

Hinweis

Bei dieser Datei handelt es sich um ein Protokoll, das einen Vortrag im Rahmen des Chemielehramtsstudiums an der Uni Marburg referiert. Zur besseren Durchsuchbarkeit wurde zudem eine Texterkennung durchgeführt und hinter das eingescannte Bild gelegt, so dass Copy & Paste möglich ist – aber Vorsicht, die Texterkennung wurde nicht korrigiert und ist gerade bei schlecht leserlichen Dateien mit Fehlern behaftet.

Alle mehr als 700 Protokolle (Anfang 2007) können auf der Seite http://www.chids.de/veranstaltungen/uebungen_experimentalvortrag.html eingesehen und heruntergeladen werden.

Zudem stehen auf der Seite www.chids.de weitere Versuche, Lernzirkel und Staatsexamensarbeiten bereit.

Dr. Ph. Reiß, im Juli 2007

409

CHEMIE
DER
FEUERWERKSKÖRPER

(EXPERIMENTALVORTRAG I)

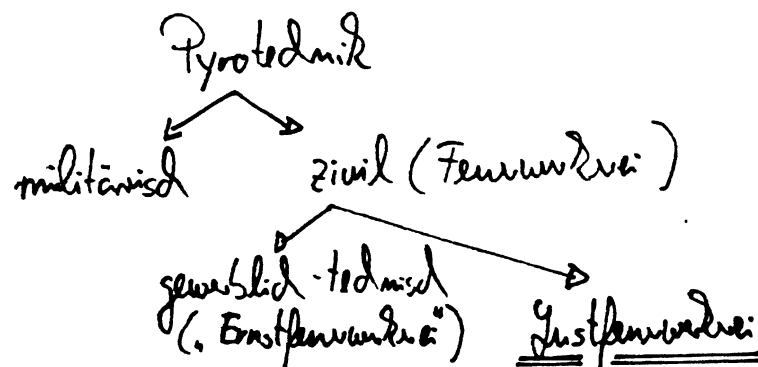
VON
DIRK PILGRAM

INHALTSVERZEICHNIS

1. Einleitung
2. Reaktionsvoraussetzungen und
-bedingungen
3. Sonderrolle : Schwarzpulver
4. Feuerwerkssätze
 - 4.1. Leuchtsätze
 - 4.2. Knallsätze
 - 4.3. Pfeifsätze
5. Krönung der Lustfeuerwerkerei :
Die Rakete

1. EINLEITUNG

Die Pyrotechnik wird wie folgt untergliedert :
(Tafelbild)



In diesem Sinne müßte das Thema dieses Experimentalvortrags eigentlich genauer mit " Chemie der Lustfeuerwerkerei " bezeichnet werden.

Wie es der Name schon vorgibt, soll es sich dabei um einen gefahrlosen ästhetischen Genuß handeln.

Leider verursachen die Feuerwerkskörper, für die die Bürger der BRD zu Silvester ca. 120 Millionen DM ausgeben, auch die höchste Einsatzbereitschaft von Polizei, Ambulanz und Feuerwehr im Jahr.

Große Verbreitung erfuhr die Lustfeuerwerkerei in unserem Kulturraum durch die sog. " Fahrenden Händler " im Mittelalter und der Renaissance, die mit allerlei Schaustücken zur Belustigung beitrugen. Zwei dieser historischen Versuche möchte ich im folgenden vorstellen.

1. Versuch

" Pharaoschlange " nach Witt

In einer Abdampfschale wird aus Zigarettenasche ein kleiner Hügel geformt. Auf die Spitze gibt man 3 Emser - Pastillen (übereinander). Der Aschehügel wird nun mit Äthanol getränkt und angezündet.

Aus der Schale steigt eine schwarze " Schlange " , die bis zu 60 cm lang werden kann.

In den Emser - Pastillen befindet sich neben Zucker vor allem auch Na_2CO_3 . Durch die Hitze der Flamme wird der Zucker zu einer zähen Masse, in der das freiwerdende CO_2 eingeschlossen werden kann und denselben aufschäumt.

2. Versuch

" Fliegendes Feuer "

Man nimmt eine kleine Menge Bärlappsporen (Lycopodium) in den Mund (ca. 1 Eßlöffel) und bläst fein verteilt diese Sporen in eine offene Flamme (z.B. Feuerzeug). Es bildet sich ein Feuerball.

Die sehr fein verteilten Sporen reagieren mit dem Luftsauerstoff und verbrennen dabei lebhaft (hohe Oberflächenenergie). Unterstützt wird dies durch die in den Sporen befindlichen ätherischen Öle.

