



Chlorfreie Pyrotechnik: „grüne“ Emission blauen Lichtes durch Kupfer(I)-iodid**

Thomas M. Klapötke,* Magdalena Rusan und Jesse J. Sabatini*

Abstract: Die Erzeugung blauen Lichtes in pyrotechnischen Formulierungen wurde ohne den Einsatz von chlorhaltigen Verbindungen erreicht, wobei sich Kupfer(I)-iodid als geeigneter molekularer Emittor blauen Lichtes herausgestellt hat. Im Vergleich zu chlorhaltigen Formulierungen wurden durch die beste blau brennende Formulierung auf Basis von Kupfer(I)-iodid eine höhere spektrale Reinheit, Lichtintensität und Brenndauer erzielt. Ebenso erwies sich diese Formulierung als unempfindlich gegenüber Schlag, Reibung und Hitze.

Die Erzeugung blau gefärbter Flammen in der Pyrotechnik ist eine anspruchsvolle Aufgabe und erfordert eine genaue Einstellung verschiedener Parameter, darunter das spezifische Verhältnis der Komponenten, ein bestimmtes Reaktionsverhalten und die Verbrennungstemperatur.^[1] In der Pyrotechnik wird die blaue Farbe durch die Verwendung von Kupfer oder Kupferverbindungen erreicht, wobei eine chlorhaltige Verbindung vorhanden sein muss, um das im Blauen emittierende Kupferchlorid (CuCl) zu erzeugen. Zurzeit wird diese lichtemittierende Verbindung als die beste im blauen Bereich des sichtbaren Spektrums angenommen, der sich von 435 bis 480 nm erstreckt, wobei für diese Verbindung Banden zwischen 428 und 452 nm sowie zwischen 476 und 488 nm beobachtet werden.^[1,2] Kupfer(I)-chlorid gilt als besonders unstabile Verbindung, die sich bei Temperaturen oberhalb von 1200°C zersetzt. Es wird angenommen, dass die Zersetzung in einer sauerstoffreichen Flamme stattfindet, wobei Kupfer(II)-oxid (CuO) und Kupfer(I)-hydroxid (CuOH) entstehen. Während CuOH im Grünen zwischen 525 und 555 nm emittiert, werden für CuO Banden im roten Bereich beobachtet, was sich als roter Saum auf der Flammenspitze äußert.^[3] Die Theorie, dass sich CuCl bei 1200°C zersetzt, wurde von Sturman mithilfe theoretischer Methoden kontrovers diskutiert, indem er durch thermodynamische Modellrechnungen (NASA-CEA code) zeigte, dass hervorragende blaue Flammen auch bei viel höheren Temperaturen erreicht werden können.^[4]

Um blaue Flammen zu erzeugen, werden oft die Oxidatoren Kaliumperchlorat oder Ammoniumperchlorat eingesetzt, da sie das benötigte Chlor bereitstellen. Allerdings ist der Einsatz von Perchloraten in pyrotechnischen Formulierungen unerwünscht, da sie ökologisch bedenklich sind.^[5] Damit CuCl entstehen kann, werden in Formulierungen, die blaues Licht emittieren, polychlorierte organische Verbindungen wie Polyvinylchlorid verwendet, um so einen Überschuss an Chlor zu gewährleisten.^[1] In der Literatur gibt es widersprüchliche Meinungen zur Menge an erzeugten giftigen polychlorierten organischen Verbindungen, die während des Abbrandes chlorhaltiger pyrotechnischer Verbindungen entstehen. Solche toxischen Verbindungen enthalten die in hohem Maße krebserregenden polychlorierten Biphenyle (PCB) ebenso wie die polychlorierten Dibenzo-*p*-dioxine (PCDD) und Dibenzofurane (PCDF). Während Fleischer et al.^[6] angeben, dass während eines Feuerwerks nur geringe Mengen an PCB, PCDD und PCDF entstehen, wurden von Dyke und Coleman^[7] wesentlich höhere Konzentrationen solcher karzinogenen Verbindungen festgestellt. Aufgrund dieser bedenklichen Eigenschaften, die von Perchloraten und chlorierten organischen Verbindungen ausgehen, ist die Entwicklung von blau emittierenden Formulierungen, die frei von solchen Verbindungen sind, von großem Interesse.

