entzünden können (Hypergolie). Solche Flüssigkeiten sind wenig flüchtig sowie thermisch und chemisch recht stabil und verfügen oft über große Flüssigkeitsbereiche, was die Anwendung in Zweikomponententreibstoffen unter vielfältigen Bedingungen ermöglichen könnte. Eine neue Familie von in Wasser synthetisierbaren Dicyanoboraten wird präsentiert, die nahezu alle Anforderungen an leistungsstarke Treibstoffe erfüllt.

1. Einleitung

Die wahrscheinlich interessanteste Entwicklung des 21. Jahrhunderts auf dem Gebiet der ionischen Flüssigkeiten war die Entdeckung durch Mitarbeiter der US-amerikanischen Edwards Air Force Base dass bestimmte ionische Flüssigkeiten spontan hypergole Reaktionen eingehen, sobald sie mit geeigneten Oxidationsmitteln in Kontakt kommen.^[1,2] Gemessen an der Zahl der Publikationen hat das Interesse an ionischen Flüssigkeiten (Salzen mit Schmelzpunkten $\leq 100^{\circ}\text{C}$), die durch die Einführung geeigneter Anionen in hydrolysebeständiger Form erhalten werden können, seit dem Jahr 2000 drastisch zugenommen. Im Allgemeinen handelt es sich bei diesen Flüssigkeiten um nichtflüchtige und nichtentflammbar, thermisch und chemisch stabile Substanzen mit einer relativ hohen Ionenleitfähigkeit. Ein sehr großer Anteil ihrer Anwendungen ist auf ihre Rolle als Lö-

sungsmittel zurückzuführen, und ein deutlich kleinerer Teil ist eine Folge ihrer chemischen Reaktivität.^[3–5]

Bei der Hypergolie handelt es sich keineswegs um ein neues Konzept, da über entsprechende Reaktionen berichtet wurde, in denen zahlreiche Flüssig-flüssig-, Flüssig-fest-, und Fest-

fest-Kombinationen verwendet wurden und werden. Der Begriff hypergol wurde während des Zweiten Weltkriegs eingeführt, um das Phänomen der spontanen Entzündung zu beschreiben, das heißt, die spontane Reaktion einer Chemikalie (eines Treibstoffs) beim Kontakt mit einer anderen (einem Oxidationsmittel). Prinzipiell würde dies konkrete Anwendungen (zum Beispiel als Treibstoff für Raumfahrzeuge) deutlich vereinfachen, da alle Zündsysteme und -elemente verworfen werden könnten und stattdessen die Chemie deren Aufgaben übernimmt.^[6] Für diese Reaktionen ist ein schnellstmöglicher Ablauf wünschenswert (geringer Zündverzug), um eine Anreicherung von Brennstoff und Oxidationsmittel auszuschließen, die sich dann explosionsartig entzünden könnten. Früher galten 50 Millisekunden als maximal akzeptierbarer Zündverzug, zurzeit geht der Zielwert in Abhängigkeit von der Anwendung hinunter bis auf wenige Millisekunden.

Die Suche nach zufriedenstellenden Brennstoffen und Oxidationsmitteln verlief enttäuschend, und auf beiden Seiten des Atlantiks wurden viele falsche Ansätze verfolgt. Dabei wurden toxische Treibstoffe eingeführt, einschließlich Gemischen aus Hydrazinhydrat, Methanol und Wasser sowie weiteren bestehend aus Triethylamin, Anilin, Toluidin, Xylydin und N-Methylanilin.^[6] Zahlreiche Oxidationsmittel wurden getestet, einschließlich flüssigem Sauerstoff, inhibierter roter rauchender Salpetersäure (IRFNA – ein Gemisch aus ca. 83% HNO₃, 14% N₂O₄, ca. 2% H₂O und 0.6% HF), weißer rauchender Salpetersäure (WFNA, ca. 100% HNO₃), N₂O₄ und Wasserstoffperoxid. Im Laufe der vergangenen 70–

[*] Dr. Y. Zhang, Prof. Dr. J. M. Shreeve

Department of Chemistry, University of Idaho
Moscow, ID 83844-2343 (USA)
Fax: (+1) 208-885-9146
E-Mail: jshreeve@uidaho.edu

Prof. Dr. H. Gao
Department of Applied Chemistry
China Agricultural University, Beijing, 100083 (China)

Dr. Y.-H. Joo
Department of Explosives & Pyrotechnics
Hanwha Corporation R&D Center 2-1
Wojsam-Dong, Yuseong-Gu, Daejeon, 305-156 (Korea)

Tabelle 1: Beispiele für Brennstoffe und Oxidationsmittel sowie deren mögliche Anwendungen in hypergolen Reaktionen.

Brennstoff(e)	Oxidationsmittel	Anwendung	Lit.
Tertiäre Aminazide	(a) rote rauchende Salpetersäure; N_2O_4 , H_2O_2 , $\text{NH}_3\text{OH}^+\text{NO}_3^-$, flüss. O_2 siehe (a)	Zweikomponenten- treibstoff	[11, 13–15, 25]
Cyclische Aminazide		Zweikomponenten- treibstoff	[19]
Gemisch aus <i>N,N,N',N'</i> -Tetramethylethylendiamin und DMAZ		Zweikomponenten- treibstoff	[20]
<i>N,N,N',N'</i> -Tetramethylethylendiamin	90% Salpetersäure	Zweikomponenten- treibstoff	[29]
Hydroxylammoniumnitrat; Hydroxylammoniumnitrat-Triethanolammoniumnitrat-Wasser	H_2O_2	Zweikomponenten- treibstoff	[12]
DMAZ oder cyclische Methylenazide	H_2O_2 /Metallkatalysator	Zweikomponenten- treibstoff	[30]
Alkalimetallhydride	Interhalogen-Alkalimetallfluorid-Komplexe, CsClF_4	(b) Wärme-, Licht- oder Gasquellen	[31]
Alkalimetallhydride, BeH_2 , Methylborane	Nitrosyl- und Nitroniumverbindungen, NO_2ClO_4 , Metallperchlorate	siehe (b)	
Ionische Flüssigkeiten	N_2O_4 , weiße rauchende Salpetersäure	Zweikomponenten- treibstoff	[4, 5, 32–36]

80 Jahre haben die Synthesen dieser Systeme und ihre Toxizität weltweit große Aufmerksamkeit erregt.^[7–27]

Es gibt mehrere Übersichtsartikel zu hypergolen Systemen, die hauptsächlich Hydrazin und Hydrazinderivate als Brennstoffe sowie Stickstoffoxide als Oxidationsmittel nutzen; das Ziel ist dabei zumeist der Einsatz als Treibstoff.^[7–10] Tabelle 1 illustriert den Umfang an Brennstoffen, Oxidationsmitteln und Anwendungen, wobei Systeme mit Hydrazin und Hydrazinderivaten nicht aufgeführt sind.^[11–36]

Die früheren Systeme einschließlich der untersuchten Oxidationsmittel und Brennstoffe selbst benötigen deutliche

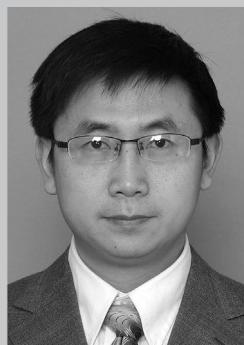
Verbesserungen und sind in mehrfacher Hinsicht unzureichend. Obwohl der Einsatz von Oxidationsmitteln wie Salpetersäure (in ihren verschiedenen Zusammenstellungen), Perchloraten, Interhalogen-Alkalimetallfluorid-Komplexen sowie explosiven Nitroverbindungen und Brennstoffen wie Alkalimetallhydriden, Hydrazin, Aminen, ionischen Flüssigkeiten und weiteren bereits publiziert und patentiert worden ist, besteht großer Bedarf an alternativen Oxidationsmitteln und Brennstoffen, die gleichzeitig eine geringe Toxizität, eine hohe Dichte, eine lange Lagerfähigkeit und eine hervorragende Leistung aufweisen. Obwohl umweltbedingte und ge-



Yanqiang Zhang erhielt seinen ersten Abschluss von der Dalian University of Technology und arbeitete anschließend fünf Jahre in der Polymerindustrie. Im Jahr 2008 promovierte er unter der Anleitung von Professor Suojiang Zhang am Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Science, auf dem Gebiet der ionischen Flüssigkeiten. Darauf folgend arbeitete er als Postdoktorand im Arbeitskreis von Professor Jeanne M. Shreeve an der University of Idaho, USA. Seine Forschungsinteressen liegen auf den Gebieten funktionale ionische Flüssigkeiten und energetische Materialien.



