



Rote pyrotechnische Leuchtsätze – ohne Chlor!

Jesse J. Sabatini,* Ernst-Christian Koch,* Jay C. Poret, Jared D. Moretti und Seth M. Harbol

Abstract: Dieser Beitrag behandelt die Entwicklung eines roten, chlorfreien pyrotechnischen Leuchtsatzes hoher Lichtstärke und Farbsättigung. Sätze auf der Grundlage von $\text{Mg}/\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ /Epon-Binder werden durch Zusatz von 5-Amino-1H-tetrazol oder Hexamethylentetramin desoxidiert, wodurch die Bildung von rot-orange emittierendem $\text{SrO}_{(\text{g})}$ unterdrückt und die Entstehung des einzigen roten Emitters SrOH gefördert wird. Die neuen Sätze haben hohe Zündtemperaturen. Durch die vollständige Vermeidung von Chlor kann jegliches Risiko der Bildung von PBCs, PCDDs und PCDFs ausgeschlossen werden. Diese Entdeckung hat daher große Bedeutung für die militärische und zivile Pyrotechnik und wird auch den Feuerwerkssektor nachhaltig beeinflussen.

Rote pyrotechnische Leuchtsätze sind von großer Bedeutung für Notsignale und taktische Signale im zivilen wie auch militärischen Bereich. Diese Zusammensetzungen enthalten meist einen metallischen Brennstoff wie Magnesium, Strontiumnitrat, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, als Oxidationsmittel, eine Organochlorverbindung wie Polyvinylchlorid (PVC), ein organisches Bindemittel und zuweilen auch weitere Chlorquellen wie Kaliumperchlorat, KClO_4 .^[1] Beim Abbrand dieser Sätze entstehen unter anderem Magnesiumoxid ($\text{MgO}_{(\text{s})}$), Strontium(I)-chlorid ($\text{SrCl}_{(\text{g})}$) und Strontium(I)-hydroxid ($\text{SrOH}_{(\text{g})}$). Die beiden letztgenannten Spezies erzeugen ausgeprägte Emissionsbanden im roten Spektralbereich,^[2] während das kondensierte MgO dazu beiträgt eine hohe Leuchtstärke, I_{A} , zu erzielen.

Die Verbrennung von chlororganischen Verbindungen oder von organischen Materialien mit Perchloraten steht leider unter dem Verdacht der Bildung hoch kanzerogener polychlorierter aromatischer Verbindungen wie polychlorierter Dibenzodioxine (PCDDs), polychlorierter Dibenzofurane (PCDFs) und polychlorierter Biphenyle (PCBs).^[3]

Auch wenn die als Folge der Verbrennung chlorhaltiger Pyrotechnik tatsächlich freiwerdenden Mengen an PCDDs, PCDFs und PCBs immer noch Gegenstand andauernder Untersuchungen sind,^[4,5] konzentriert sich die augenblickliche Forschung auf den vollständigen Ausschluss von Chlorverbindungen aus pyrotechnischen Sätzen mit dem Ziel einer höheren Umweltverträglichkeit.

Lange Zeit wurde angenommen, dass tief gesättigte ($\Sigma \geq 76\%$) rote Flammen mit einer dominanten Wellenlänge von $\lambda_{\text{d}} \geq 600 \text{ nm}$ nur in Anwesenheit signifikanter Mengen $\text{SrCl}_{(\text{g})}$ erzeugt werden können. Auch wenn $\text{SrOH}_{(\text{g})}$ in diesen Flammen stets nachgewiesen werden konnte, wurde es über Jahrzehnte hinweg in Bezug auf seine Quantenausbeute immer als schwächerer Emmitter^[1,6a–d] und zum Teil sogar als schädlich für eine gesättigte rote Flamme angesehen (sic!).^[6e] Aus diesem Grund sind auch rote Leuchtsätze untersucht worden, die auf der Emission von gasförmigem Lithium ($\text{Li}_{(\text{g})}$) basieren. Wenngleich mit $\text{Li}_{(\text{g})}$ als Emmitter akzeptable Ergebnisse erzielt wurden,^[7] erfordert der Einsatz neuer Stoffe in energetischen Materialien, wie in der NATO-STANAG 4147 beschrieben, ausgiebige Tests und kann schließlich auch zur Zurückweisung neuer Stoffe führen.^[8]

Während chlorfreie pyrotechnische Sätze, die grünes oder blaues Licht erzeugen, bekannt sind,^[9,10] blieben entsprechende Bemühungen zur Entwicklung chlorfreier, roter Leuchtsätze, die mit hoher Lichtstärke und Farbsättigung abbrennen, bislang vergeblich.