Als umweltfreundliche Alternative in blau emittierenden Pyrotechnika könnte Kupfer(I)-iodid (CuI) eingesetzt werden, da es bekanntlich im Blauen bei 460 nm emittiert,^[8] obwohl es als Emittor in blau erzeugenden pyrotechnischen Formulierungen hoher Farbqualität noch nicht beschrieben wurde. Beim Abbrand CuI-basierter Formulierungen werden wahrscheinlich polyiodierte Bisphenyle (PIB) gebildet, von denen man annimmt, dass sie keine gesundheitlichen Risiken aufweisen, da von ihrem Einsatz in der Medizin als Kontrastmittel in der Radiologie berichtet wird.^[9]

Die Verwendung von Kupferiodat ($\text{Cu}(\text{IO}_3)_2$) als Oxidator und Farbgeber in chlorfreien blau brennenden Formulierungen erscheint sinnvoll, da während des Verbrennungsprozesses die blau emittierende Verbindung CuI gebildet wird. $\text{Cu}(\text{IO}_3)_2$ kann einfach aus Kaliumiodat und Kupfernitrat hergestellt werden^[10] und ist unempfindlich gegenüber Wärme, Schlag und Reibung. In der Literatur wird berichtet, dass Formulierungen, die auf CuCl als blauem Lichtemitter beruhen, qualitativ die besten blauen Flammen zeigen.^[11]

Zur Untersuchung blau brennender Formulierungen, die Kupferiodat gleichzeitig als Oxidator und Farbgeber ohne zusätzliche chlorhaltige Verbindungen enthalten, wurde als Vergleichsformulierung die blau brennende Formulierung von Shimizu^[11a] ausgewählt, die aus 68 % Kaliumperchlorat, 15 % Kupfer, 17 % Polyvinylchlorid und 5 % Stärke (Tabel-

[*] Prof. Dr. T. M. Klapötke, Dr. M. Rusan
Department Chemie
Ludwig-Maximilians-Universität München
Butenandtstraße 5-13, Haus D, 81377 München (Deutschland)
E-Mail: tmk@cup.uni-muenchen.de

Dr. J. J. Sabatini
Pyrotechnics Technology and Prototyping Division
U.S. Army RDECOM-ARDEC
Picatinny Arsenal, NJ 0706-5000 (USA)
E-Mail: jesse.j.sabatini.civ@mail.mil

[**] Wir danken der LMU, ARL, ONR und ARDEC für finanzielle Unterstützung.

Tabelle 1: Shimizus chlorhaltige, blau brennende Formulierung.

	KClO ₄ [Gew.-%]	Cu [Gew.-%]	PVC [Gew.-%]	Stärke [Gew.-%]
Kontrolle	68	15	17	5

le 1) besteht und mithilfe der hier verwendeten Messapparatur untersucht wurde.

Die Ergebnisse der Untersuchung der chlorhaltigen Kontrollformulierung **A** sind in Tabelle 2 zusammengefasst und zeigen die ermittelte Brenndauer (BD), die dominante

Tabelle 2: Messergebnisse der Kontrollformulierung.

	BD [s]	DW [nm]	SR [%]	LS [cd]	LE [cdsg ⁻¹]	IS [J]	FS [N]	T _{Zers.} [°C]
Kontrolle	4	475 (552)	61	54	360	8	324	307

Wellenlänge (DW), die spektrale Reinheit (SR), die Lichtstärke (LS) und die Lichteffizienz (LE). Ebenfalls wurden die Empfindlichkeit gegenüber Schlag (IS für impact sensitivity) und Reibung (FS für friction sensitivity), genauso wie die Zersetzungstemperatur gemessen. Obwohl die Kontrollformulierung eine intensiv blaue gefärbte Flamme beim Abbrand zeigte, wurden zwei Werte der dominanten Wellenlänge gemessen, die bei 475 nm im blauen und bei 552 nm im grünen Bereich des sichtbaren Spektrums auftreten. Die letzte Bande kann auf die Entstehung von CuOH während des Abbrandes zurückgeführt werden. Eine spektrale Reinheit von 61 % und eine Lichtstärke von 54 cd wurden ermittelt. Die Kontrollformulierung ist relativ unempfindlich gegenüber Schlag, Reibung und Hitze und zeigt eine Schlagempfindlichkeit von 8 J, eine Reibeempfindlichkeit von 324 N und eine Zersetzungstemperatur von 307 °C.

