

Metal-Fluorocarbon Pyrolants. XII*: Calciumsalze der 5-perfluoroalkylierten Tetrazole – Synthese, Charakterisierung und Leistungsbewertung als Oxidationsmittel in ternären Mischungen mit Magnesium und VitonTM

Metal-Fluorocarbon Pyrolants. XII: Calcium Salts of 5-Perfluoroalkylated Tetrazoles – Synthesis, Characterization and Performance Evaluation as Oxidizers in Ternary Mixtures with Magnesium and VitonTM

Ernst-Christian Koch^a, Thomas M. Klapötke^b, Hendrik Radies^b, Karin Lux^b und Arno Hahma^c

^a NATO Munition Safety Information Analysis Center (MSIAC), Boulevard Leopold III, 1110 Bruxelles, Belgium

^b Fachbereich Chemie, Energetic Materials Research, Ludwig-Maximilians-Universität München, Butenandstraße 5 – 13 (D), 81377 München, Germany

^c Diehl BGT Defence GmbH & Co. KG, Fischbachstr. 16, 90552 Röthenbach a. d. Pegnitz, Germany

Reprint requests to Dr. rer. nat. Ernst-Christian Koch. Fax: ++32 2 707 5630.
E-mail: e-c.koch@msiac.nato.int

Z. Naturforsch. **2011**, *66b*, 378 – 386; received January 22, 2011

5H-Perfluoroalkyltetrazoles (alkyl = CF₃, C₂F₅, C₃F₇) react with aqueous Ca(OH)₂ to give the corresponding calcium salts **1**, **2** and **3**. Compounds **1** – **3**, which form hydrates, were characterized by elemental analyses, differential heat flow calorimetry, multinuclear NMR, FTIR and Raman spectroscopy. A crystal structure determination was carried out on the solvate **2** · 2 H₂O · 4 CH₃OH. Compounds **1** – **3** were tested as oxidizers in ternary pyrolant mixtures with magnesium and VitonTM. The burn rates, *u* (g s⁻¹), of the pyrolants based on **1** show a distinct influence of the exothermicity of the primary reaction, whereas the burn rates of **2**- and **3**-based pyrolants do not show such behavior but display a steady increase of burn rate with increasing Mg content. At stoichiometries below 40 wt.-% Mg, the specific intensity *E*_λ (J g⁻¹ sr⁻¹) of the pyrolants based on **2** and **3** is superior to that of the standard mixture magnesium/polytetrafluoroethylene/VitonTM (MTV). This is assumed to be due to the expansion of the flame envelope by nitrogen.

Key words: Calcium-bis(5H-perfluoroalkyltetrazolates), Magnesium, Pyrolant, NMR, Crystal Structure

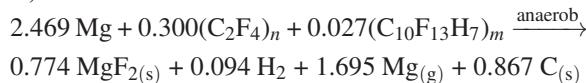
Einleitung

Mischungen aus Magnesium und Perfluorkohlenstoffverbindungen wie Polytetrafluorethylen, (C₂F₄)_n (PTFE), Polykohlenstoffmonofluorid, (CF)_n, und VitonTM sind leistungsstarke pyrotechnische Sätze zur Erzeugung hoher Temperaturen (engl. *pyrolants*) [1 – 3]. Aus diesem Grund finden Formulierungen auf der Basis von Magnesium/PTFE/VitonTM (MTV) [1] oder Magnesium/Polykohlenstoffmonofluorid/VitonTM (MPV) [2, 3] häufig Anwendung in Anzündern [4, 5] und insbesondere in Infrarottäuschkörpern zum Schutz von Luftfahrzeugen [6 – 8]. Die Gleichungen (1)

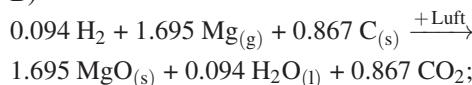
und (2) zeigen die Globalreaktionen für den Abbrand typischer MTV- und MPV-Täuschkörperformulierungen mit 60 Gew.-% Magnesium und 10 Gew.-% VitonTM (80 : 20-Copolymer aus Hexafluoropropen und Vinylidenfluorid). Stark vereinfacht erfolgt der Abbrand in zwei Schritten. Im ersten Schritt (A) reagiert ein Teil des Magnesiums mit den Fluorkohlenstoffen zu Magnesiumfluorid, Wasserstoff und partikulärem Kohlenstoff, das überschüssige Magnesium wird durch die Reaktionswärme verdampft. Diese Produkte, ausgenommen MgF₂, reagieren dann mit dem Lufsaauerstoff in einer zweiten, stärker exothermen Reaktion zu den jeweiligen Oxiden ab (Schritt B).

* XI. Mitteilung siehe Lit. [15]

A)

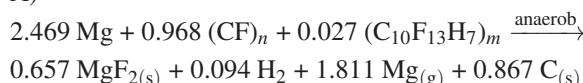


B)

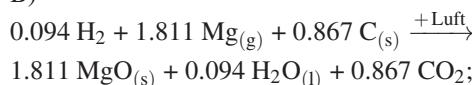


$$\Delta_{\text{R}}H(A + B) = -553 + (-1384) = -1937 \text{ kJ} \quad (1)$$

A)



B)



$$\Delta_{\text{R}}H(A + B) = -570 + (-1454) = -2024 \text{ kJ} \quad (2)$$

Die Flamme einer Magnesium/PTFE/VitonTM-Wirkmasse weist in direktem Kontakt mit der kondensierten Phase eine stark leuchtende Kernzone auf, in welcher die Primärreaktion (A) erfolgt. Diese Kernzone zeigt eine hohe Emissivität, ε_{λ} , bedingt durch den hohen Anteil thermisch angeregten Kohlenstoffs. In einer sich anschließenden umhüllenden Schicht niedriger Emissivität erfolgt die Oxidation des Kohlenstoffs, des Wasserstoffs und insbesondere des überschüssigen Magnesiums durch den eingemischten Luftsauerstoff, beschrieben durch die Reaktion (B). An diese Schicht schließt sich eine äußere Verdünnungszone (C) an, in welcher die Abkühlung der Reaktionsprodukte CO₂ und MgO durch Strahlung und Wärmetransport an die umgebende Atmosphäre erfolgt [9]. Die hohe Reaktionstemperatur der aeroben Schicht (B) heizt die innere Kernzone (A) durch Strahlungstransfer und Wärmeleitung auf und bestimmt damit wesentlich deren Strahlungscharakteristik. Weiterhin nehmen auch die räumliche Ausdehnung der Kernzone, sowie die Konzentration der Kohlenstoffpartikel in derselben Einfluss auf die Ausstrahlung M_{λ} (W sr⁻¹ m⁻²). Häufig ist nun die Konzentration der Kohlenstoffpartikel im Inneren der Kernzone (A) so hoch, dass diese nicht direkt an die Umgebung ausstrahlen und somit nicht zur Strahlungsintensität beitragen können. Durch Verdünnung der Kernzone mit einem optisch transparenten und nicht oxidierenden Gas wie z. B. Stickstoff oder Wasserstoff kann die Kernzone expandiert werden und gleichzeitig die Konzentration des Kohlenstoffs und damit die optische Dichte der