Young-Hyuk Joo wurde 1974 in Incheon, Korea, geboren. Er erhielt 2003 seinen Abschluss in Chemie von der Technischen Universität Chemnitz (Deutschland) und promovierte im Jahr 2007 in organischer Chemie. Anschließend arbeitete er als Postdoktorand für Professor Jeanne M. Shreeve an der University of Idaho. Im Jahr 2011 trat er dem Hanwha Co. R&D Center (Korea) als Senior Researcher auf dem Gebiet der Sprengstoffe und der Pyrotechnik bei. Seine Forschungsinteressen umfassen die Azid- und Nitrochemie sowie Materialien mit hoher Energiedichte.



Haixiang Gao erhielt 1996 einen Abschluss in Chemie von der Lanzhou University und promovierte 2002 unter der Anleitung von Professor Hanqing Wang. Er arbeitete als Postdoktorand am Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences (2002–2004) für Professor Buxing Han und an der University of Idaho für Professor Jeanne M. Shreeve. Im Jahr 2007 wechselte er an die China Agricultural University, wo er 2011 Full Professor wurde. Seine Forschungsinteressen umfassen theoretische Rechnungen, den Entwurf und die Synthese ionischer Flüssigkeiten und deren Anwendung in energetischen Materialien und der „grünen“ Chemie.



Jeanne M. Shreeve erhielt einen B.A. in Chemie von der University of Montana und einen M.S. in analytischer Chemie von der University of Minnesota. Sie promovierte in anorganischer Chemie an der University of Washington, Seattle. Seit 1961 ist sie an der University of Idaho beschäftigt. Im Jahr 2011 wurde sie zum Distinguished Professor ernannt. Ihre Forschungsinteressen umfassen Entwurf, Synthese, Charakterisierung und Reaktionen energetischer Materialien und außerdem Fluorverbindungen.

sundheitliche Bedenken sowohl im Zusammenhang mit Treibstoffen für Kriegseinsätze als auch für Friedenszeiten immer wichtiger geworden sind, sind Hydrazin und dessen Methylderivate nach wie vor die Treibstoffe der Wahl. Diese Verbindungen wirken kanzerogen, und die meisten Schwierigkeiten im Zusammenhang mit der Handhabung sind auf ihre Flüchtigkeit zurückzuführen.

Verbindungen mit einem großen Flüssigkeitsbereich und einem niedrigen Schmelzpunkt (ca. -54°C (Hydrazin/Wasser)) sind deshalb in hohem Maße wünschenswert, da die Umgebungstemperaturen, bei der sie als Treibstoffe eingesetzt werden, von sehr kalt bis extrem heiß variieren können. Zusätzlich sind eine niedrige Viskosität, um eine einfache Beweglichkeit des Brennstoffs zu gewährleisten, und eine lange Lagerfähigkeit erforderlich.

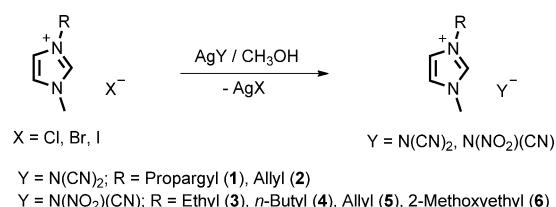
2. Ionische Flüssigkeiten als Brennstoffe

Auf energetischen Materialien basierende ionische Flüssigkeiten bieten durch die einfache Kombinierbarkeit verschiedener Ionen für einen speziellen Zweck einen leistungsstarken Ansatz zur Entwicklung hypergoler Brennstoffe. Darüber hinaus können deren Eigenschaften durch eine Modifizierung der kationischen und/oder anionischen Komponenten ohne weiteres variiert und angepasst werden. Ionische Flüssigkeiten scheinen gut dafür geeignet zu sein, den mit Hydrazinen nur schwer erfüllbaren Anforderungen gerecht zu werden (niedriger Dampfdruck, geringe Toxizität und Belastung für die Umwelt, großer Flüssigkeitsbereich). Dies wurde von Arbeitsgruppen der Edwards Air Force Base^[1,2] vorgeschlagen, vorgestellt sowie veröffentlicht und außerdem von uns präsentiert und publiziert.^[32–36]

1-Propargyl-3-methylimidazolium-dicyanamid und 1-Methyl-4-amino-1,2,4-triazolium-dicyanamid sind Beispiele für hypergole ionische Flüssigkeiten in weißer rauchender Salpetersäure (100 % Salpetersäure; WFNA) mit einem Zündverzug (ignition delay, ID) von 15 bzw. 31 Millisekunden.^[1,2] Die Standardmethode zur Bestimmung des Zündverzugs ist die Messung der Zeitspanne zwischen dem Kontakt des flüssigen Salzes mit dem Oxidationsmittel und der ersten sichtbaren Zündung mithilfe einer Hochgeschwindigkeitskamera (Abbildung 1). Nach der Zündung setzt sich die selbsterhaltende Verbrennung der hypergolen Materialien

fort. Normalerweise können ionische Flüssigkeiten, die bei 25°C als Feststoff vorliegen, nur unter großen Schwierigkeiten reproduzierbar mit dieser Methode vermessen werden. Außerdem können sie nicht ohne Probleme als flüssige Treibstoffe eingesetzt werden.

Anfängliche Überlegungen legten den Einsatz imidazoliumhaltiger ionischer Flüssigkeiten nahe, was auf ihrer höheren Stabilität im Vergleich zu den analogen Triazolium- oder Tetrazoliumsalzen basierte. Ungesättigte Seitenketten wie Propargyl- oder Allylketten wurden unter der Annahme eingeführt, dass sie eine hypergole Zündung initiieren oder begünstigen würden. In dieser ersten Arbeit wurde ausnahmslos Dicyanamid (DCA^-) ausgewählt, da es sich bei diesem um ein energiereiches Anion handelt und weil die meisten dicyanamidhaltigen ionischen Flüssigkeiten zu den am wenigsten viskosen aller bekannten flüssigen Salzen gehören. Diese hypergolen ionischen Flüssigkeiten (**1**, **2**) werden in Schema 1 aufgeführt. Thermische und physikalische



Schema 1. Synthese von hypergolen ionischen Flüssigkeiten aus Azolium-Kationen und Nitrocyanamid- oder Dicyanamid-Anionen.