Nach diesem kurzen Ausflug in die Historie will ich mich nun im zweiten Teil mit den Reaktionsvoraussetzungen und -bedingungen in der Feuerwerkerei auseinandersetzen.

2. REAKTIONSVORAUSSETZUNGEN UND -BEDINGUNGEN

Zunächst einmal läßt sich festhalten, daß wir es bei pyrotechnischen Mischungen stets mit einer Kombination aus einer oxidierenden - in der Regel einem Sauerstoffträger - und einer reduzierenden (Brennstoff) Komponente zu tun haben. Daneben werden auch Stoffe eingesetzt, die

Einfluß auf den Verlauf der Reaktion nehmen können, wie Katalysatoren, Inhibitoren oder flammenfärbende Zusätze. (Folie 2)

Oxidationsmittel

Salze von saurestoffreichen Säuren
 vor allem: Nitrate, Chlorate, Perchlorate

Brennstoffe

Zunder, Holzkohle, Stärke, Cellulose
 Me: Mg, Al
 Nimm: S, P

Katalysatoren

Co_2O_3 , Cr_2O_3

Inhibitoren

meist Sulfate oder Carbonate

Zusätze

z.B. flammenfärbende
 vor allem Sr-, Mo-, Ba-Salze

Eine wichtige Größe, neben den Schmelz- und Zersetzungspunkten der Oxidationsmittel, die ein Pyrotechniker bei der Herstellung pyrotechnischer Sätze beachten muß, ist die Standardbildungsenthalpie. Sie gibt einmal Aufschluß über die Stabilität der Verbindungen (je negativer der Wert, desto energieärmer das System und damit umso stabiler), zum anderen läßt sich die Reaktionsenthalpie aus der Bildungsenthalpie berechnen. (Folie 3)

<u>ΔH_f in kJ/mol</u>	<u>Mögliche Produkte</u>
KClO ₃ : -293,9	KCl : -435,7
KClO ₄ : -303,1	K ₂ CO ₃ : -1138,0
NaNO ₃ : -367,9	K ₂ SO ₄ : -1483,0
KNO ₃ : -395,3	Al ₂ O ₃ : -1686,1
Ba(NO ₃) ₂ : -800,7	P ₄ O ₁₀ : -3096,0

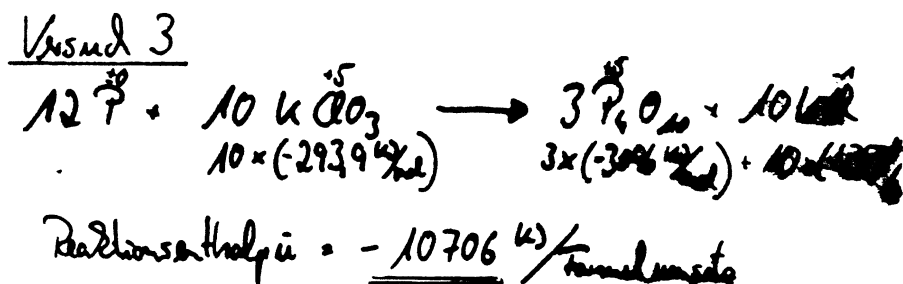
$$\text{Reaktionsenthalpie} = \Delta H_f (\text{Produkte}) - \Delta H_f (\text{Edukte})$$

Mit meinem 3. Versuch möchte ich demonstrieren, warum ich auf Sätze mit hoher Destabilität in meinem weiteren Vortrag verzichtet habe.

3. VERSUCH

Roter Phosphor und Kaliumchlorat

Jeweils eine kleine Spatelspitze beider Substanzen werden übereinandergehäuft. Mit einer Eisenstange wird nun auf dieses Gemisch kräftig geschlagen. Es kommt zur Explosion. Die relativ gering zugeführte mechanische Energie reicht zur Zündung aus. (Folie 3 b)



Das genaue Reaktionsgeschehen beim Abbrand pyrotechnischer Mischungen ist nur sehr schwer und mit sehr aufwendigen Untersuchungsmethoden zu untersuchen (differentielle Thermoanalyse, Thermogravimetrie). Es gibt Änderungen der Kristallstruktur, Schmelz- und Verdampfungsvorgänge, sowie Reaktionen zwischen allen Aggregatzuständen. Reaktionen, die bei solch hohen Temperaturen ablaufen, gehören zu dem undurchsichtigsten Gebiet der Physikalischen Chemie.