Kernzone, τ , verringert werden, so dass ein größerer Anteil an Kohlenstoffpartikeln in die Umgebung ausstrahlen kann. Insofern muss eine strahlungsoptimierte Wirkmasse beim Abbrand einen hinreichend hohen Anteil an Stickstoff und ggf. auch Wasserstoff liefern. Es ist aus diesem Grund vorgeschlagen worden, Fluoraminderivate als Oxidationsmittel in solchen Sätzen zu verwenden [10].

Kürzlich wurde gefunden, dass auch die Ammonium- und Guanidiniumsalze perfluoralkylierter Tetrazole einen für diesen Zweck hinreichend hohen Stickstoffanteil und auch eine günstige Bildungsenthalpie aufweisen. Wirkmassen auf der Basis von Magnesium, VitonTM und Guanidinium-perfluoropropyl-5H-tetrazolat, [(CN₄)(C₃F₇)][C(NH₂)₃] (33.00 Gew.-% N) (MGV), bzw. Ammonium-perfluoropropyl-5H-tetrazolat, [(CN₄)(C₃F₇)][NH₄] (27.45 Gew.-% N) (MAV), liefern eine höhere Strahlungsintensität als Wirkmassen nach dem Stand der Technik auf Basis von Magnesium und z. B. PTFE, obgleich die Reaktionsenthalpien für die zu Gleichung 1 und 2 analogen Reaktionen niedriger sind als für MTV und MPV [11–16].

Unter Verwendung dieser Oxidatoren können nun im Vergleich zu MTV leistungsgesteigerte IR-Wirkmassen hergestellt werden, die durch eine größere leuchtende Kernzone charakterisiert sind. Die stärkere Gasentwicklung der vorbezeichneten Wirkmassen verringert auch deren Empfindlichkeit gegenüber der bei hohen Fluggeschwindigkeiten auftretenden Abkühlung der Flamme durch Scherströmung [17, 18]. Daher sind diese Wirkmassen insbesondere zur Herstellung von Infrarot-Täuschkörpern für schnelle Plattformen geeignet.

Es sollte nun untersucht werden, ob durch die Verwendung von Tetrazolaten mit einem metallischen Kation die Abbrandgeschwindigkeit, u (g s⁻¹), und die spezifische Intensität, E_{λ} (J g⁻¹ sr⁻¹), der Sätze weiter gesteigert werden kann. Wegen der hohen Emissivität des potentiell entstehenden Calciumoxids wurden daher die Calciumsalze des 5H-Trifluormethyltetrazols (**1**) (CaTF), 5H-Pentafluoroethyltetrazols (**2**) (CaPF) und 5H-Heptafluoropropyltetrazols (**3**) (CaHF) synthetisiert. Die Erdalkalimetallsalze der 5H-perfluorierten Tetrazole wurden bislang nicht in der Literatur beschrieben.

Ergebnisse und Diskussion

Synthese und Charakterisierung der Calciumtetrazolate

Ausgehend von den korrespondierenden Natrium-5H-perfluoralkyltetrazolaten [19] wurden die Calcium-

Tabelle 1. Eigenschaften der untersuchten Tetrazolate und fluorierter Polymere.

Verbindung	Summenformel	Bildungsenthalpie [kJ mol ⁻¹]	Fluor-Gehalt [Gew.-%]	Stickstoff-Gehalt [Gew.-%]	M_r [g mol ⁻¹]	Zers. [°C]
Calcium-bis(5-trifluormethyltetrazolat) (1)	CaC ₄ F ₆ N ₈ ·3.7 H ₂ O	-2315	29.93	29.42	380.82	288
Calcium-bis(5-pentafluorethyltetrazolat) (2)	CaC ₆ F ₁₀ N ₈ ·3 H ₂ O	-2920	40.57	23.98	468.23	262
Calcium-bis(5-heptafluorpropyltetrazolat) (3)	CaC ₈ F ₁₄ N ₈ ·3 H ₂ O	-3724	46.81	19.72	568.24	270
Polytetrafluorethylen	(C ₂ F ₄) _n	-809	75.98	-	100.02	-
Hexafluoropropen-Vinylidenfluorid-Copolymer	(C ₁₀ F ₁₃ H ₇) _n	-2784	66.00	-	374.15	

bis(5H-perfluoralkyltetrazolate) hergestellt. Aus dem Natriumsalz wird hierfür mit einer wässrigen HCl-Lösung das Tetrazol freigesetzt, mit Ether extrahiert und anschließend in einer Wasser/Ethanol/Ether-Mischung mit Calciumhydroxid umgesetzt. Das Produkt kann durch Entfernen des Lösemittels als farbloser Feststoff erhalten werden. Bei den Verbindungen **1**, **2** und **3** handelt es sich um hygrokopische Substanzen, welche ihr Kristallwasser nur in der Wärme vollständig abgeben. Die Substanzen können unzersetzt über einen längeren Zeitraum in geschlossenen Behältern bei Raumtemperatur gelagert werden. Alle Calciumsalze sind gut in Wasser und Alkoholen wie z. B. Methanol oder Ethanol sowie in Acetonitril oder Aceton löslich. Die Eigenschaften der Verbindungen wurden an Hydraten bestimmt. Verbindung **1** liegt mit 3.7 H₂O Kristallwasser pro Calciumatom vor, **2** und **3** hingegen als Trihydrate. Alle unten angegebenen Werte beziehen sich auf diese Substanzen. Das thermische Verhalten wurde mittels Differenzthermalyse (DTA) untersucht. Die Untersuchung zeigt eine Abgabe des Kristallwassers bei 163 °C, 189 °C und 177 °C für Verbindungen **1**, **2** und **3**. Die Substanzen zerfallen sodann exotherm ab einer Temperatur von 288 °C (**1**), 262 °C (**2**) und 270 °C (**3**) ohne vorher geschmolzen zu sein. Ihr Fluorgehalt ist zwar deutlich niedriger als der von PTFE und VitonTM (Tabelle 1), liegt aber in der gleichen Größenordnung wie der der zuvor beschriebenen Ammonium- und Guanidiniumsalze [15].