Daten von **1**, **2**, **7–10** sind in Tabelle 2 wiedergegeben.^[1,2] Die Verbindungen **3–6** mit dem Nitrocyanamid-Anion (NCA^-) weisen ebenfalls hypergole Eigenschaften auf (Schema 1, Tabelle 2^[34]). Die Viskositäten dieser Flüssigkeiten liegen im Bereich von 23–57 cP. Die Verbindungen **1–10** sind in WFNA hypergol mit einem Zündverzug von 15 bis 81 ms. Da der Einfluss der ungesättigten Substituenten an den Azolringen nur gering war, wurde angenommen, dass das Dicyanamid-Anion entscheidend für das Auftreten hypergoler Eigenschaften war. Allerdings zeigten auch die Nitrocyanamidsalze **3–6** nur unwesentlich längere Zündverzüge als ihre DCA-Analoga. Eine wichtige Eigenschaft des flüssigen Brennstoffs ist die Dichte, da es sich bei der Impulsdichte – einem Maß für die Brennstoffleistung – um das Produkt der Dichte und des

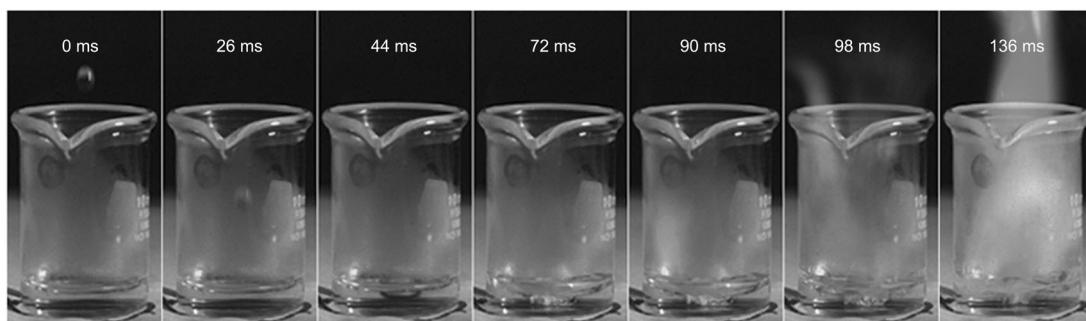


Abbildung 1. Der Ablauf des Zündverzugs: Eine mit einer Hochgeschwindigkeitskamera aufgenommene Serie von Fotos zeigt, was passiert, wenn ein Tröpfchen einer ionischen Flüssigkeit in flüssige WFNA fällt.

Tabelle 2: Eigenschaften von hypergolen Salzen aus Azolium-Kationen und Nitro-cyanamid- oder Dicyanamid-Anionen.

	$T_g(T_m)$ ^[a] [°C]	T_d ^[b] [°C]	d ^[c] [g cm ⁻³]	η ^[d] [cP]	ID ^[e] [ms]	$\Delta H_f^{\text{[f]}}$ [kJ g ⁻¹]	I_{sp} ^[g] [s]
1 ^[h]	−61(17)	144		110	43		
2 ^[h]	−85	207		42	15		
3 ^[i]	(−73)	253	1.18	23	78	0.80	192
4 ^[i]	(−90)	256	1.13	57	81	0.57	186
5 ^[i]	(−91)	220	1.11	44	46	1.31	197
6 ^[i]	(−82)	266	1.21	54	65	0.19	187
7 ^[h,j]	−66	143		92	31		
8 ^[h,i,k]	−6(−90)	240	1.06	33	47	1.30	165
				(20°C)			
9 ^[h,l]						44	
10 ^[h,m]						37	

[a] Glasübergang (Schmelzpunkt), DDK, 10°C min⁻¹. [b] Zersetzungsbeginn, DDK, 10°C min⁻¹. [c] Dichte, 25 °C. [d] Viskosität, 25 °C. [e] Zündverzug (WFNA). [f] Bildungsenthalpie. [g] Spezifischer Impuls, isobar berechnet bei 68 atm (Cheetah 5). [h] Lit [1, 2]. [i] Lit. [34]. [j] 1-Methyl-4-amino-1,2,4-triazolium. [k] 1-Butyl-3-methylimidazolium. [l] 1-Butyl-1-methylpyrrolidinium. [m] n-Butyl-3-methylpyridinium.

spezifischen Impulses handelt (I_{sp} , Maß für den Energiegehalt). Ein wünschenswerter Wert für I_{sp} ist größer als 300 s; die Werte für **3–6** liegen um 200 s, und die Dichten all dieser Salze übersteigen kaum 1 g cm⁻³, was zu geringen Werten für den volumenspezifischen Impuls führt.

3. Kationen mit drei benachbarten Stickstoffatomen

Die Entwicklung neuer ionischer Flüssigkeiten für die Anwendung als Brennstoffe und Treibstoffe in der Raumfahrt ist von großem Interesse.^[37–42] Auf der Grundlage von Berechnungen^[43] fanden wir heraus, dass die Bildungswärme eines der wichtigsten Charakteristika für hypergole Salze ist und in direktem Zusammenhang mit der Zahl der Stickstoff-Stickstoff-Bindungen in der ionischen Spezies steht. Daher begannen wir mit der Suche nach neuen Ionen mit einer höheren Konzentration an Stickstoff-Stickstoff-Bindungen. Im Zuge dieser Untersuchungen synthetisierten wir Salze mit dem 2,2-Dimethyltriazanium-Kation (Schema 2)^[32] mithilfe von Chloraminierungen. Diese Salze repräsentierten die ersten stabilen Alkylverbindungen mit einer Kette aus mehr als zwei benachbarten, durch Einfachbindungen verknüpften Stickstoffatomen. Bisher wurden einige Salze (Halogenide, Nitrat, Perchlorat, Methansulfonat) von 2,2-Dimethyltriazanium beschrieben,^[32] aber ansonsten wurde dieses Kation

vernachlässigt. Die Verbindungen **11–14** sind an der Luft und in neutralen wässrigen Lösungen stabil, können aus siedendem Aceton, Ethanol oder Acetonitril umkristallisiert werden und sind hypergol. Ihre Eigenschaften sind in Tabelle 3 aufgeführt.

Als Ergänzung zu dem früheren Bericht über hypergole ionische Flüssigkeiten, in dem behauptet wurde, dass das Anion der alles bestimmende Faktor ist,^[1,2] wurden nun hypergole 2,2-Dimethyltriazanium(DMA)-Salze mit verschiedenen Anionen synthetisiert und untersucht.^[32] In Tabelle 3 werden ihre äußerst ermutigenden Eigenschaften gezeigt; es ist ziemlich überraschend, dass sowohl das Chlorid- (**11**) als auch das Nitratsalz (**14**) potenzielle hypergole Materialien darstellen. Auf der Grundlage von nur vier Salzen (**11–14**) erscheint es allerdings wenig sinnvoll, Vorhersagen zu treffen. Verbindung **14**, mit einem Schmelzpunkt von 99 °C gerade noch eine ionische Flüssigkeit, ist bis 146 °C thermisch stabil und mit 1.47 g cm⁻³ die Substanz

Tabelle 3: Hypergole ionische Flüssigkeiten mit dem 2,2-Dimethyltriazanium-Kation.^[32]

	T_m ^[a] [°C]	T_d ^[b] [°C]	d ^[c] [g cm ⁻³]	ID ^[d] [ms]	$\Delta H_f^{\text{[e]}}$ [kJ g ⁻¹]	I_{sp} ^[f] [s]
11	–	–	1.47	26	−0.45	–
			N_2O_4			
12	11	134	1.15	22	2.56	201
13	−0.2	146	1.26	16	1.41	226
14	99	146	1.47	4	−0.69	228

[a] Schmelzpunkt, DDK, 10°C min⁻¹. [b] Zersetzungsbeginn, DDK, 10°C min⁻¹. [c] Dichte, 25 °C. [d] Zündverzug (WFNA). [e] Bildungsenthalpie. [f] Spezifischer Impuls, isobar berechnet bei 68 atm (Cheetah 4.0).

mit der größten Dichte der 14 diskutierten Salze (zusammen mit **11**). Der Zündverzug von **14** beträgt 4 ms, und die Verbindung ist nur wenig stoßempfindlich. Ein Nachteil ist, dass es sich um einen Feststoff handelt, in Raketen oder bei anderen Anwendungen könnte dies aber durch Auflösen in zum Beispiel einem tertiären Amin kompensiert werden.