Es wurden mehrere Kupferiodat-haltige Formulierungen in Kombination mit verschiedenen Reduktionsmitteln wie 5-Aminotetrazol, Nitroguanidin, Kupfer und Stärke untersucht. Allerdings brannten sie entweder nicht einwandfrei, sondern glühten nur, oder sie brannten nicht mit blauer Flammenfarbe.

Da 5-Aminotetrazol als einziges Reduktionsmittel nicht die für den Abbrand benötigte Energie lieferte, wurde Magnesium dazugegeben, mit dem Ziel, die Reaktionstemperatur zu erhöhen, um so einen effizienten Verbrennungsvorgang zu ermöglichen. Die Zusammensetzungen dieser Formulierungen sind in Tabelle 3 gezeigt. Formulierung **1**, die nur 53 % Kupferiodat enthält, brannte schlecht und nicht mit blauer Flammenfarbe. Die Formulierungen **2–4** zeigten blaue Flammenfarben, aber auch Rauch und Rückstände wurden beobachtet. Während die Formulierungen **2–4** eine annehmbare Empfindlichkeit gegenüber Schlag, Reibung und Hitze aufwiesen, wurden Flammen schlechter Farbqualität mit je-

Tabelle 3: Formulierungen **1–4**.

	Cu(IO ₃) ₂ [Gew.-%]	5-At [Gew.-%]	Mg [Gew.-%]	Epon 828/Epikure 3140 [Gew.-%]
1	53	35	5	7
2	65	15	15	5
3	75	5	15	5
4	75	12	8	5

Tabelle 4: Messergebnisse der Formulierungen **2–4**.

	BD [s]	DW [nm]	SR [%]	LS [cd]	LE [cdsg ⁻¹]	IS [J]	FS [N]	Korngröße [μm]	T _{Zers.} [°C]
2	5	468 (546)	58	45	375	10	> 360	< 100	164
3	5	480 (555)	51	76	633	10	> 360	< 100	167
4	6	465 (532)	56	80	800	8	> 360	< 100	170

weils einer spektralen Reinheit, die unter jener der Kontrollformulierung lag (Tabelle 4), erzielt.

Gegenüber den zuvor genannten Formulierungen enthalten nun die Formulierungen **5–8** Kupferiodid als zusätzliche Farbgeber. Außerdem enthält Formulierung **7** zusätzlich Harnstoff und Formulierung **8** Kupferpulver statt 5-Aminotetrazol (Tabelle 5). Zwar waren die Lichtstärken dieser Formulierungen niedriger als jene der chlorhaltigen Kontrollformulierung, jedoch wurde für die Formulierungen **6**

Tabelle 5: Formulierungen **5–8**.

	Cu(IO ₃) ₂ [Gew.-%]	5-At [Gew.-%]	Mg [Gew.-%]	CuI [Gew.-%]	Harnstoff [Gew.-%]	Cu [Gew.-%]	Epon 828/Epikure 3140 [Gew.-%]
5	65	7	15	8	—	—	5
6	65	7	5	18	—	—	5
7	65	7	5	10	4	—	5
8	65	—	13	10	—	7	5

und **8** eine höhere spektrale Reinheit mit dominanten Wellenlängen im blauen Bereich gemessen. Der große Überschuss an CuI in Formulierung **6** trug zur Erhöhung der spektralen Reinheit bei. Allerdings zeigt diese Formulierung nur eine mäßige Schlagempfindlichkeit (Tabelle 6).

Tabelle 6: Messergebnisse der Formulierungen **5–8**.