Die Verbindungen **1**, **2** und **3** wurden mittels Multikern-NMR-Spektroskopie (¹³C-, ¹⁵N-, ¹⁹F-NMR) sowie IR- und Ramanspektroskopie untersucht. Des Weiteren wurden Elementaranalysen und pyknometrische Messungen der Dichte durchgeführt. Von Verbindung **2** wurde die Kristallstruktur als **2**·2 H₂O·4 CH₃OH röntgenographisch bestimmt.

NMR-Spektroskopie

Im ¹³C-NMR-Spektrum von **1** findet man das Signal des Ringkohlenstoffatoms bei 154.1 ppm als Quar-

tett mit einer ²J_{CF} Kopplungskonstante von 34.0 Hz. Das Signal der CF₃-Gruppe liegt bei δ = 123.0 ppm (Quartett, ¹J_{CF} 268.1 Hz). Für Verbindung **2** liegen die chemischen Verschiebungen bei 112.2 ppm (CF₂), 119.4 ppm (CF₃) und 152.8 ppm (C_{Ring}). Für Verbindung **3** betragen die Verschiebungen der Perfluorheptylkette δ = 109 ppm (CF₂CF₂CF₃), 114.2 ppm (CF₂CF₂CF₃) und 118.2 ppm (CF₂CF₂CF₃). Das Signal des Kohlenstoffatoms im Ring findet sich als Triplet bei δ = 152.8 ppm. Die Verschiebungen der ¹⁵N-NMR-Signale liegen im Bereich von 13.2 ppm (**1**) bis 14.3 ppm (**3**) für die N2-Position. Die Signale der N1-Position liegen zwischen -60.1 ppm (**1**) und -57.5 ppm (**3**). Mit steigendem Fluorgehalt verschieben sich die ¹⁵N-NMR-Signale zu tieferem Feld. Dieser Trend wird auch bei anderen 5-perfluoralkyltetrazolaten [19] beobachtet. Calcium-bis(5H-trifluormethyltetrazolat) hat im ¹⁹F-NMR-Spektrum ein Singulett bei -60.20 ppm. Für Calcium-bis(5-pentafluorethyltetrazolat) werden ein Triplet bei 83.98 ppm und ein Quartett bei -110.47 ppm beobachtet. Das Triplet resultiert aus den Fluoratomen der CF₃-Gruppe, welches durch die ³J_{FF}-Kopplung zu den zwei Fluoratomen der CF₂-Gruppe entsteht. Die gleiche Kopplung ist auch verantwortlich für das Quartett der CF₂-Fluoratome. Die Kopplungskonstante beträgt 2.2 Hz. In **3** liegen die drei erwarteten Signale bei δ = -80.67 ppm (CF₃), -109.14 ppm (CF₂CF₂CF₃) und -127.29 ppm (CF₂CF₃). Fluor-Fluor-Kopplungen können nur an einem Tripletter erkannt werden. Alle anderen Signale spalten in Multipletts auf. Das Triplet kann eindeutig der CF₃-Gruppe zugewiesen werden.

Kristall- und Molekülstruktur von **2**·2 H₂O·4 CH₃OH

Abb. 1 zeigt die Molekülstruktur von **2**·2 H₂O·4 CH₃OH. Das Solvat kristallisiert in der triklinen Raumgruppe *P*1 mit zwei Moleküleinheiten pro Zelle und jeweils zwei Wasser- und vier Methanol-Molekülen in der asymmetrischen Einheit. Die Solvensmoleküle sind ausschließlich Ca-koordiniert. Die Anionen unterscheiden sich nicht von denen an-

Name	Mg [Gew.-%]	Viton TM [Gew.-%]	CaTF [Gew.-%]	CaPF [Gew.-%]	CaHF [Gew.-%]	PTFE [Gew.-%]	Dichte [g cm ⁻³]
CaTF-1	13.1	10.8	76.1				1.51
CaTF-2	16.8	10.8	72.4				1.41
CaTF-3	23.5	10.8	65.6				1.58
CaTF-4	39.0	10.8	50.0				1.57
CaPF-1	17.8	11.1		71.1			1.57
CaPF-2	22.5	11.1		66.4			1.58
CaPF-3	30.5	11.1		58.4			1.63
CaPF-4	47.2	11.1		41.6			1.65
CaHF-1	21.0	10.6			68.4		1.68
CaHF-2	26.2	10.6			63.2		1.68
CaHF-3	34.8	10.6			54.5		1.69
CaHF-4	51.8	10.6			37.3		1.67
MTV-1 [1]	35	5				60	1.94
MTV-2 [1]	40	5				55	1.92
MTV-3 [1]	45	5				50	1.90
MTV-4 [1]	50	5				45	1.88
MTV-5 [1]	55	5				40	1.85
MTV-6 [1]	60	5				35	1.84
MTV-7 [1]	55	5				30	1.78

Tabelle 2. Stöchiometrie und gemessene Dichte der untersuchten Mischungen.

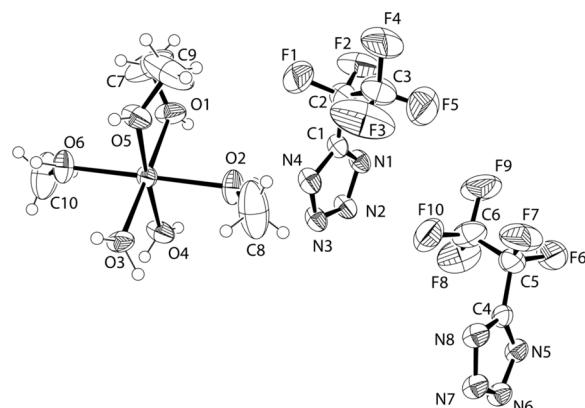


Abb. 1. Molekülstruktur von Calcium-bis(5H-pentafluoroethyltetrazolat)-Dihydrat-Tetramethanol im Kristall (die Ellipsoide umschreiben 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

derer bekannter Perfluorotetrazolate [19]. Die Bindungslängen im Ring liegen zwischen denen typischer CN/NN-Einfachbindungen und CN/NN-Doppelbindungen, was auf die Delokalisierung der π -Elektronen hinweist [29]. Die Bindungen N2–N3 sowie N6–N7 sind jeweils kürzer als die übrigen N–N Bindungen in beiden Ringen. Die durchschnittliche C–N-Bindungslänge im Ring beträgt 1.325 Å. Das Calciumatom wird oktaedrisch von zwei Wasser- und vier Methanolmolekülen umgeben und ist nicht durch das Tetrazolat-Anion koordiniert. Die Wasser- moleküle befinden sich in der äquatorialen Ebene in *cis*-Konfiguration. Die Länge der Ca–O-Bindungen liegt zwischen 2.299(3) und 2.310(3) Å für die Wasser- moleküle und zwischen 2.326(3) und 2.337(3) Å für

die Methanolmoleküle. Die O–Ca–O-Winkel betragen zwischen 87.0(1) $^\circ$ und 93.6(1) $^\circ$.