Es gibt eine undurchschaubare Menge an Informationen über hypergole Systeme, nicht jedoch über hypergole ionische Flüssigkeiten. Die Frage ist, wie all diese Ergebnisse für den Fortschritt genutzt werden können. Ionische Flüssigkeiten könnten selektiv aus bekannten hypergolen molekularen Substanzen entwickelt werden, welche die beiden nachrangigen Eigenschaften – niedrige Viskosität und niedriger Schmelzpunkt – sowie die wichtigere geringe Toxizität entweder aufweisen oder nicht aufweisen. Neue Kationen und/oder Anionen könnten auf den gewonnenen Erkenntnissen basieren, während gleichzeitig nach Hinweisen auf eine Systematisierung gesucht wird, die zukünftige Synthesevorhaben leiten könnte. Wichtige Verallgemeinerungen (von denen viele empirisch sind) sind in Tabelle 4 aufgeführt.

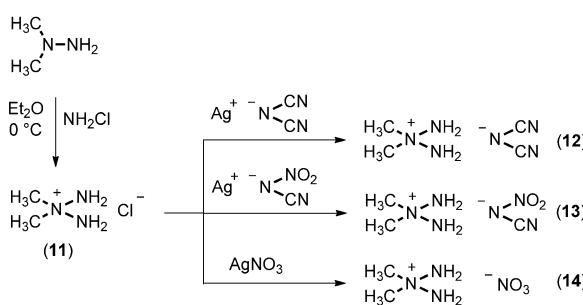
**Schema 2:** Synthese von 2,2-Dimethyltriazanium-Salzen.

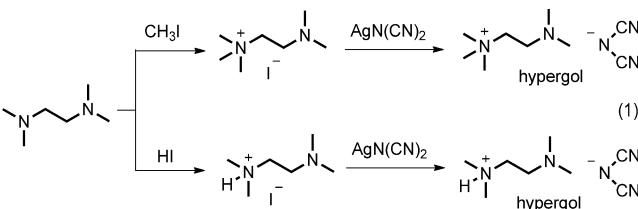
Tabelle 4: Eigenschaften hypergoler ionischer Flüssigkeiten und deren Auswirkungen.

Eigenschaft	Auswirkung
1. asymmetrisch substituiertes Kation	niedrigerer Schmelzpunkt
2. weniger als sieben Kohlenstoffatome	fördert die Hypergolie
3. ungesättigte Seitenketten, zum Beispiel acetylenische	erhöhen die Neigung zur Hypergolie
4. sekundäre oder tertiäre Amine	Alternative zu Monomethylhydrazin und unsymmetrischem Dimethylhydrazin
5. höhere positive Bildungswärme	höherer spezifischer Impuls
6. Sauerstoffbilanz im Brennstoff	unwichtig – wird vom Oxidationsmittel bereitgestellt
7. hoher spezifischer Impuls und hohe Dichte	verbessert die Impulsdichte (Maß für die Brennstoffleistung)
8. Fehlen von N-N-Einfachbindungen	reduziert die Toxizität, senkt aber die Enthalpie
9. geringe Viskosität	verbessert die Strömungseigenschaften und das Mischen mit Oxidationsmitteln
10. Additive	erhöhen die Dichte/vermindern die Viskosität
11. Anionen	können die Viskosität steuern

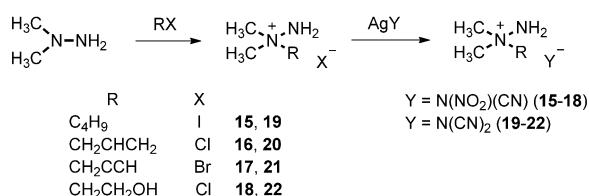
4. Führen hypergole Moleküle zu hypergolen ionischen Flüssigkeiten?

Kürzlich wurden in einer Patentanmeldung mehrere hypergole Flüssigkeiten in Zweikomponenten-Antriebssystemen als Ersatz für Brennstoffe ausgewiesen, die das toxische Monomethylhydrazin enthalten.^[19] Sie werden in Treibstoffgemischen eingesetzt, in denen ein oder mehrere Aminazide mit einem oder mehreren tertiären Diamin, Triamin oder Tetramin gemischt werden. Für gewöhnlich zeigten diese hypergole Treibstoffgemische bei der Kombination mit einem Oxidationsmittel einen geringeren Zündverzug. Dies ist eine starke Leistung, denn durch dieses Verfahren kann die Viskosität von Salzen (ionischen Flüssigkeiten), die manchmal ein großes Problem darstellt, gesenkt werden, was gleichzeitig zu einem geringeren Zündverzug führt. Tetramethyldiamin ist zum Beispiel mit 14 ms hypergol und erwies sich als sinnvolles Verdünnungsmittel zur Verkürzung des Zündverzugs anderer energetischer Spezies. Betrachtet man die Sammlung an Verbindungen, die in dem zitierten Patent vorgeschlagen werden,^[19] so erkennt man, dass es sich zumeist um tertiäre Stickstoffverbindungen handelt, und dass azidhaltige Spezies nützlich zu sein scheinen. Eine wichtige Frage ist, ob hypergole Moleküle zu hypergolen ionischen Flüssigkeiten führen. Interessanterweise konnten wir zeigen, dass Salze aus Diethylendiammonium-Kationen mit Alkylsubstituenten, und passenden Anionen, tatsächlich hypergol sind, obwohl Ethyldiamin oder Salze mit dem Ethyldiamin-Kation nicht hypergol sind [siehe z. B. Gleichung (1)].

Basierend auf dem Wissen, dass das unsymmetrische Dimethylhydrazin hypergol ist, konnten wir jetzt zeigen, dass unsymmetrische Dimethylhydrazinium-Salze mit verschiedenen Anionen ebenfalls hypergol sind.^[33] Die Vorteile bei



der Verwendung von Salzen im Vergleich zu molekularen Hydrazinen liegen in ihren niedrigen Dampfdrücken, ihren hohen thermischen und chemischen Stabilitäten und ihren beeinflussbaren physikochemischen Charakteristika. Wie in Schema 3 gezeigt, wurden ionische Flüssigkeiten auf *N,N*-Dimethylhydrazinium-Basis durch Quaternisierung von *N,N*-



Schema 3: Synthese von *N,N*-Dimethylhydrazinium-Salzen.

Dimethylhydrazin mit Alkylhalogeniden gefolgt von einer Metathese mit Silbernitrocyanamid oder Silberdicyanamid erhalten, was einen direkten Vergleich dieser beiden Salz-Reihen ermöglichte. Die Flüssigkeiten haben Dichten im Bereich von 1.01 bis 1.26 g cm⁻³ und Viskositäten zwischen 79 und 270 cP (Tabelle 5). Nitrocyanamidsalze (15–18) weisen höhere Dichten und Viskositäten auf als die entsprechenden Dicyanamide (19–22), was auf die Gegenwart von Nitrogruppen mit einer größeren Neigung zur Bildung von Wasserstoffbrücken zurückzuführen ist. All diese *N,N*-Dimethylhydrazinium-Salze sind mit WFNA hypergol. Zusätzlich haben innerhalb dieser Reihen die Nitrocyanamide ausnahmslos höhere ID-Werte als die analogen Dicyanamide. Diese Systeme verdeutlichen, dass hypergole Substanzen zu hypergolen ionischen Flüssigkeiten werden können, und dass somit weitere Forschungsarbeiten einen Weg zu verschiedenen neuen Familien von hypergolen ionischen Flüssigkeiten eröffnen können.