	BD [s]	DW [nm]	SR [%]	LS [cd]	LE [cdsg ⁻¹]	IS [J]	FS [N]	Korngröße [μm]	T _{Zers.} [°C]
A	4	475 (552)	61	54	360	8	324	307	307
5	4	470 (555)	59	67	447	10	> 360	< 100	173
6	4	473 (555)	65	42	280	5	> 360	< 100	161
7	3	480 (527)	56	32	160	5	> 360	< 100	167
8	4	470 (551)	60	41	273	5	> 360	< 100	170

Jennings-White beschrieb eine blau emittierende Formulierung, die aus 50 % Guanidiniumnitrat, 20 % Parlon, 15 % Kupfer und 15 % Magnesium besteht;^[12] sie diente als Vorlage für die Cu(IO₃)₂-basierten Formulierungen, die in Anlehnung an ihre Zusammensetzung hergestellt und untersucht wurden (Tabelle 7). Die Kombination von Magnesium und

Tabelle 7: Formulierungen 9–11.

	Cu(IO ₃) ₂ [Gew.-%]	Guanidinium- nitrat [Gew.-%]	Mg [Gew.-%]	Harnstoff [Gew.-%]	Cu [Gew.-%]	Epon 828/Epikure 3140 [Gew.-%]
9	15	50	9	21	—	5
10	20	50	10	—	15	5
11	30	35	9	21	—	5

den beiden weiteren Reduktionsmitteln Harnstoff und Kupfer wurde getestet. Während Formulierung **9** sich nicht zünden ließ, brannten die Formulierungen **10** und **11** effizient mit intensiv blau gefärbter Flamme ab. Im Unterschied zu den vorherigen, CuI-basierten, blau brennenden pyrotechnischen Mischungen wurden beim Abbrand der Formulierungen **10** und **11** kein Rauch und keine Rückstände beobachtet.

Gegenüber der Kontrollmischung wurden für die Formulierungen **10** und **11** längere Brennzeiten sowie eine höhere spektrale Reinheit und Lichtintensität festgestellt. Besonders erwähnenswert ist die Formulierung **10**, da sie eine um 33 % höhere Lichtstärke sowie einen dreimal höheren Wert der Lichteffizienz als die Kontrollformulierung aufweist. Außerdem sind die Formulierungen **10** und **11** weder schlag- noch reibeempfindlich und haben zweckmäßig hohe Zersetzungstemperaturen (Tabelle 8).

Zusätzlich zu den experimentellen Nachweisen wird anhand der Farbwerte der Formulierungen **10** und **11** im CIE-Chromatizitätsdiagramm (Abbildung 1) verdeutlicht, dass sie für die Emission blauen Lichtes gut geeignet sind.

Mehrere blau brennende Formulierungen, die auf Kupfer(I)-iodid als molekularem Emittor basieren, wurden untersucht. Es wurde festgestellt, dass Cu(IO₃)₂ ein geeigneter Oxidator ist, um die Emission blauen Lichtes auf Basis von molekularem Kupfer(I)-iodid zu erreichen. Nur solche Formulierungen, die zusätzlich zu den verschiedenen stickstoffreichen Reduktionsmitteln Magnesium enthielten, zeigten ein brauchbares und anwendbares Brandverhalten. Die besten Ergebnisse wurden durch die pyrotechnischen Mischungen erreicht, die Kupferiodat, Magnesium und Guanidiniumnitrat sowie Harnstoff oder Kupfer als zusätzliche Reduktionsmittel enthielten (Formulierungen **10** und **11**). Die beste Leistung wurde von Formulierung **10** erzielt, die eine wesentlich höhere Brenndauer, spektrale Reinheit und Lichtstärke als die chlorhaltige Kontrollmischung aufwies. Zusammengefasst erfordert die Erzeugung blauer Flammen nicht unbedingt das Vorhandensein von CuCl als Emittor blauen Lichtes. Dies kann ebenfalls durch CuI unter Einsatz geeigneter abgestimmter Formulierungen erreicht werden. Dass hierdurch die mögliche Bildung von hochgiftigem PCB, PCDF und PCDD vermieden wird, ist ein Vorteil im Hinblick auf die Entwicklung „grüner“ Pyrotechnika.