Abbrandgeschwindigkeit und spezifische Intensität der Mischungen mit Mg und VitonTM

Die Zusammensetzung der untersuchten Mischungen ist in Tabelle 2 dargestellt. Die Abbrandgeschwindigkeit u ternärer Mischungen von Mg mit Verbindung 1 und VitonTM als Oxidationsmittel ist generell sehr niedrig ($\leq 0.2 \text{ g s}^{-1}$) und zeigt einen nur geringen Einfluss der Stöchiometrie. Ein lokales Maximum von u tritt bei etwa $\xi(\text{Mg}) = 25 \text{ Gew.-%}$ auf. Dieses liegt genau zwischen den beiden Grenzstöchiometrien für eine vollständige Umsetzung des Magnesiums mit Fluor (16 Gew.-% Mg) bzw. Fluor und dem Sauerstoff

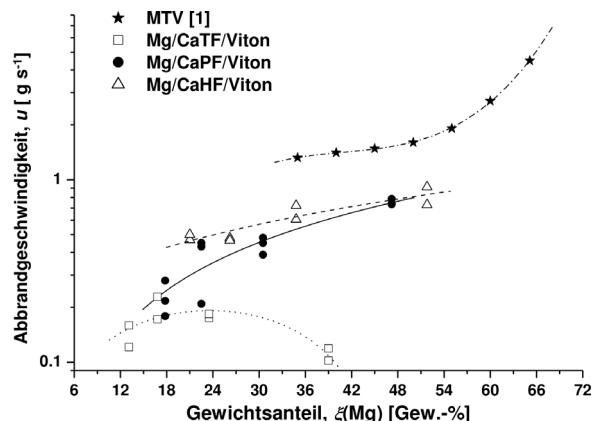


Abb. 2. Abbrandgeschwindigkeit von MTV [1] und der ternären Mischungen mit CaTF, CaPF, CaHF.

des enthaltenen Kristallwassers (30 Gew.-% Mg). Insofern spiegelt der Verlauf von $u = f(\xi)$ die bereits beim Ammonium- und Guandiniumsalz beobachtete Abhängigkeit der Abbrandgeschwindigkeit von der Exothermie der Primärreaktion wieder [15]. Im Gegensatz dazu zeigt sich die Abbrandgeschwindigkeit der auf **2** und **3** basierenden Mischungen unbeeinflusst durch die Wärmetönung der Primärreaktion (Abb. 2).

Die Abbrandgeschwindigkeit ist im gleichen Stöchiometriebereich bei diesen Oxidatoren teilweise höher als bei **1** – etwa gleich bei **2** bzw. um den Faktor 2.5 grösser bei **3** – und steigt bei etwa 52 Gew.-% Mg für beide Oxidatoren bis auf das Vierfache an, die dann beide etwa ähnliche Werte liefern. Dieser Verlauf ist charakteristisch für metallhaltige Zusammensetzungen und wird auch bei MTV oder MPV beobachtet. Allerdings ist die Abbrandgeschwindigkeit von MTV im Bereich von 38 – 52 Gew.-% Mg etwa doppelt so hoch wie die von den auf **2** und **3** basierenden Mischungen und steigt danach weiter steil an [1]. Ein Grund für die deutlich geringere Abbrandgeschwindigkeit der Mischungen unter Verwendung der Salze **1**, **2** und **3** ist das in ihnen enthaltene Kristallwasser, welches unter den Bedingungen der Verbrennung als Wärmesenke fungiert und damit eine hinreichend rasche Weiterleitung der Reaktion behindert.

Die spezifische Intensität $E_{2-3 \mu\text{m}}$ der auf **1**, **2** und **3** basierenden Formulierungen folgt einem gemeinsamen Trend und steigt bei niedrigen Mg-Gehalten steiler, ab etwa 35 Gew.-% Mg flacher an. Während allein die spezifische Intensität der Mischungen mit **1** als Oxidationsmittel bei ~39 Gew.-% Mg mit der von MTV koinzidiert, liegen die Werte für $E_{2-3 \mu\text{m}}$ bei den

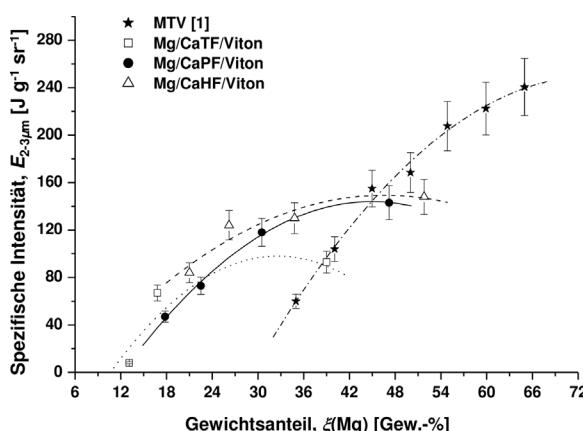


Abb. 3. Spezifische Intensität der ternären Mischungen mit CaTF, CaPF, CaHF im Bereich 2–3 μm im Vergleich zu MTV [1].

Tabelle 3. Chemische Gleichgewichtszusammensetzung im System Mg/CaTF/VitonTM in Mol.-%.

	CaTF-1	CaTF-2	CaTF-3	CaTF-4
	— Adiabatische Flammentemperatur [K] —			
	2120	2112	2031	1948
CO	0.20892	0.19999	0.17990	0.08467
CaF	0.00012	0.00024	0.00022	0.00016
CaF ₂	0.01209	0.01103	0.00504	0.00193
HCN	0.00499	0.00480	0.00331	0.00180
HF	0.05172	0.02285	0.00632	0.00156
H ₂	0.20785	0.21367	0.20286	0.15838
Mg	0.00901	0.04009	0.11893	0.26234
MgF	0.00627	0.01253	0.01355	0.01147
MgF ₂	0.05345	0.04931	0.02496	0.01076
N ₂	0.22320	0.21365	0.19274	0.14264
C _(gr)	0.09247	0.09247	0.09216	0.13567
CaF _{2(l)}	0.04426	0.04278	0.04334	0.03378
MgF _{2(l)}	0.08344	0.09446	0.11540	0.10591
MgO _(cr)	—	—	—	0.04815

Tabelle 4. Chemische Gleichgewichtszusammensetzung im System Mg/CaPF/VitonTM in Mol.-%.