Tabelle 5: Eigenschaften von *N,N*-Dimethylhydrazinium-Salzen.^[33]

	$T_d^{[a]}$ [°C]	$d^{[b]}$ [g cm ⁻³]	$\eta^{[c]}$ [cP]	ID ^[d] [ms]	$\Delta H_f^{[e]}$ [kJ g ⁻¹]	$I_{sp}^{[f]}$ [s]
15	286	1.11	120	228	0.46	201
16	208	1.16	85	130	1.68	221
17	189	1.21	270	134	2.18	227
18	269	1.26	186	247	-0.15	206
19	263	1.01	114	46	1.27	180
20	199	1.05	79	24	2.71	204
21	174	1.13	229	30	3.26	210
22	236	1.15	162	40	0.64	186

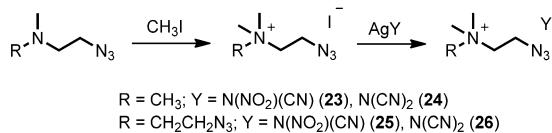
[a] Zersetzungsbeginn, DDK, 10 °C min⁻¹. [b] Dichte, 25 °C. [c] Viskosität, 25 °C. [d] Zündverzug (WFNA). [e] Bildungsenthalpie. [f] Spezifischer Impuls, isobar berechnet bei 68 atm (Cheetah 5.0).

5. Hypergole ionische Flüssigkeiten mit Azidgruppen

Die energiereiche Azidgruppe trägt etwa 280 kJ mol^{-1} zu dem Energiegehalt eines Moleküls bei. Das lineare Azid-Anion (N_3^-) ist die konjugierte Base von Stickstoffwasserstoffsäure und isoelektronisch mit CO_2 und N_2O . Unsere Berechnungen zeigen, dass die Bildungswärme des Azid-Anions in der Gasphase $197.2 \text{ kJ mol}^{-1}$ beträgt und somit höher als die der Dicyanamid- ($-\text{N}(\text{CN})_2$, $113.4 \text{ kJ mol}^{-1}$) und Nitrocyanamid-Anionen ($-\text{N}(\text{CN})(\text{NO}_2)$, $-27.1 \text{ kJ mol}^{-1}$) ist, die beim Design hypergoler ionischer Flüssigkeiten zum Einsatz kamen.^[1,2,32-35] Daher überrascht es nicht, dass azidhaltige Verbindungen manchmal stark endotherm sind und ihr Energiegehalt mit steigender Zahl an Azidliganden wächst.^[35]

Im Laufe unserer Studien synthetisierten wir neue energetische ionische Flüssigkeiten mit Azidgruppen und untersuchten ihre hypergolen Eigenschaften. 2-Azido-*N,N*-dimethylamin (DMAZ)^[44] ist ein flüssiger Brennstoff mit reduziertem Gefahrenpotential, der von der US Army entwickelt wurde.^[13-15] Viele der physikalischen Eigenschaften von DMAZ sind weitgehend vergleichbar mit denjenigen von Monomethylhydrazin (MMH), während MMH aber ein hochgiftiger Brennstoff ist, deuten die zurzeit verfügbaren Daten darauf hin, dass DMAZ deutlich weniger toxisch ist.^[45,46]

DMAZ kann gemäß einer literaturbekannten Methode synthetisiert werden.^[44] Mithilfe einer Metathese des Ammoniumiodids, das durch Methylierung von DMAZ mit Iodmethan hergestellt wurde, mit einem geringen Überschuss an den entsprechenden Silbersalzen (Silbernitrocyanamid und Silberdicyanamid) wurde in hervorragenden Ausbeuten eine Reihe von energetischen Salzen erhalten (Schema 4),



Schema 4. Synthese hypergoler ionischer Flüssigkeiten mit Mono- oder Bis(azidoethyl)ammonium-Kationen.

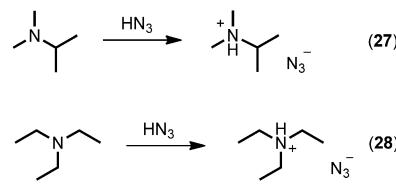
deren physikalische Eigenschaften und Zündverzüge in Tabelle 6 wiedergegeben sind. Die Verbindungen **23** und **24**, die Nitrocyanamid- und Dicyanamidsalze des 2-Azido-*N,N,N*-trimethylammonium-Kations, weisen hervorragende Zündverzüge von 8 und 20 ms in WFNA auf. **23** zeigt dabei einen Zündverzug, der dem von Monomethylhydrazin entspricht. Bis(2-azidoethyl)dimethylammonium-nitrocyanamid (**25**) ist in WFNA ebenfalls hypergol, hat aber einen deutlich längeren ID von 226 ms, und das analoge Dicyanamid (**26**) weist einen ID von 16 ms auf.

Die Umsetzung von Stickstoffwasserstoffsäure (HN_3) mit *N,N*-Dimethylisopropylamin oder Triethylamin ergab die entsprechenden weißen Ammoniumazide (**27**, **28**) als Feststoffe mit Schmelzpunkten von 75 bzw. 80°C in guten Ausbeuten (Schema 5, Tabelle 6). Obwohl beide Verbindungen extrem hygroskopisch sind, konnte ihre Hypergolie in Di-

Tabelle 6: Eigenschaften azidfunktionalisierter ionischer Flüssigkeiten.^[35]

	$T_m^{[a]}$ [°C]	$T_d^{[b]}$ [°C]	$d^{[c]}$ [g cm $^{-3}$]	ID $^{[e]}$ [ms]	$\Delta H_f^{[f]}$ [kJ g $^{-1}$]	$I_{sp}^{[g]}$ [s]
23	28	245	1.24	8	1.9	218
24	9	235	1.15	20	2.4	202
25	–	222	1.32	226	3.2	231
26	–	222	1.21	16	3.8	221
27	75	subl.	0.99	hg ^[h] (N_2O_4)	3.3	249
28	80	subl.	1.01	hg ^[h] (N_2O_4)	3.2	245

[a] Schmelzpunkt, DDK, $10^\circ\text{C min}^{-1}$. [b] Zersetzungsbeginn, DDK, $10^\circ\text{C min}^{-1}$; subl. = sublimiert. [c] Dichte, 25°C . [d] Viskosität, 25°C . [e] Zündverzug (WFNA). [f] Bildungsenthalpie. [g] Spezifischer Impuls, isobar berechnet bei 68 atm (Cheetah 5.0). [h] hypergol.



Schema 5. Hypergole ionische Flüssigkeiten mit Azid-Anionen.