Einige Probleme will ich nun exemplarisch an der Schwarzpulverreaktion erläutern.

3. SONDERROLLE: SCHWARZPULVER

Schwarzpulver besteht optimal aus: (Folie 4)

Schwarzpulver: KNO_3 (75%), Holzkohle (15%)
(davon 2,9% H_2O), Schwefel (10%)

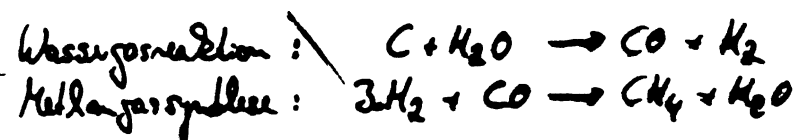
Eine Möglichkeit, ablaufende Reaktionen abzuschätzen, besteht in der Analyse der Endprodukte.

Eine solche Analyse der Schwarzpulverreaktion veröffentlichte Bunsen 1857 zusammen mit seinem Schüler L. Schischkoff. (Folie 4)

Produkte: gasförmig (31%): H_2, CO_2, CO, CH_4
 H_2S, H_2
fest (69%): $K_2CO_3, K_2SO_4, K_2S_2O_3,$
 $K_2S_2, KSCN, (NH_4)_2CO_3$

Bunsen entdeckte allerdings nicht das entstehende CH_4 . Ihm blieb deswegen sowohl das in der Kohle absorbierte Wasser als auch eine für die weitere Entwicklung der Chemie wichtige Reaktion verborgen, die in der Schwarzpulverreaktion stattfindet.

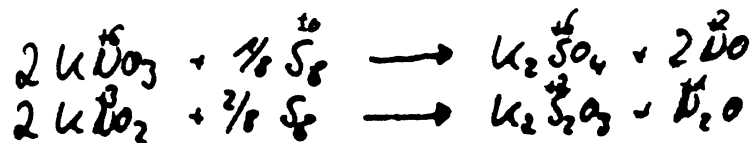
Dies entdeckten dann die Chemiker Abel und Noble. 1880. (Folie 4)



Betrachtet man also die Produkte, so ergeben sich Fragen, deren Beantwortung Rückschlüsse auf den Reaktionsablauf zulassen:

z.B. Wie kann sich bei der Reaktion $S_2O_3^{2-}$ bilden ?

Das Nitrat oxidiert den Schwefel in der Salzschmelze in die Oxidationsstufe +6 (Folie 4)



Das Nitrit allerdings wäre in der Lage, den Schwefel unter diesen Reaktionsbedingungen auf +2 zu oxidieren.

So deutet also der Tatbestand, daß nach der Nitrat - Kohle - Reaktion die nucleophile Addition des Nitrit - Ions an Schwefel vonstatten geht, auf ein sehr viel komplexeres Reaktionsgeschehen hin. (Folie 5)

Ausgangsstoffe (Edukte)	f	Edukte	Produkte
		(Hauptreaktion)	
Nitrat + Kohle	64 x	$KNO_3 + C$	$- KNO_2 + CO$
Nitrat + Schwefel	1 x 2	$KNO_3 + S$	$- K_2SO_4 + 2 NO$
Nitrit + Kohle	4 x	$KNO_2 + 3 C$	$- KCN + 2 CO$
Nitrit + Kohlenoxid	18 x 2	$KNO_2 + CO$	$- K_2CO_3 + 2 NO$
Nitrit + Schwefel	32 x	$KNO_2 + S$	$- KSN O_2$
	11 x 2	$KSN O_2$	$- K_2S_2O_3 + N_2O$
	2 x 2	$KSN O_2$	$- K_2S_2 + 2 NO_2$
	4 x	$KNO_2 + NO_2$	$- KNO_3 + NO$
	6 x	$KNO_2 + K_2S_2O_3$	$- K_2SO_4 + KSN O_2$
	3 x 2	$KSN O_2$	$- K_2S_2O_3 + N_2O$
	6 x	$KNO_2 + K_2SO_3$	$- K_2SO_4 + KNO_2$
Cyanid + Schwefel	4 x	$KCN + S$	$- KSCN$
Wasser	1 x 2	$KSCN + 6 H_2O$	$- K_2CO_3 + (NH_4)_2CO_3 + 2H_2S$
	13 x	$C + H_2O$	$- H_2 + CO$
Gasphasen	14 x	$N_2O + CO$	$- N_2 + CO_2$
	42 x	$NO + CO$	$- \frac{1}{2} N_2 + CO_2$
	3 x 3	$H_2 + CO$	$- CH_4 + H_2O$

Zunächst möchte ich die angesprochene Reaktion durchführen.