Wir haben nun versucht, aus dem eingeführten Satz **A** (Tabelle 1) für das „U.S.-Army-Handsignal: M158 Mehrstern

Tabelle 1: Eingeführter pyrotechnischer Satz für das M158 Signal **A**, die Epoxid-„Ersatz“-Variante **B**, und die PVC freien Sätze **C–E**.

Komponente	A	B	C	D	E
$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	48	48	63	55.5	48
Mg 30/50	33	33	33	40.5	48
PVC	15	15			
Laminac 4116/Lupersol	4				
Epon 813/Versamid 140		4	4	4	4

[*] Dr. E.-C. Koch
Lutradyn– Energetic Materials Science & Technology
Burgherrenstraße 132, 67661 Kaiserslautern (Deutschland)
E-Mail: e-c.koch@lutradyn.com

Dr. J. J. Sabatini
US Army Research Laboratory
Energetics Technology Branch, Maryland, 21005 (USA)
E-Mail: jesse.j.sabatini.civ@mail.mil

Dr. J. C. Poret, Dr. J. D. Moretti
US Army RDECOM-ARDEC
Pyrotechnics Technology & Prototyping Division
Picatinny Arsenal, New Jersey, 07806 (USA)

S. M. Harbol
US Army, 22nd Chemical Battalion (Technical Escort)
Edgewood Arsenal, Maryland, 21010 (USA)

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag (Details zu den Experimenten) sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201505829> zu finden.

– rot“, PVC wegzulassen. Aufgrund der mit dem Laminac-Bindersystem verbundenen Umweltprobleme wurden auch die Epoxidharz-„Ersatzformulierung“ **B** und drei PVC-freie Zusammensetzungen **C–E** hergestellt und untersucht. Wie aus Tabelle 2 ersichtlich, zeigt Satz **B** eine längere Brennzeit und eine geringere Lichtstärke als die Kontrollformulierung (**A**), was schon kürzlich bei anderen Systemen, in denen das Epoxy-Bindersystem als Ersatz für das Laminac-System eingesetzt wurde, beobachtet werden konnte.^[11]

Die chlorfreien Sätze **C–E** genügen allerdings nicht den Forderungen und ergeben ein eher rot-oranges Licht mit

Tabelle 2: Leistung der Formulierungen A–D.

Formulierung	BT ^[a] [s]	LI ^[b] [kcd]	LE ^[c] [kcd s g ⁻¹]	λ_d ^[d] [nm]	Σ ^[e] [%]
Forderung	8.5 ± 2.0	30.0	N/A ^[f]	620 ± 20	76.0
A	9.2	32.3	15.5	613	86.3
B	9.7	27.9	14.2	612	88.1
C	7.3	37.7	13.9	593	54.2
D	6.0	52.1	15.7	596	59.2
E	5.3	60.5	16.1	598	65.4

[a] BT = Brennzeit. [b] LI = Lichtstärke. [c] LE = Spezifische Lichtleistung. [d] λ_d = Dominante Wellenlänge. [e] Σ = Farbsättigung. [f] Nicht spezifiziert.

dominanten Wellenlängen im Bereich von λ_d = 593–598 nm und unzureichender Farbsättigungen zwischen Σ = 54–65 %. Thermochemische Berechnungen (siehe die Hintergrundinformationen) zeigen, dass diese Zusammensetzungen sehr hohe Verbrennungstemperaturen (ca. 3000 K) und hohe Konzentrationen an $\text{MgO}_{(s)}$, $\text{SrO}_{(l)}$ aufweisen.^[12] Das übermäßige Leuchten dieser Partikel erklärt die niedrige Farbsättigung. Weiterhin zeigen die Berechnungen hohe Konzentrationen an $\text{SrO}_{(g)}$, das bekanntermaßen rot-oranges Licht der Wellenlänge λ = 595 nm emittiert. Aus diesem Grund wurde beschlossen, den Anteil gasförmigen und kondensierten $\text{SrO}_{(g/l)}$ durch Erzeugung von Wasserstoff und/oder Kohlenmonoxid als Reduktionsmittel in der Flamme zu verringern. Mit der simultanen Freisetzung von Stickstoff sollte weiterhin die Lichtstärke der Flamme verbessert werden, was sich kürzlich im Zusammenhang mit Infrarotleuchtsätzen als günstig herausgestellt hatte.^[13]