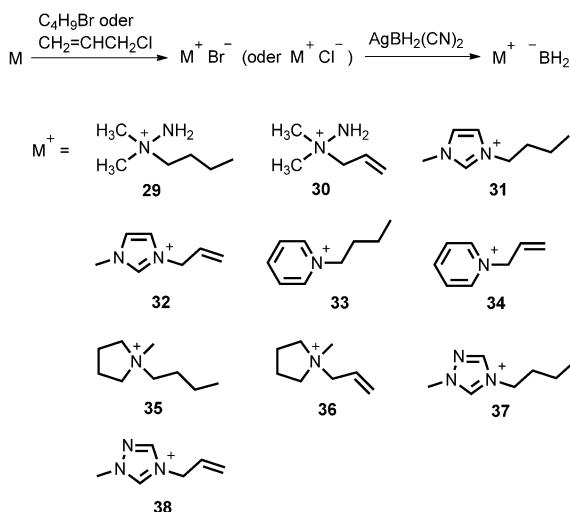
stickstofftetroxid (N_2O_4) nachgewiesen werden. Es handelt sich hierbei um die ersten hypergolen Salze mit einem Azid-Anion.

Eines der nützlichen Merkmale von ionischen Flüssigkeiten ist, dass ihre Zusammensetzung und damit ihre Eigenschaften sehr einfach modifiziert werden können, indem die Kombination aus Kation und Anion variiert wird, bis ein passendes Paar gefunden ist. Bisher wurden in Untersuchungen zur Hypergolie am häufigsten Salze von Dicyanamid-, Azid-, Nitrat-, Chlorid-, Nitrocyanamid- sowie Dinitramid-Anionen verwendet, und es wurden mehrere Vergleiche angestellt, wobei Verallgemeinerungen allerdings nicht möglich zu sein scheinen.^[1,2,32-36] Dies ist teilweise auf die Tatsache zurückzuführen, dass schlicht nicht ausreichend Untersuchungen durchgeführt wurden, und außerdem darauf, dass die Rolle der Kationen noch nicht verstanden wird.

6. Ionische Flüssigkeiten mit dem stark reduzierenden Dicyanoborat-Anion

Vor kurzem wurde ein System beschrieben, in dem das Anion eine stark reduzierende Spezies darstellt. Hierfür würde man erwarten, dass die Wechselwirkung zwischen dem Oxidationsmittel und einem stark reduzierenden Brennstoff, wie dem Dicyanoborat-Anion, zu einem stark verkürzten Zündverzug führt.^[36] Frühere Arbeiten haben gezeigt, dass Natrium- und Kaliumborhydrid mit WFNA hypergol wirken. Unsere Interessen an hypergolen Flüssigkeiten verfolgend, synthetisierten wir daher zwei Imidazoliumsalze, 1-Methyl-3-butylimidazolium-borhydrid und -cyanoborat. Beide Substanzen sind hypergol, allerdings auch hydrolyseempfindlich,

sodass sie unter vollkommen wasserfreien Bedingungen hergestellt und aufbewahrt werden müssen. Diese Eigenschaft schränkt ihre Nützlichkeit deutlich ein. Deswegen wurde das ebenfalls mit WFNA hypergole 1-Methyl-3-butylimidazolium-dicyanoborat (**31**) synthetisiert, was am besten in einem wässrigen Lösungsmittelsystem gelang. Zehn ionische Flüssigkeiten auf Dicyanoboratbasis sind in Schema 6 abgebildet.



Schema 6. Dicyanoborathaltige ionische Flüssigkeiten.

All diese ionischen Flüssigkeiten haben einen weiten Flüssigkeitsbereich von $> -80^\circ\text{C}$ bis $< 200^\circ\text{C}$ und vergleichsweise niedrige Viskositäten von 12.4 bis 39.4 cP (Wasser: ca. 1 cP). Es ist nicht überraschend, dass die Dichten, aus denen sich die Werte für den spezifischen Impuls ergeben, nahe 1 g cm^{-3} liegen (Tabelle 7). Die bemerkenswerteste Eigenschaft dieser Substanzen ist ihr kurzer Zündverzug zwischen 4 und 32 ms. Ein solch schmaler Bereich für die ID-Werte mit einer großen Auswahl an cyclischen und acyclischen Kationen ist auf der Grundlage der zuvor beschriebenen Ergebnisse eher unerwartet. In Tabelle 7 werden diese auf Dicyanoborat basierenden ionischen Flüssigkeiten mit analogen hypergolen Substanzen verglichen, die die gebräuchlichsten Anionen, Nitrocyanamid und Dicyanamid, enthalten. Hierbei stellte sich heraus, dass die Dicyanoborate ähnliche thermische Stabilitäten mit geringfügig niedrigeren Dichten aufweisen und vergleichbare Phasenübergangstemperaturen haben. Die Zündverzüge (die bis auf 4 ms heruntergehen) und die Viskositäten (bis herab zu 12 cP) sind allerdings deutlich geringer als bei hypergolen Substanzen mit ${}^-\text{N}(\text{CN})_2$ und ${}^-\text{N}(\text{CN})(\text{NO}_2)$. Das Verhalten dieser einzigartigen Flüssigkeiten scheint im Wesentlichen unabhängig von den Kationen zu sein. Da die Borhydrid-, Cyanoborat- und Dicyanoboratsalze alle hypergol sind, ist es wahrscheinlich, dass die Hypergolie dieser Salze auf ihrer Bor-Wasserstoff-Bindung beruht. Ionische Flüssigkeiten auf Dicyanoboratbasis scheinen zurzeit die vielversprechendsten Kandidaten als Ersatz für Hydrazine zu sein.

Tabelle 7: Eigenschaften von Dicyanoborat-Salzen und entsprechenden Nitrocyanamid- und Dicyanamid-Analoga.^[36]

	$T_m/T_g^{[a]}$ [°C]	$T_d^{[b]}$ [°C]	$d^{[c]}$ [g cm $^{-3}$]	$\eta^{[d]}$ [cP]	ID ^[e] [ms]
29^[f]	< -80	222	0.91	39.4	6
29 (NCA)^[g,j]	9	286	1.11	119.5	228
29 (DCA)^[h,i]	20	263	1.01	113.9	46
30^[f]	< -80	189	0.93	35.0	4
30 (NCA)^[g,j]		208	1.16	84.9	130
30 (DCA)^[h,i]		199	1.05	78.6	30
31^[f]	< -80	307	0.96	17.3	28
31 (NCA)^[g,j]	-90	256	1.13	57	81
31 (DCA)^[h,k]					47
32^[f]	< -80	266	0.99	12.4	8
32 (NCA)^[g,j]	-91	220	1.11	44	46
32 (DCA)^[h,k]	-85	207		42	43
33^[f]	< -80	252	0.96	19.8	18
34^[f]	< -80	203	1.00	13.5	6
35^[f]	< -80	303	0.92	22.3	26
35 (DCA)^[h,k]					44
36^[f]	< -80	259	0.94	16.6	8
37^[f]	< -80	220	0.99	29.9	32
38^[f]	< -80	217	1.03	21.0	6

[a] Phasenübergangstemperatur, DDK, $10^\circ\text{C min}^{-1}$. [b] Zersetzungstemperatur (Beginn), DDK, $10^\circ\text{C min}^{-1}$. [c] Dichte, 25°C . [d] Viskosität, 25°C . [e] Zündverzug (WFNA). [f] ${}^-\text{BH}_2(\text{CN})_2$, Lit. [36]; [g] (NCA): Nitrocyanamid als Anion mit demselben Kation. [h] (DCA): Dicyanamid als Anion mit demselben Kation. [i] Lit. [33]. [j] Lit. [34]. [k] Lit. [1].