4. VERSUCH

Verbrennung von Schwarzpulver im Quarzrohr

Es wird 1g Schwarzpulver auf einer Magnesiumrinne in ein Quarzrohr gebracht, welches an der einen Seite verschlossen und an der anderen Seite mit einem durchbohrten Stopfen versehen ist. Durch diesen Stopfen wird ein L - förmig gebogenes Glasrohr gesteckt, an dessen Ende ein Luftballon befestigt ist.

Wird nun mit einem Teclubrenner das Quarzrohr gleichmäßig erhitzt, zündet das Schwarzpulver und der Luftballon füllt sich mit Gas.

Die gasförmigen Produkte haben in der Feuerwerkerei zwei wesentliche Funktionen: zum einen verursachen sie den Schub zum Antrieb von Feuerwerksraketen, zum anderen erzeugen sie, sofern sie an ihrer Ausbreitung gehindert werden (z.B. durch eine Papphülse), einen lauten Knall .

Dies soll mein nächster Versuch demonstrieren.

5. VERSUCH

" Kanonenschlag "

Eine in eine Papphülse gepreßte Schwarzpulvermischung wird mittels einer Stoppine zur Zündung gebracht. Die Reaktion verläuft unter Abgabe eines lauten Knalls.

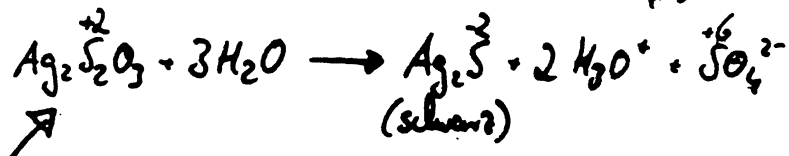
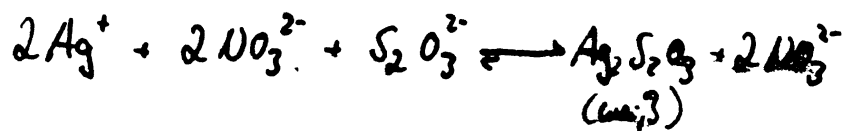
Den vorhin theoretisch erörterten Vorgang der Thiosulfat - Bildung als Folge der Reduzierung des Nitrats zu Nitrit möchte ich nun experimentell untermauern.

6. VERSUCH

Nachweis von Thiosulfat

Das Quarzrohr, in dem die Schwarzpulververbrennung durchgeführt wurde, wird mit dest. Wasser in ein Becherglas ausgespült. Die Suspension wird abfiltriert und das Filtrat mit AgNO_3 - Lsg. versetzt. Es findet ein Farbumschlag von Orange über Braun nach Schwarz statt. (sog. Sonnenuntergangsreaktion). (Folie 6)