Vor kurzem konnte 5-Amino-1H-tetrazol (CH_3N_5 , 5-AT) – eine seit den 1960er Jahren in Gasgenerator- und Airbag-Sätzen eingeführte Komponente^[16] – erfolgreich in einem militärischen Lichtsignalsatz eingesetzt werden.^[14] 5-AT wird vom U.S. Army Public Health Command als unproblematisch bewertet.^[15]

Im Gegensatz zu Formulierung **E** liefert der Satz **F** (Tabelle 3) mit 15 Gew.-% 5-AT eine forderungskonforme do-

Tabelle 3: Zusammensetzung der Formulierungen F–I.

Komponente	F	G	H	I
$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	48	48	48	48
Mg 30/50	33	–	–	–
Mg 50/100	–	33	33	33
5-AT	15	15	12	–
Hexamethyltetramin	–	–	–	12
Epon 813/Versamid 140	4	4	7	7

minante Wellenlänge und Farbsättigung (Tabelle 4). Die signifikante Verbesserung der Parameter kann dem Ersatz eines Teils des Magnesiums durch 5-AT zugewiesen werden. Thermochemische Rechnungen zeigen eine Abnahme der Flammentemperatur und eine deutliche Reduktion der Konzentration leuchtender Partikel wie ($\text{SrO}_{(l)}$, $\text{MgO}_{(s)}$, $\text{MgO}_{(l)}$) um 32 %. Am wichtigsten ist aber die Verringerung des orange-roten Emitters $\text{SrO}_{(g)}$ um 53 %. Obwohl die Lichtstärke von Formulierung **F** unterhalb der Forderung

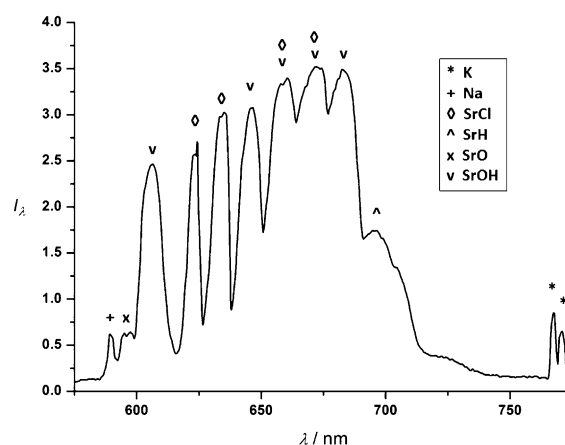
Tabelle 4: Leistung der Formulierungen F–I.

Formulierung	BT [s]	LI [kcd]	LE [kcd s g ⁻¹]	λ_d [nm]	Σ [%]
Forderung	8.5 ± 2.0	30.0	N/A	620 ± 20	76.0
A	9.2	32.3	15.5	613	86.3
F	8.1	29.3	11.9	607	77.7
G	7.3	38.9	14.5	607	77.7
H	7.7	37.2	14.6	607	81.7
I	8.8	35.0	14.0	609	81.8

blieb, konnte mit einem feineren Magnesiumpulver (Tabelle 4, Formulierung **G**) eine erhebliche Verbesserung der Lichtstärke erreicht werden ohne die dominante Wellenlänge oder Farbsättigung zu beeinträchtigen.