7. Erklärung und Vorhersage hypergoler Eigenschaften von ionischen Flüssigkeiten

Die bis heute erhaltenen Erkenntnisse sind zweifellos interessant, aber weitgehend empirischer Natur. Um noch vor Labortests begründete Vorhersagen darüber treffen zu können, welche ionischen Flüssigkeiten effektiv hypergol sein werden, sind deutlich mehr theoretische und praktische Untersuchungen notwendig. Kurz nachdem die hypergole Zündung von ionischen Flüssigkeiten auf Dicyanamidbasis mit rauchender Salpetersäure nachgewiesen und die Reaktion des Anions mit dem Oxidationsmittel als entscheidender Prozess für die Zündung postuliert wurde,^[1] beobachtete die gleiche Gruppe^[2] anhand von Fourier-Transform-Infrarot-(FTIR)-Untersuchungen die Freisetzung von CO_2 , N_2O und HNCO während der Vorfürzündung, was auf einen komplexen Reaktionsmechanismus hindeutet, der möglicherweise über Dinitrobiuret- oder Nitramid-Intermediate verläuft. Während die zuerst genannte Verbindung in Reaktionen mit Dicyanamid nachgewiesen wurde, konnte sie nicht im Zusammenhang mit weiteren untersuchten Anionen (N_3^- , ${}^-\text{N}(\text{CN})(\text{NO}_2)$, ${}^-\text{N}(\text{NO}_2)_2$) gefunden werden. Die Details der Reaktion zwischen Salpetersäure und dem Dicyanamid-Anion wurden genau erläutert. Dabei zeigte sich, dass die Anfangsreaktivität von Anionen gegenüber WFNA in Abhängigkeit von dem Grad der NO_2 -Substitution deutlich variiert. Silbernitrocyanamid, 1-Methyl-4-amino-1,2,4-triazolium-nitrocyanamid und 1-Allyl-4-amino-1,2,4-triazolium-nitrocyanamid zum Beispiel ergaben in Säure-Tropfversuchen keine Selbstzündung. Kaliumdinitramid reagierte langsam, ohne Zündung, zu N_2O .

Eine zweite FTIR-Untersuchung, diesmal von Litzinger und Iyer,^[47] stimmt im Wesentlichen mit derjenigen von Chambreau et al.^[2] überein, mit der Ausnahme, dass kein positiver Biuret-Test für Dinitrobiuret – eines der Schlüsselintermediate des zuvor postulierten Mechanismus – durchgeführt werden konnte. Die Autoren deuten an, dass in ihrer $\text{NaN}(\text{CN})_2$ -Reaktion mit 34 %iger oder 68 %iger Salpetersäure ein anderes Produkt, zum Beispiel die durch Dimerisierung von Cyansäure gebildete Dicyansäure, zu einem positiven Biuret-Test führen könnte. Vor kurzem wurde ein Aufbau zur Erforschung des Vorzündungsverhaltens hypergoler Materialien entwickelt, der sich als sehr hilfreich bei der detaillierten Aufklärung der Reaktionskinetik in der kondensierten Phase erweisen könnte, die zur Zündung in der Gasphase führt.^[48]

Für eine Verbesserung des Prozesses ist es am wichtigsten, zu ermitteln, welche chemischen Reaktionen zur Zündung führen. Die Aufklärung des Zündmechanismus ist der erste Schritt bei der Entwicklung eines chemischen kinetischen Modells, das eine Vorhersage über die Leistung des Brennstoffs ermöglichen würde. Das chemische Modell ermöglicht die Verwendung von Modellrechnungen zur Bestimmung der eigentlichen Motorleistung und zur Optimierung des Designs der Antriebssysteme, in denen der Brennstoff eingesetzt werden könnte. Darüber hinaus würde das Verständnis der zur Zündung führenden Hauptreaktionen einen Einblick in Wege bieten, die zur Modifizierung des Brennstoffs und/oder des Oxidationsmittels im Hinblick auf eine Verbesserung der Leistung führen könnten.

Um die Reaktivität von potenziell hypergolen Treibstoffen aufzuklären, wurde eine direkte dynamische quantenmechanische/molekularmechanische Molekulardynamik-Hybridmethode zur Untersuchung der Streuung von Ar und O an ionischen Flüssigkeiten bei hyperthermalen Energien entwickelt.^[25] Dies ermöglichte die erste qualitative Charakterisierung der chemischen Reaktivität an der Oberfläche einer ionischen Flüssigkeit. Hierbei zeigte sich, dass 1-Ethyl-3-methylimidazolium-nitrat als ionische Modellflüssigkeit an der Oberfläche eine erhöhte Dichte aufweist, wobei die größten unpolaren (Ethyl-)Gruppen aus der Ebene herausragen. Viele Stoßereignisse könnten durch diese Eigenschaften bestimmt werden.

8. Zusammenfassung und Ausblick

Die Anwendung der neuen hypergolen Systeme in der Praxis wird ein genaues Verständnis der bei der Zündung erhaltenen Rückstände sowie deren Einfluss auf weitere Zündungen und die Rakete selbst erfordern. Davon abgesehen werden hier, wie überall in der Wissenschaft, zufällige Entdeckungen – in diesem Fall erfolgreiche Zweikomponententreibstoffe – unabhängig von einem genauen Verständnis ihrer Reaktionskinetik, aber auch weiterhin eine wichtige Rolle spielen werden. Da einer der Vorteile der Verwendung flüssiger nichtflüchtiger Treibstoffe und flüssiger Oxidationsmittel in der Fähigkeit zum An- und Abschalten des Systems liegt, müssen noch viele weitere Informationen gesammelt werden, um Schwierigkeiten in der Handhabung

zu vermeiden. Eine enge Zusammenarbeit zwischen den Erzeugern der hypergolen Flüssigkeiten und Theoretikern ist unbedingt erforderlich, um diese Systeme zu einem profitablen Abschluss zu bringen. Allein für sich wird es keine dieser Gruppen schaffen, hypergole ionischen Flüssigkeiten ihren angemessenen Platz in den Energiesystemen von morgen zu geben.^[49]

9. Liste der Abkürzungen und Symbole

DCA ⁻	Dicyanamid-Anion
DMA ⁺	2,2-Dimethyltriazanium-Kation
DMAZ	2-Azido- <i>N,N</i> -dimethylethylamin
DDK	Dynamische Differenzkalorimetrie
η	Viskosität
ΔH_f	Bildungswärme
ID	Zündverzug
IRFNA	inhibierte rote rauchende Salpetersäure
I_{sp}	spezifischer Impuls
MMH	Monomethylhydrazin
NCA ⁻	Nitrocyanamid-Anion
T_d	Zersetzungstemperatur
T_g	Glasübergangstemperatur
T_m	Schmelztemperatur
WFNA	100 % Salpetersäure

Die Autoren danken dem Office of Naval Research (N00014-10-1-0097) – Dr. Clifford D. Bedford.