Tabelle 8: Messergebnisse der Formulierungen **10** und **11**.

	BD [s]	DW [nm]	SR [%]	LS [cd]	LE [cdsg ⁻¹]	IS [J]	FS [N]	Korngröße [μm]	T _{Zers.} [°C]
A	4	475 (552)	61	54	360	8	324	307	307
10	6	477 (555)	64	80	1067	>40	>360	<100	198
11	6	476 (525)	63	78	780	>40	>360	<100	180

Experimentelles

VORSICHT! Bei den hier beschriebenen Formulierungen könnte es sich um explosive Mischungen handeln, die empfindlich gegenüber Schlag, Reibung, Hitze und elektrostatische Entladung sein können. Obwohl keine Empfindlichkeiten während der Arbeit mit diesen Materialien festgestellt wurden,

wird zur Vorsicht geraten. Es wird empfohlen, Sicherheitsmaßnahmen, wie das Tragen von Schutzbrille, Gesichtsschutz, Schutzweste, Kevlarhandschuhen und Gehörschutz, zu ergreifen.

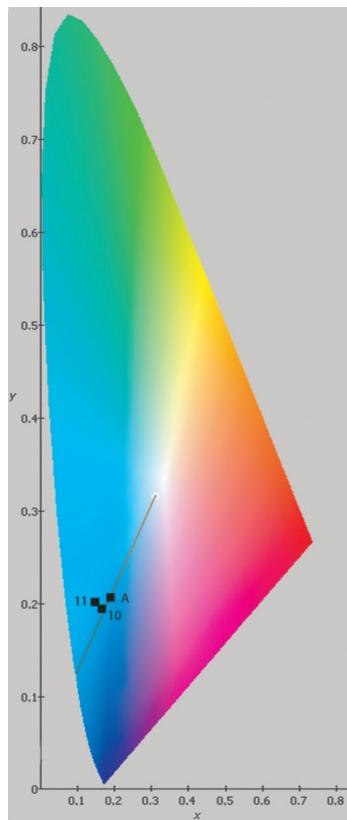


Abbildung 1. CIE-1931-Chromatizitätsdiagramm der Formulierungen A, **10** und **11**.

Kupferiodat, Kupfer, Kaliumperchlorat, Harnstoff, 5-Aminotetrazol, Nitroguanidin, Guanidiniumnitrat, Polyvinylchlorid, Magnesium und Kupferiodid wurden von abcr, Aldrich, Fluka und Acros bezogen und ohne weiteren Reinigungsschritt verwendet. Die pyrotechnischen Mischungen wurden erhalten, indem alle Komponenten bis auf den Binder in einem Mörser gründlich vermahlen wurden. Anschließend wurden die gemörserten Mischungen zur entsprechenden Menge an Binder (Epon 828/Epikure 3140) gegeben und 15 min lang mit einem Kunststoffspatel verrührt und wieder gemörsert. Die Mischungen wurden dann zu Pellets von jeweils 0.6 g mit einem Gewicht von 2000 kg gepresst und bei 60 °C über Nacht im Ofen getrocknet. Der Abbrand wurde mithilfe einer digitalen Videokamera (SONY, DCR-HC37E) aufgezeichnet, wobei die Farbigkeit, Rauchentwicklung und Menge an Rückständen jeder Formulierung bewertet wurden. Die spektrometrischen Messungen wurden mithilfe eines HR2000 + ES-Spektrometers durchgeführt, der