Auf Grundlage der Formulierung **G** wurden weitere Versuche unternommen, die Farbsättigung des Lichtsignalsatzes durch Erhöhung des Binderanteils zu verbessern (Tabelle 3, Satz **H**). Thermochemische Rechnungen hatten gezeigt, dass durch einen ebenfalls höheren Binderanteil der zur Freisetzung von Wasserstoff und Kohlenmonoxid die SrO -Konzentration weiter reduziert werden kann. Tatsächlich zeigt der Satz **H** mit höherem Binderanteil eine über der Forderung liegende Lichtleistung und eine weiter verbesserte Farbsättigung (Tabelle 4). Formulierung **I**, die Hexamethyltetramin, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$, anstelle von 5-AT enthält, erzielt schließlich eine noch höhere Farbreinheit als Satz **H** und ebenfalls eine längere dominante Wellenlänge. Die sicherheitstechnischen Kenndaten^[17] von Satz **H** (Schlag-, Reib-ESD-Empfindlichkeit und DSC-Onset) zeigen mit der Kontrolle vergleichbare Werte (siehe die Hintergrundinformationen).

Abbildung 1 zeigt das visuelle Emissionsspektrum der Verbrennungsflamme des PVC-haltigen Satzes **A**. Das


Abbildung 1. Emissionsspektrum der Kontrollformulierung von M158.

Spektrum zeigt die prominenten SrCl -, SrOH - und SrH -Banden. Zusätzlich sind eine schwache Bande für $\text{SrO}_{(g)}$ sowie die Atomlinien von Na und K zu erkennen. Abbildung 2 zeigt das Emissionsspektrum der chlorfreien Zusammensetzung **H**, das durch ungewöhnlich intensive SrOH -

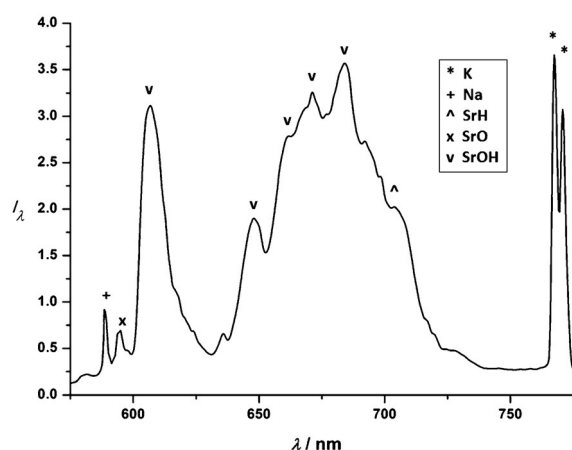


Abbildung 2. Emissionsspektrum von Satz H.

Banden und SrH dominiert wird. Wiederum ist ein schwaches Signal für SrO zu erkennen. Beide Spektren zeigen einen nur schwachen Graukörperhintergrund.

Während es jahrzehntelang Lehrmeinung war, dass helle und tief gesättigte rote Flammen nur in Anwesenheit von Chlor durch Bildung des transienten Emitters $\text{SrCl}_{(\text{g})}$ erzielt werden können, zeigt die vorliegende Untersuchung, dass es möglich ist, lichtstarke und tiefgesättigte rote Flammen ausschließlich durch SrOH und die begleitende SrH-Emission zu erreichen.

Es konnte gezeigt werden, dass durch die Verwendung von 5-AT oder Hexamethylentetramin zunächst die Verbrennungstemperatur und auch der Anteil des unerwünschten $\text{SrO}_{(\text{g})}$ verringert werden kann sowie generell eine Reduktion des Anteils kondensierter Reaktionsprodukte bewirkt wird. Es ist uns somit gelungen, den ersten roten Lichtsignalsatz unter Vermeidung jeglicher Chlorquellen als Farbverstärker herzustellen. Die De-novo-Bildung als problematisch angesehener chlorierter Arene und Oxyarene beim Abbrand roter Leuchtsätze kann ab sofort vollständig vermieden werden.

Stichwörter: Energetische Materialien · Leuchtsätze · Nachhaltige Chemie · Pyrotechnik · Rote Flammen

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 10968–10970
Angew. Chem. **2015**, *127*, 11118–11120

- [1] J. H. McLain, *Pyrotechnics From the Viewpoint of Solid State Chemistry*, The Franklin Institute Press, Philadelphia, **1980**, S. 88–90.
[2] a) R. W. B. Pearse, A. G. Gaydon, *The Identification of Molecular Spectra*, 4. Aufl., Chapman and Hall, London, **1975**, S. 334–335; b) R. W. B. Pearse, A. G. Gaydon, *The Identifica-*

tion of Molecular Spectra, 4. Aufl., Chapman and Hall, London, **1975**, S. 339–340.