Eingegangen am 19. März 2011

Online veröffentlicht am 16. September 2011

Übersetzt von Dr. Farina Schill, Göttingen

- [1] S. Schneider, T. Hawkins, M. Rosander, G. Vaghjiani, S. Chambreau, G. Drake, *Energy Fuels* **2008**, 22, 2871–2872.
- [2] S. D. Chambreau, S. Schneider, M. Rosander, T. Hawkins, C. J. Gallegos, M. F. Pastewitz, G. L. Vaghjiani, *J. Phys. Chem. A* **2008**, 112, 7816–7824.
- [3] *Green Industrial Applications of Ionic Liquids* (Hrsg.: R. D. Rogers, K. R. Seddon, S. Volkov), Springer, New York, **2003**.
- [4] *Ionic Liquids as Green Solvents: Progress and Prospects* (Hrsg.: R. D. Rogers, K. R. Seddon), American Chemical Society, Washington, **2003** (ACS Symposium Series 856).
- [5] *Ionic Liquids IV: Not Just Solvents Any More* (Hrsg.: J. F. Brennecke, R. D. Rogers, K. R. Seddon), American Chemical Society, Washington, **2009** (ACS Symposium Series 975); siehe insbesondere Y. Chiu, R. A. Dressler, Kap. 10, S. 138.
- [6] J. D. Clark, *Ignition! An Informal History of Liquid Rocket Propellants*, Rutgers University Press, New Brunswick, **1972**.
- [7] S. L. Arnold, Chemical Propulsion Information Agency Publication (**1999**), 687 (JANNAF 28th Propellant & Characterization and 17th Safety & Environmental Protection Subcommittee Joint Meeting, Vol. 1, **1999**) 301, zit. Lit.
- [8] S. R. Jain, *J. Sci. Ind. Res.* **2003**, 62, 293–310, zit. Lit.
- [9] S. R. Jain, *J. Indian Inst. Sci.* **1989**, 69, 175–191.
- [10] S. G. Kulkarni, *J. Armament Stud.* **1980**, 16, 23–27.
- [11] „Small-ring cyclic amine azides as components of hypergolic rocket propellants“: M. J. McQuaid, U.S. Patent 6,962,633, 8. November, **2005**.
- [12] „Hypergolic azide fuels with hydrogen peroxide“: R. E. A. Hallit, G. Bauerle, U.S. Patent 6,949,152, 27. September, **2005**.

- [13] „Tertiary amine azides in hypergolic liquid or gel fuels propellant systems“: D. M. Thompson, U.S. Patent 6,013,143, 11. Januar, **2000**.
- [14] „Tertiary amine azides in liquid or gel fuels in gas generator systems“: D. M. Thompson, U.S. Patent 6,210,504, 3. April, **2001**.
- [15] „Amine Azides as Monopropellants“: D. M. Thompson, U. S. Patent 6,299,654, 9. Oktober, **2001**.
- [16] A. R. Katritzky, J. W. Rogers, R. M. Witek, A. V. Vakulenko, P. P. Mohapatra, P. J. Steel, R. Damavarapu, *J. Energ. Mater.* **2007**, 25, 79–109.
- [17] „High performance, low toxicity hypergolic fuel“: D. Sengupta, U.S. Patentanmeldung 2008/0202655, 28. August, **2008**.
- [18] „Hydrazine(s) vs. Nontoxic propellants—where do we stand now?“: E. W. Schmidt, F. J. Wucherer, Proceedings of the 2nd International Conference on Green Propellants for Space Propellants; Cagliari, Sardinien, Italien, 7.–8. Juni 2004 (ESA SP-557, Oktober **2004**).
- [19] „Hypergolic liquid or gel fuel mixtures“: W. H. Stevenson III, L. D. Felton, Z. Slocum-Wang, U.S. Patentanmeldung 2008/0127551A1, 5. Juni, **2008**.
- [20] S. Wang, S. T. Thynell, A. Chowdhury, *Energy Fuels* **2010**, 24, 5320–5330.
- [21] G. Reddy, J. Song, M. S. Mecchi, M. S. Johnson, *Mutat. Res. Genet. Toxicol. Environ. Mutagen.* **2010**, 700, 26–31.
- [22] T. P. Thuy Pham, C.-W. Chjo, Y.-S. Yun, *Water Res.* **2010**, 44, 352–372.
- [23] S. G. Kulkarni, V. S. Bagalkote, *J. Energ. Mater.* **2010**, 28, 173–188.
- [24] S. C. Desai, A. H. Willitsford, G. U. Sumanasekera, M. Yu, W. Q. Tian, C. S. Jayanthi, S. Y. Wu, *J. Appl. Phys.* **2010**, 107, 114509.
- [25] S. Yockel, G. C. Schatz, *J. Phys. Chem. B* **2010**, 114, 14241–14248.
- [26] F. A. Williams, *J. Propul. Power* **2009**, 25, 1354–1356.
- [27] S. G. Kulkarni, V. S. Bagalkote, S. S. Patil, U. P. Kumar, V. A. Kumar, *Propellants Explos. Pyrotech.* **2009**, 34, 520–525.
- [28] B. Mellor, Proceedings of the 2nd International Conference on Green Propellants for Space Propellants; Cagliari, Sardinien, Italien, 7.–8. Juni **2004** (ESA SP-557E, Oktober **2004**).
- [29] R. Eloird, S. Rossignol, D. Duprez, C. Kappenstein, N. Pillet, A. Melchior, *Green Propellant Space Propulsion*, Proceedings of the 1st International Conference on Green Propellants for Space Propulsion **2001**, 148–155.
- [30] „Propulsion Method Using Hypergolic Solids“: B. L. Iwanciw, R. O. MacLaren, U.S. Patent 3,830,057, 20. August, **1974**.
- [31] „Solid Hypergolic Propellant Systems“: B. L. Iwanciw, W. J. Lawrence, U.S. Patent 3,797,238, 19. März, **1974**.
- [32] H. Gao, Y.-H. Joo, B. Twamley, Z. Zhuo, J. M. Shreeve, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 2830–2833; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 2792–2795, zit. Lit.
- [33] Y. Zhang, H. Gao, Y. Guo, Y.-H. Joo, J. M. Shreeve, *Chem. Eur. J.* **2010**, 16, 3114–3120.
- [34] L. He, G.-H. Tao, D. A. Parrish, J. M. Shreeve, *Chem. Eur. J.* **2010**, 16, 5736–5743.
- [35] Y.-H. Joo, H. Gao, Y. Zhang, J. M. Shreeve, *Inorg. Chem.* **2010**, 49, 3282–3288.
- [36] Y. Zhang, J. M. Shreeve, *Angew. Chem.* **2011**, 123, 965–967; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 935–937.
- [37] 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.
- [38] R. P. Singh, H. Gao, D. T. Meshri, J. M. Shreeve in *High Energy High Density Materials*, Band 125 (Hrsg.: T. M. Klapötke), Springer, Heidelberg, **2007**, S. 35–83.
- [39] C. Ye, J. M. Shreeve, *J. Phys. Chem. A* **2007**, 111, 1456–1461.
- [40] G. Steinhauser, T. M. Klapötke, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 3376–3394; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 3330–3347.
- [41] T. M. Klapötke in *High Energy Density Materials*, Band 125 (Hrsg.: T. M. Klapötke), Springer, Berlin, **2007**, S. 85–122.
- [42] K. Karaghiosoff, T. M. Klapötke, P. Mayer, C. M. Sabat, M. A. Penger, J. M. Welch, *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 1007–1019.
- [43] H. Gao, C. Ye, C. M. Piekarski, J. M. Shreeve, *J. Phys. Chem. C* **2007**, 111, 10718–10731.
- [44] G. P. Schiemenz, H. Engelhard, *Chem. Ber.* **1959**, 92, 857–862.
- [45] T. Manzara, *CPIA Publ.* **2000**, 698, 253–259.
- [46] B. Mellor, European Space Agency, **SP-557**, **2004**, 130.
- [47] T. Litzinger, S. Iyer, *Energy Fuels* **2011**, 25, 72–76.
- [48] A. Chowdhury, C. Bapat, S. T. Thynell, *Rev. Sci. Instrum.* **2009**, 80, 044101.
- [49] Nach dem Verfassen dieses Kurzaufsatzes ist ein weiterer Beitrag zum Thema erschienen: S. Schneider, T. Hawkins, Y. Ahmed, M. Rosander, L. Hudgens, J. Mills, *Angew. Chem.* **2011**, 123, 6008–6010; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 5886–5888.