mit einem ILX511B-linearen-Silicium-CCD-Zeilensensor ausgestattet ist und mit der entsprechenden Software von Ocean Optics bedient wird, wobei der Detektor-Proben-Abstand einen Meter beträgt. Basierend auf dem 1931-CIE-Farbraum und bezogen auf das Normlicht C wurden die dominante Wellenlänge (DW) und spektrale Reinheit (SR) gemessen. Für die Bestimmung der Lichtstärke (LS) und Lichteffizienz (LE) wurden Pellets von jeweils 0.6 g verwendet. Pro Formulierung wurden fünf Proben gemessen, und die gemittelten Messwerte basieren auf dem kompletten Abbrand der Formulierungen. Die Zersetzungstemperaturen wurden mithilfe einer Linseis-PT10-DSC-Apparatur (Heizrate 5 °C pro Minute) gemessen.^[13] Die Schlag- und Reibeempfindlichkeiten wurden mithilfe der BAM-Fallhammer- und BAM-Reibetester bestimmt.^[14-18] Die Empfindlichkeiten entsprechen den „UN Recommendations on the Transport of Dangerous Goods“.^[19] Schlag: unempfindlich > 40 J, wenig empfindlich > 35 J, empfindlich > 4 J, sehr empfindlich 4 J; Reibung: unempfindlich > 360 N, wenig empfindlich = 360 N, empfindlich < 360 N > 80 N, sehr empfindlich < 80 N, extrem empfindlich < 10 N.

Eingegangen am 12. Mai 2014

Online veröffentlicht am 9. Juli 2014

Stichwörter: Blaue Flamme · Farbwerte · Kupfer · Pyrotechnik · Empfindlichkeiten

- [1] J. A. Conkling, C. J. Mocella, *Chemistry of Pyrotechnics: Basic Principles and Theory*, 2 Taylor and Francis, Boca Raton, **2011**.
- [2] a) B. E. Douda, RDTN 71, Crane, IN: U.S. Naval Ammunition Depot, **1964**; b) K. L. Kosanke, B. J. Kosanke, *Pyrotechnic Chemistry, Journal of Pyrotechnics*, Pyrotechnica, Whitewater, **2004**, Kap. 9.
- [3] T. Shimizu, *Fireworks: The art, science and technique*, Tokyo: T. Shimizu, **1981**.

- [4] B. T. Sturman, *Propellants Explos. Pyrotech.* **2006**, *31*, 70.
- [5] a) United States Environmental Protection Agency, *Interim Health Advisory for Perchlorate*, **2008**, S. 1–35, http://www.epa.gov/safewater/contaminants/unregulated/pdfs/healthadvisoryperchlorate_interim.pdf; b) C. Hogue, *Chem. Eng. News* **2011**, *89*, 6.
- [6] O. Fleischer, H. Wichmann, W. Lorenz, *Chemosphere* **1999**, *39*, 925.
- [7] D. Dyke, P. Coleman, *Organohalogen Compd.* **1995**, *24*, 213.
- [8] A. P. Hardt, *Pyrotechnics*, **2001**, Post Falls, ID: Pyrotechnica Publications.
- [9] M. Dugast-Zrihen, D. Meyer, US Patent US005618977A, **1997**.
- [10] K. Nassau, A. S. Cooper, J. W. Shiever, B. E. Prescott, *J. Solid State Chem.* **1973**, *8*, 260.
- [11] a) T. Shimizu, *Pyrotechnica* **1980**, *6*, 5; b) C. Jennings-White, *Pyro. Guild Int. Bull.* **1988**, *59*, 31; c) T. Shimizu, *Fireworks, The Art, Science and Technique, Bd. II*, (Hrsg.: A. Schuman), Pyrotechnica, Austin, **1983**, S. 81.
- [12] C. Jennings-White, *Pyrotechnica XV*, Pyrotechnica, Austin, **1993**.
- [13] <http://www.linseis.com>.
- [14] NATO standardization agreement (STANAG) on explosives, *impact sensitivity tests*, no. 4489, 1. Aufl., 17. September 1999.
- [15] WIWEB-Standardarbeitsanweisung 4–5.1.02, Ermittlung der Explosionsgefährlichkeit, hier der Schlagempfindlichkeit mit dem Fallhammer, 8. November 2002.
- [16] <http://www.bam.de>.
- [17] NATO standardization agreement (STANAG) on explosive, *friction sensitivity tests*, no. 4487, 1. Aufl., Aug. 22, **2002**.
- [18] WIWEB-Standardarbeitsanweisung 4–5.1.03, Ermittlung der Explosionsgefährlichkeit oder der Reibeempfindlichkeit mit dem Reibeapparat, 8. November 2002.
- [19] UN Recommendations on the Transport of Dangerous Goods, Model Regulations, 15. Aufl., United Nations, New York and Geneva, **2007**.