	CaPF-1	CaPF-2	CaPF-3	CaPF-4
	— Adiabatische Flammentemperatur [K] —			
	2262	2249	2181	1942
CO	0.13468	0.12657	0.10969	0.04790
CaF	0.00037	0.00066	0.00071	0.00017
CaF ₂	0.03634	0.03235	0.01799	0.00168
HCN	0.00532	0.00524	0.00390	0.00117
HF	0.08454	0.04084	0.01403	0.00094
H ₂	0.11860	0.13259	0.12991	0.10204
Mg	0.01432	0.05522	0.15495	0.35650
MgF	0.01539	0.02823	0.03340	0.01239
MgF ₂	0.13725	0.12381	0.07409	0.00946
N ₂	0.17667	0.16591	0.14451	0.09856
C _(gr)	0.21573	0.20824	0.19185	0.18231
CaF _{2(l)}	0.00818	0.00916	0.01783	0.02290
MgF _{2(l)}	0.04916	0.06779	0.10518	0.13697
MgO _(cr)	—	—	—	0.02648

Mischungen auf der Basis von **1**, **2** und **3** sonst deutlich höher als für MTV (Abb. 3).

Dies weist auf eine bessere Strahlungsausbeute bei niedrigen Magnesiumgehalten hin. Ursächlich dafür kann die eingangs beschriebene Expansion der Flamme durch den beim Zerfall der Tetrazolatgruppe gebildeten Stickstoff sein. Ähnliche Beobachtungen wurden auch bei der Verwendung des Ammonium- und Guanidiniumsalzes des 5H-Heptafluortetrazols als Oxidationsmittel gemacht [15]. Die deutlich geringere Leistung als bei den in Ref. [15] beschriebenen Systemen kann ebenfalls wie oben beschrieben dem enthaltenen Kristallwasser zugeschrieben werden.

Die Gleichgewichtszusammensetzung der untersuchten Mischungen und der vormals gemessenen MTV Proben [1] wurden berechnet und sind in den Ta-

Tabelle 5. Chemische Gleichgewichtszusammensetzung im System Mg/CaHF/VitonTM in Mol.-%.

	CaHF-1	CaHF-2	CaHF-3	CaHF-4
	— Adiabatische Flammtemperatur [K] —			
	2317	2294	2212	1926
CO	0.10933	0.10128	0.08563	0.02949
CaF	0.00040	0.00072	0.00093	0.00016
CaF ₂	0.03604	0.03302	0.02246	0.00138
HCN	0.00493	0.00480	0.00342	0.00085
HF	0.08939	0.04325	0.01410	0.00066
H ₂	0.09018	0.10539	0.10511	0.08216
Mg	0.02009	0.07056	0.18556	0.40448
MgF	0.02315	0.03884	0.04189	0.01177
MgF ₂	0.19260	0.16311	0.08938	0.00795
N ₂	0.14308	0.13242	0.11232	0.07327
C _(gr)	0.26174	0.24866	0.22273	0.19651
CaF _{2(l)}	—	—	0.00510	0.01685
MgF _{2(l)}	0.02516	0.05421	0.10896	0.14822
MgO _(cr)	—	—	—	0.02580

bellen 3–6 angegeben [20]. Die adiabatischen Flammtemperaturen [21] der Mischungen CaTF – CaHF sind deutlich niedriger als bei MTV. Außerdem erfolgt durch das in den Tetrazolaten enthaltene Kristallwasser eine Wassergasreaktion mit dem Kohlenstoff in der Weise, dass der Rußanteil in den primären Reaktionsprodukten zwischen 5 und 35 % niedriger ist als bei den Referenzsystemen MTV, MPV, MGV und MAV [15]. Dieser niedrige Kohlenstoffanteil kann auch als ursächlich für die deutlich schlechtere spezifische Intensität verstanden werden, wenngleich der freigesetzte Stickstoff die Strahlungsausbeute durch Expansion der Flamme begünstigt.

Aus diesem Grund soll in einer zukünftigen Untersuchung die Wirkung nicht hygroskopischer Salze der perfluoralkylierten Tetrazolate als Oxidationsmittel untersucht werden.

Experimenteller Teil

Es werden 0.05 mol des jeweiligen Natrium-5-perfluoralkyltetrazolats [19] mit 50 mL einer 1M wässrigen HCl-Lösung versetzt und die sich bildende organische Phase mit 3 × 30 mL Ether extrahiert. Die vereinten Etherphasen wer-

den mit 50 mL Wasser gewaschen und anschließend mit 40 mL Ethanol und 30 mL Wasser versetzt. Das Reaktionsgemisch wird dann mit 1.852 g (0.025 mol) Calciumhydroxid versetzt. Nach 12 Stunden Röhren bei Raumtemperatur kann das Produkt durch Entfernen des Lösemittels unter verringertem Druck als farbloser Feststoff in 98.1 % (1), 96.3 % (2) und 98.5 % Ausbeute (3) erhalten werden. Die Produkte liegen als unterschiedliche Hydrate vor.

Die Ermittlung der sicherheitstechnischen Eigenschaften (Reibe- und Schlagempfindlichkeit) haben wir in Ref. [22] beschrieben.

Der Kohlenstoff-, Wasserstoff-, Stickstoff- und Schwefelgehalt wurde im Mikroanalytischen Labor des Departments Chemie und Biochemie der Ludwig-Maximilians-Universität München durch Verbrennungsanalyse mit einem vollautomatischen Elementanalysator Elementar Vario El bestimmt.

DSC-Thermogramme wurden mit einem Kalorimeter Linseis DSC-PT 10 aufgenommen. Von der Probesubstanz wurden ca. 2 mg in einen Aluminiumtiegel eingeschmolzen. Als Referenz diente ein leerer, geschlossener Aluminiumtiegel. Der Messbereich umfasst 25 bis 400 °C.

Die Massenspektren wurden mit einem Massenspektrometer Joel MStation JMS 700 mit Elektronenstoßionisation (EI, DEI) und chemischer Ionisation (CI, DCI) aufgenommen.