- [3] W. Christmann, D. Kasiske, K. D. Klöppel, H. Partscht, W. Rotard, *Chemosphere* **1989**, *19*, 387–392.
[4] P. Dyke, P. Coleman, R. James, *Chemosphere* **1997**, *34*, 1191–1201.
[5] P. Schmid, C. Bogdal, Z. Wang, V. Azara, R. Haag, U. von Arx, *Chemosphere* **2014**, *114*, 158–164.
[6] a) J. C. Cackett, *Monograph on Pyrotechnic Compositions*, Ministry of Defence (Army) Royal Armament Research and Development Establishment, Fort Halstead, **1965**, S. 53–54; b) H. Ellern, *Military and Civilian Pyrotechnics*, Chemical Publishing Company, New York, **1968**, S. 123; c) A. P. Hardt, *Pyrotechnics*, Pyrotechnica Publications, Post Falls, **2001**, S. 41; d) N. Davies, *Pyrotechnics Handbook*, Defence College, Shrivenham, **2013**, S. 7-9-7-10; e) K. Kosanke, B. Kosanke, B. Sturman, T. Shimizu, M. A. Wilson, I. von Maltitz, R. J. Hancox, N. Kubota, C. Jennings-White, D. Chapman, D. Dillehay, T. Smith, M. Poddlesak, *Pyrotechnic Chemistry, Pyrotechnic Reference Series No. 4*, Journal of Pyrotechnics Inc., Whitewater, **2004**, S. 9–34.
[7] a) E.-C. Koch, *J. Pyrotech.* **2001**, *13*, 1–8; b) E.-C. Koch, C. Jennings-White, *36th Int. Pyrotechnics Sem.*, 23.–28. August **2009**, Rotterdam, Netherlands, 105; c) J. J. Sabatini, E.-C. Koch, unpublished results, **2012**.
[8] NATO Standardization Agency, *STANAG 4147 (3 ed.) Chemical Compatibility of Ammunition components with explosives (non nuclear applications)*, NATO HQ, Brüssel, 5. November **2004**.
[9] a) J. J. Sabatini, J. C. Poret, R. N. Broad, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 4624–4626; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 4720–4722; b) T. M. Klapötke, B. Krumm, M. Rusan, J. J. Sabatini, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 9581–9583; c) J. J. Sabatini in *Green Energetic Materials* (Hrsg.: T. Brinck), Wiley-VCH, Weinheim, **2014**, S. 76–78.
[10] T. M. Klapötke, M. Rusan, J. J. Sabatini, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 9665–9668; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 9820–9823.
[11] J. J. Sabatini, C. T. Freeman, J. C. Poret, A. V. Nagori, G. Chen, *Propellants Explos. Pyrotech.* **2011**, *36*, 145–150.
[12] S. Gordon, B. J. McBride, Computer Program for Calculation of Complex Chemical Equilibrium Compositions and Applications I. Analysis Report NASA RP-1311, NASA Lewis Research Center, Cleveland, OH, **1994**.
[13] a) E.-C. Koch, A. Hahma, T. M. Klapötke, H. Radies, *Propellants Explos. Pyrotech.* **2010**, *35*, 248–253; b) E.-C. Koch, T. M. Klapötke, H. Radies, K. Lux, A. Hahma, *Z. Naturforsch. B* **2011**, *66*, 378–386.
[14] J. J. Sabatini, J. D. Moretti, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 12839–12845.
[15] US Army Public Health Command, persönliche Mitteilung, Februar **2014**.
[16] a) H. Stadler, K. Ballreich, H. Gawlick (Dynamit Nobel, Germany), US Patent 3348985, **1966**; b) G. D. Knowlton, C. P. Ludwig (Talley, USA), US Patent 5959242, **1996**.
[17] a) NATO Standardization Agreement (STANAG) on Explosive, Friction Sensitivity Tests, no. 4487, 1. Aufl., 22. August **2002**; b) NATO Standardization Agreement (STANAG) on Explosives, Impact Sensitivity Tests, no. 4489, 1. Aufl., 17. September **1999**.

Eingegangen am 25. Juni 2015

Online veröffentlicht am 6. August 2015