Zur Charakterisierung der Substanzen wurden NMR-Spektren mit den Geräten Jeol Eclipse 400, das bei einer Magnetfeldstärke von 9.39916 T arbeitet (¹H: 400.2 MHz, ¹³C: 100.6 MHz, ¹⁹F: 376.5 MHz, ¹⁴N: 28.9 MHz, ¹⁵N: 40.6 MHz), Jeol Eclipse 400, das bei einer Magnetfeldstärke von 9.38947 T arbeitet (¹H: 399.8 MHz, ¹³C: 100.5 MHz, ¹⁹F: 376.2 MHz, ¹⁴N: 28.9 MHz, ¹⁵N: 40.5 MHz) und Jeol Eclipse 270, das bei einer Magnetfeldstärke von 6.345 T misst (¹H: 270.2 MHz, ¹³C: 67.9 MHz, ¹⁹F: 254.2 MHz) aufgenommen. Die Referenzierung erfolgte zu den externen Standards TMS (¹H, ¹³C), MeNO₂ (¹⁴N, ¹⁵N) und CFCI₃ (¹⁹F).

Die IR-Spektren der festen Proben wurden als Kaliumbromid-Presslinge mit einem Perkin Elmer Spectrum BX FT-IR System aufgenommen. Zur Aufnahme der Raman-Spektren wurde ein Perkin Elmer Spectrum 2000 FT-Raman Gerät ausgestattet mit einem Nd-YAG-Laser ($\lambda = 1064$ nm) verwendet.

	MTV-1	MTV-2	MTV-3	MTV-4	MTV-5	MTV-6	MTV-7
	— Adiabatische Flammtemperatur [K] —						
	3295	2892	2408	2340	2248	2096	1695
HF	0.02990	0.02621	0.01308	0.00768	0.00370	0.00106	0.00002
H ₂	0.00007	0.00113	0.00813	0.01047	0.01218	0.01326	0.01352
Mg	0.02977	0.10718	0.20644	0.29859	0.39176	0.48515	0.57394
MgF	0.09066	0.12147	0.10136	0.09009	0.06703	0.03436	0.00240
MgF ₂	0.38115	0.32546	0.28995	0.18536	0.09865	0.03211	0.00061
C _(gr)	0.44924	0.41501	0.37132	0.32802	0.28721	0.24873	0.21236
MgF _{2(l)}	—	—	0.00797	0.07846	0.13861	0.18491	0.19701

Tabelle 6. Chemische Gleichgewichtszusammensetzung im System Mg/PTFE/VitonTM in Mol.-%.

Calcium-bis(5-trifluormethyltetrazolat) (1)

¹³C-NMR ([D₆]DMSO): δ = 123.0 (q, ¹J_{CF} = 268.1 Hz, CF₃), 154.1 (q, ²J_{CF} = 34.0 Hz, C Ring). – ¹⁵N-NMR ([D₆]DMSO): δ = 13.2 (N2 Ring), –60.1 (N1 Ring). – ¹⁹F-NMR ([D₆]DMSO): δ = –60.20 (s, 3F, CF₃). – IR (KBr): ν = 3423 (s), 1644 (m), 1510 (s), 1414 (w), 1384 (w), 1244 (s), 1181 (vs), 1161 (vs), 1146 (vs), 1105 (w), 1043 (s), 775 (w), 752 (m), 606 (w), 582 (w) cm^{–1}. – Raman (200 mW): ν = 1604 (19), 1548 (17), 1511 (98), 1415 (20), 1244 (34), 1182 (80), 1065 (46), 1147 (29), 1104 (27), 1040 (85), 774 (27), 752 (100), 583 (18), 570 (17), 421 (35), 409 (34), 396 (66), 209 (29) cm^{–1}. – CaC₄F₆N₈ · 3.7H₂O (380.82 g mol^{–1}): ber. C 12.62, H 1.96, N 29.42; gef. C 12.56, H 2.14, N 29.60. – DTA: Fp.: –, Dehydrat.: 163 °C, Zersetzung: 288 °C. – Empfindlichkeit: Reibeempfindlichkeit > 360 N; Schlagempfindlichkeit > 100 J (Korngröße > 100 µm).

Calcium-bis(5-pentafluorethyltetrazolat) (2)

¹³C-NMR ([D₆]DMSO): δ = 112.2 (tq, ¹J_{CF} = 248.4 Hz, 2J_{CF} = 38.8 Hz, CF₂CF₃), 119.4 (qt, ¹J_{CF} = 285.4 Hz, ²J_{CF} = 37.9 Hz, CF₃), 152.8 (t, ²J_{CF} = 25.4 Hz, C Ring). – ¹⁵N-NMR ([D₆]DMSO): δ = 13.3 (N2 Ring), –58.7 (N1 Ring). – ¹⁹F-NMR ([D₆]DMSO): δ = –83.98 (t, 3F, ³J_{FF} = 2.2 Hz, CF₃), –110.57 (q, 2F, ³J_{FF} = 2.2 Hz, CF₂CF₃). – IR (KBr): ν = 3681 (s), 3431 (s), 1608 (s), 1492 (w), 1410 (m), 1342 (s), 1318 (w), 1225 (vs), 1205 (vs), 1170 (vs), 1149 (vs), 1111 (m), 1069 (s), 1051 (w), 976 (vs), 749 (s), 636 (m), 559 (m), 502 (m) cm^{–1}. – Raman (200 mW): ν = 1606 (9), 1535 (7), 1492 (100), 1410 (6), 1343 (25), 1237 (22), 1223 (24), 1213 (21), 1166 (46), 1154 (24), 1112 (10), 1072 (65), 981 (20), 768 (29), 751 (79), 637 (25), 602 (15), 546 (16), 402 (23), 379 (39), 360 (46), 347 (49), 267 (40) cm^{–1}. – CaC₆F₁₀N₈ · 3H₂O (468.23 g mol^{–1}): ber. C 15.39, H 1.29, N 23.93; gef. C 15.36, H 1.44, N 23.86. – DTA: Fp.: –, Dehydrat.: 189 °C, Zersetzung: 262 °C. – Empfindlichkeit: Reibeempfindlichkeit > 360 N; Schlagempfindlichkeit > 100 J (Korngröße > 100 µm).

Calcium-bis(5-heptafluorpropyltetrazolat) (3)

¹³C-NMR ([D₆]DMSO): δ = 109.0 (tsex, ¹J_{CF} = 264.7 Hz, ²J_{CF} = 37.1 Hz, CF₂CF₃), 114.2 (tt, ¹J_{CF} = 250.8 Hz, ²J_{CF} = 30.9 Hz, CF₂CF₂CF₃), 118.2 (qt, ¹J_{CF} = 287.3 Hz, ²J_{CF} = 34.6 Hz, CF₃), 152.8 (t, ²J_{CF} = 25.4 Hz, C Ring). – ¹⁵N-NMR ([D₆]DMSO): δ = 14.3 (N2 Ring), –57.5 (N1 Ring). – ¹⁹F-NMR ([D₆]DMSO): δ = –80.67 (t, 3F, ³J_{FF} = 9.0 Hz, CF₃), –109.14 (m, 2F, CF₂CF₂CF₃), –127.29 (2F, m, CF₂CF₃). – IR (KBr): ν = 3680 (m), 3424 (s), 1608 (m), 1486 (w), 1408 (w), 1383 (w), 1347 (s), 1276 (m), 1233 (vs), 1220 (vs), 1169 (m), 1162 (m), 1124 (s), 1092 (w), 1052 (w), 1033 (w), 975 (w), 934 (s), 889 (vs), 764 (w),

750 (m), 742 (m), 676 (w), 653 (w), 634 (w), 600 (w), 260 (m), 538 (m), 518 (w) cm^{–1}. – Raman (200 mW): ν = 2977 (34), 1947 (51), 1907 (18), 1882 (15), 1718 (17), 1704 (15), 1605 (13), 1485 (100), 1460 (28), 1408 (17), 1352 (25), 1278 (33), 1233 (34), 1164 (64), 1120 (32), 1092 (26), 1051 (47), 1031 (25), 960 (11), 936 (16), 888 (23), 856 (20), 794 (14), 764 (34), 752 (76), 742 (76), 675 (33), 654 (27), 635 (37), 610 (26), 591 (23), 538 (22), 519 (23), 453 (35), 401 (53), 381 (82), 349 (68), 339 (61), 315 (81), 289 (55), 260 (35), 236 (36) cm^{–1}. – CaC₈F₁₄N₈ · 3H₂O (568.24 g mol^{–1}): ber. C 16.91, H 1.06, N 19.72; gef. C 17.12, H 1.12, N 19.90. – DTA: Fp.: –, Dehydrat.: 177 °C, Zersetzung: 270 °C. – Empfindlichkeit: Reibeempfindlichkeit > 360 N; Schlagempfindlichkeit > 100 J (Korngröße > 100 µm).

Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von Calcium-bis(5-pentafluorethyltetrazolat) Dihydrat Tetramethanol

Farblose Kristalle von **2** · 2H₂O · 4CH₃OH wurden durch langsame Verdunsten des Lösemittelgemisches erhalten und in Markröhrchen eingeschmolzen. Die Messung der Reflexe erfolgte auf einem Oxford Xcalibur3 Diffraktometer mit Spellman-Generator (50 kV, 40 mA), Kappa CCD Detektor und MoK_α-Strahlung (λ = 0.71071 Å). Die Datensammlung wurde mit dem CRYSTALIS CCD-Programm durchgeführt [23], für die Datenreduktion wurde das Programm CRYSTALIS RED [24] verwendet. Die Absorptionskorrektur erfolgte mit dem Programm SCALE3 ABSPACK [25]. Die Struktur wurde mit den Programmen SHELXS-97 [26], SHELXL-97 [27] und PLATON [28] gelöst, verfeinert und geprüft. Die Daten zur Kristallstrukturuntersuchung sind in Tabelle 7 zusammengestellt.

CCDC 808158 enthält die beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegten Kristallstrukturdaten. Anforderung: www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.

Probenherstellung für die radiometrische Untersuchung

Warnhinweis: Alle Arbeiten sind unter strenger Einhaltung der einschlägigen Vorschriften der VBG 55k und BGV B 5 des Verbands der chemischen Industrie durchzuführen. Insbesondere ist bei den Arbeiten flammenhemmende Schutzkleidung (Overall und Sturmhaube z. B. aus NOMEX-III [30]) mit Hitzevisier zu tragen. Die Manipulationen sind unter persönlichem Potentialausgleich mit geeigneten Apparaturen und Werkzeugen durchzuführen.

Die exsikkator-getrockneten Salze **1**, **2** und **3** wurden ohne weitere Aufbereitung als Pulver mit den in Tabelle 3 beschriebenen Massenanteilen Magnesiumpulver (LNR 61 ECKART Metallwerke, A5111-St. Georgen) und Vinylidenfluorid-Hexafluoropropen-Copolymer (Fluorrel 2175, MACH I, King of Prussia, USA) als 25 %ige Lösung in Aceton (purum, Merck KG) zu 40 g Ansätzen

Tabelle 7. Kristallstrukturdaten für $2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 4\text{CH}_3\text{OH}$.

Summenformel	$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{CaF}_{10}\text{N}_8\text{O}_6$
M_f	578.42
Kristallgröße [mm ³]	0.3 × 0.2 × 0.1
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
a [Å]	9.5390(4)
b [Å]	10.0094(4)
c [Å]	14.5536(8)
α [°]	81.447(4)
β [°]	71.039(4)
γ [°]	78.687(4)
V [Å ³]	1283.22(10)
Z	2
ρ_{ber} [g cm ⁻³]	1.50
$\mu(\text{MoK}_\alpha)$ [mm ⁻¹]	0.4
$F(000)$ [e]	588
T [K]	200
θ -Bereich [°]	3.78–25.0
hkl -Bereich	−11 → +11, −10 → +11, −16 → +17
Gemessene Reflexe	8478
Unabh. Reflexe / R_{int}	4298 / 0.0337
Verfeinerte Parameter	352
$R(F) / wR(F^2)^{a,b}$ [$I \geq 2\sigma(I)$]	0.0578 / 0.1205
$R(F) / wR(F^2)^{a,b}$ (alle Reflexe)	0.1117 / 0.1388
Gewichtungsschema A / B ^b	0.0712 / 0.0
GoOF (F^2) ^c	1.011
$\Delta\rho_{fin}$ (max / min) [e Å ⁻³]	0.37 / −0.28

^a $R1 = \Sigma |F_0| - |F_c| / \Sigma |F_0|$; ^b $wR2 = [\Sigma w(F_0^2 - F_c^2)^2 / \Sigma w(F_0^2)^2]^{1/2}$, $w = [\sigma^2(F_0^2) + (AP)^2 + BP]^{-1}$ mit $P = (\text{Max}(F_0^2, 0) + 2F_c^2) / 3$;

^c $\text{GoF} = [\Sigma w(F_0^2 - F_c^2)^2 / (n_{\text{obs}} - n_{\text{param}})]^{1/2}$.

in einer geerdeten Edelstahlschüssel im Abzug mit einem leitfähigen Gummischaber vermischt. Sobald die Mas-

se krümelig geworden ist, wird der Ansatz durch ein Sieb der Maschenweite 5 mm passiert und das Granulat im Trockenschrank bei 40 °C über Nacht vom Lösemittel befreit.

Diese Mischungen setzen sich im unverdichteten Zustand nach Anzündung explosionsartig um und entwickeln dabei eine starke Hitze. Eine Auslösung kann durch offene Flammen oder elektrostatische Entladungen erfolgen.

Die fertigen Sätze wurden in einem zylindrischen Presswerkzeug (20 mm Durchmesser) zu 10 g Pellets bei 100 MPa Pressdruck und 20 s Haltezeit verdichtet. Die Pellets wurden bis zum Abbrand in einem Exsikkator gelagert.

Zum Abbrand wurden die Pellets an einer Stirnseite des Zylinders mit einem elektrischen Anzünder versehen. Die so präparierten Zylinder wurden auf eine 80 × 80 × 6 mm Stahlplatte geklebt und in einem feuerfesten Abzug angezündet. Die Abbrandgeschwindigkeit und die Strahlstärken wurden mit einem 2-Kanal-Radiometer (Rm 6600) mit zwei pyroelektrischen Detektoren (Rkp 575) und 2–3 und 3–5 μm Bandpassfiltern bei 1 m Abstand von der Tablettenkante gemessen (alle Laser Probe, Utica, NY, Inc., USA). Das Radiometer wurde vorher mit einem auf 1273 K geheizten Schwarzkörperstrahler (SR 32, CI-Electro-Optical Systems, Haifa, Israel) geeicht.

Dank

T. M. Klapötke, H. Radies und K. Lux danken der Ludwig-Maximilians-Universität München (LMU) und dem Armament Research, Development and Engineering Center (ARDEC), Aberdeen, USA, für finanzielle Unterstützung. E.-C. Koch dankt V. Weiser, Fraunhofer ICT/Pfinztal, Deutschland, für wertvolle Diskussionen.

- [1] E.-C. Koch, A. Dochnahl, *Propellants Explos. Pyrotech.* **2000**, *25*, 37–40.
- [2] E.-C. Koch, *Z. Naturforsch.* **2001**, *56B*, 512–516.
- [3] E.-C. Koch, *Propellants Explos. Pyrotech.* **2005**, *30*, 209–215.
- [4] E. C. Julian, F. G. Crescenzo, R. C. Meyers, US Patent 3.753. 811, **1973**.
- [5] S. M. Caulder, J. R. Leon, L. Luense, 33rd International Pyrotechnics Seminar, Fort Collins (USA) **2006**, S. 53.
- [6] E.-C. Koch, *Propellants Explos. Pyrotech.* **2001**, *26*, 3–11.
- [7] E.-C. Koch, *Propellants Explos. Pyrotech.* **2006**, *31*, 3–19.
- [8] E.-C. Koch, *Propellants Explos. Pyrotech.* **2009**, *34*, 6–12.
- [9] E.-C. Koch in *Handbook of Combustion, New Technologies*, Vol. 5, (Hrsg.: M. Lackner, F. Winter, A. K. Agrawal), Wiley-VCH, Weinheim, **2010**, S. 355–402.
- [10] E.-C. Koch, DE Patent 1020041886, **2005**.
- [11] S. Bernhardt, M.-J. Crawford, T. M. Klapötke, H. Radies, 10th Seminar – New Trends in Research of Energetic Materials, Pardubice (Czech Republic) **2007**, S. 532–540.
- [12] M.-J. Crawford, T. M. Klapötke, H. Radies, 11th Seminar – New Trends in Research of Energetic Materials, Pardubice (Czech Republic) **2008**, S. 735–746.
- [13] M.-J. Crawford, A. Hahma, T. M. Klapötke, H. Radies, E.-C. Koch, 19th Winter Fluorine Conference, St. Petersburg, FL (USA) **2009**.
- [14] H. Radies, Dissertation, Ludwig-Maximilians-Universität München, München, **2009**.
- [15] E.-C. Koch, A. Hahma, T. M. Klapötke, H. Radies, *Propellants Explos. Pyrotech.* **2010** *35*, 248–253.
- [16] E.-C. Koch, T. M. Klapötke, A. Hahma, H. Radies, S. Scheutzow, 41. ICT Jahrestagung, **2010**, Karlsruhe (Deutschland), P-133.
- [17] J. N. Towning, 14th International Pyrotechnics Se-

- minar, Jersey Channel Islands (Great Britain) **1989**, S. 537.
- [18] N. Davies, D. Holley, 22nd International Pyrotechnics Seminar, Fort Collins, CO (USA) **1996**, S. 469.
- [19] M.-J. Crawford, T. M. Klapötke, H. Radies, *J. Fluorine Chem.* **2008** *129*, 1199–1205.
- [20] B. McBride, S. Gordon, Computer Program for Calculation of Complex Chemical Equilibrium Compositions and Applications, NASA Reference Publications 1311, Lewis Research Center, Cleveland Ohio (USA) **1994**.
- [21] J. Warnatz, U. Maas, R. W. Dibble, *Verbrennung*, 3. Auflage, Springer, Berlin, **2001**, S. 50.
- [22] T. M. Klapötke, F. A. Martin, N. T. Mayr, J. Stierstorfer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2010**, *636*, 2555–2564.
- [23] CRYSTALIS CCD (Version 1.171.27p5 beta; release 01-04-2005 CrysAlis171.NET), Oxford Diffraction Ltd., Abingdon (U. K.) **2005**.
- [24] CRYSTALIS RED, (Version 1.171.27p5 beta; release 01-04-2005 CrysAlis171.NET), Oxford Diffraction Ltd., Abingdon (U. K.) **2005**.
- [25] SCALE3 ABSPACK, An Oxford Diffraction program (Version 1.0.4, gui 1.0.3), Oxford Diffraction Ltd., Abingdon (U. K.) **2005**.
- [26] G. M. Sheldrick, SHELXS-97, Program for the Solution of Crystal Structures, University of Göttingen, Göttingen (Germany) **1997**. See also: G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.* **1990**, *A46*, 467–473.
- [27] G. M. Sheldrick, SHELXL-97, Program for the Refinement of Crystal Structures, University of Göttingen, Göttingen (Germany) **1997**. See also: G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.* **2008**, *A64*, 112–122.
- [28] A. L. Spek, PLATON, A Multipurpose Crystallographic Tool, Utrecht University, Utrecht (The Netherlands) **2010**. See also: A. L. Spek, *J. Appl. Crystallogr.* **2009**, *D65*, 148–155.
- [29] A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101. Auflage, de Gruyter, Berlin, **2007**, S. 1842.
- [30] S. L. Burn, 33rd International Pyrotechnics Seminar, Fort Collins, CO (USA) **2006**, S. 493.