Versuch 6 : $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ - Nachweis



Formale Disproportionalisierung

4. FEUERWERKSSÄTZE

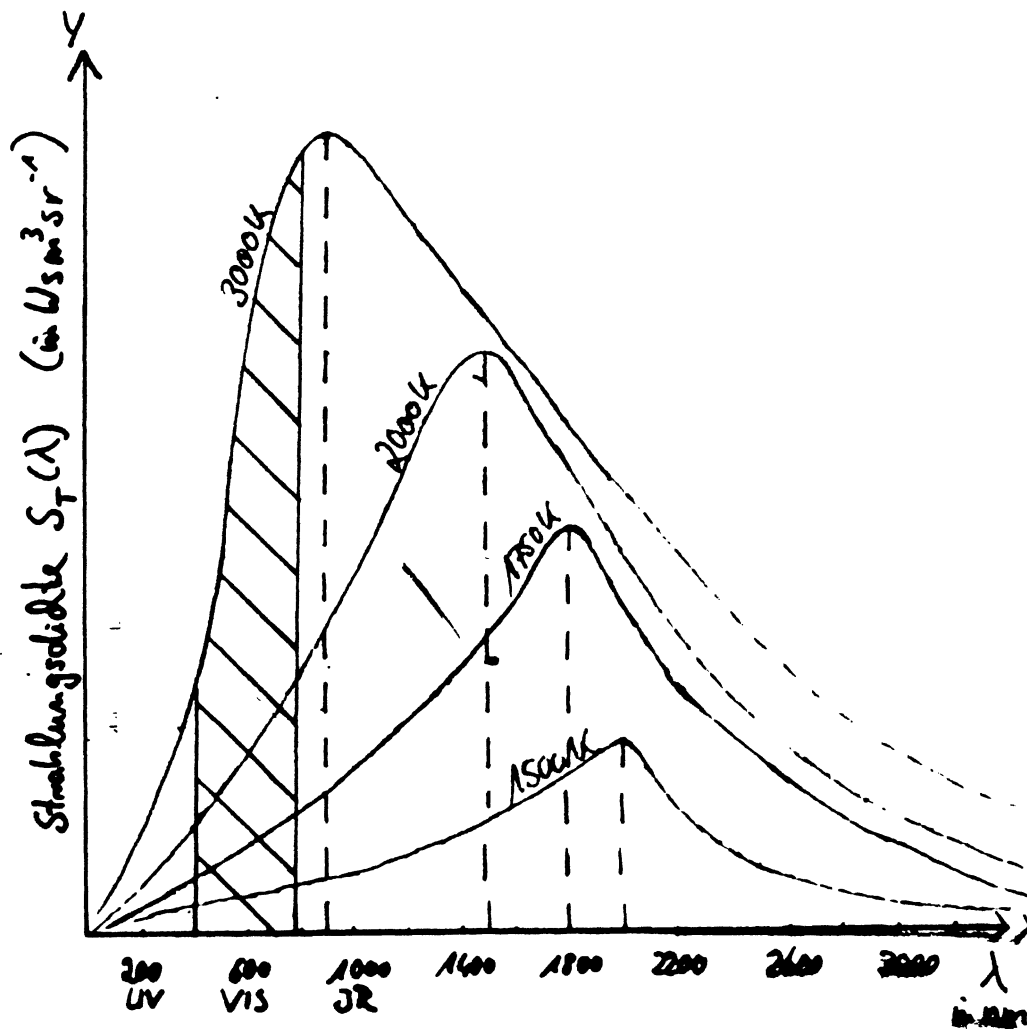
4.1. LEUCHTSÄTZE

Leuchtsätze sind in der Luftfeuerwerkerei am häufigsten anzutreffen. Als Sterne, Lichter, Fackeln oder Bengalfeuer, als Funkenfeuer, Gold- oder Silberregen oder auch als Sprüh- und Flimmereffekte sind sie Bestandteil jedes Feuerwerks.

Die Erzeugung von farbigem und weißem Licht stellt also eine wichtige Aufgabe für den Pyrotechniker dar.

Eine Möglichkeit ist, die in der chemischen Reaktion freiwerdende Energie in wärmeinduzierte Lichtemission zu verwandeln.

Wird ein Körper erwärmt, gibt er elektromagnetische Strahlung ab, die sogenannte Wärmestrahlung. Die Wellenlänge eines festen Körpers bildet ein kontinuierliches Spektrum. (Folie 7)



Auf der Folie ist die Intensitätsverteilung innerhalb des Spektrums bei verschiedenen Temperaturen aufgetragen. Als Tendenz lässt sich festhalten,

daß sich das Intensitätsmaximum mit steigender Temperatur in den Bereich kürzerer Wellenlänge, also energiereicherer Strahlung, verschiebt .

Das Plancksche Gesetz sagt aus, daß die Wellenlänge, bei der die maximale Intensität der Emission erreicht ist, nur abhängig ist von der Temperatur.

Mathematisch drückt sich dies im Wienschen Verschiebungssatz aus.

Das Wellenlängenmaximum ist also umgekehrtproportional der Temp. . Die Konstante ist die sogenannte WIEN - Konstante ($b = 2,898 \cdot 10^{-3} \text{ mK}$).

Will man die gesamte abgestrahlte Energie einer Temperaturkurve berechnen, integriert man die jeweilige Fläche unter der Kurve.(Stefan - Boltzmann- Gesetz).

Will der Pyrotechniker also ein Leuchtfeuer hoher Intensität erzeugen, muß er zum einen eine sehr hohe Temp. erzeugen und zum anderen dafür sorgen, daß bei dieser Temp. noch strahlungsfähige Festkörper vorhanden sind. Die erste Anforderung kann durch die Wahl des Redox - Systems erfüllt werden, die zweite durch die Wahl eines Brennstoffes, dessen Verbrennungsprodukte hohe Schmelz- und Verdampfungspunkte besitzen. Diese beiden Anforderungen werden gut durch Leuchtsätze erfüllt, die Aluminium oder Magnesium enthalten (als Al_2O_3 z.B. besitzt eine günstige Bildungsenthalpie und einen hohen Schmelzpunkt).

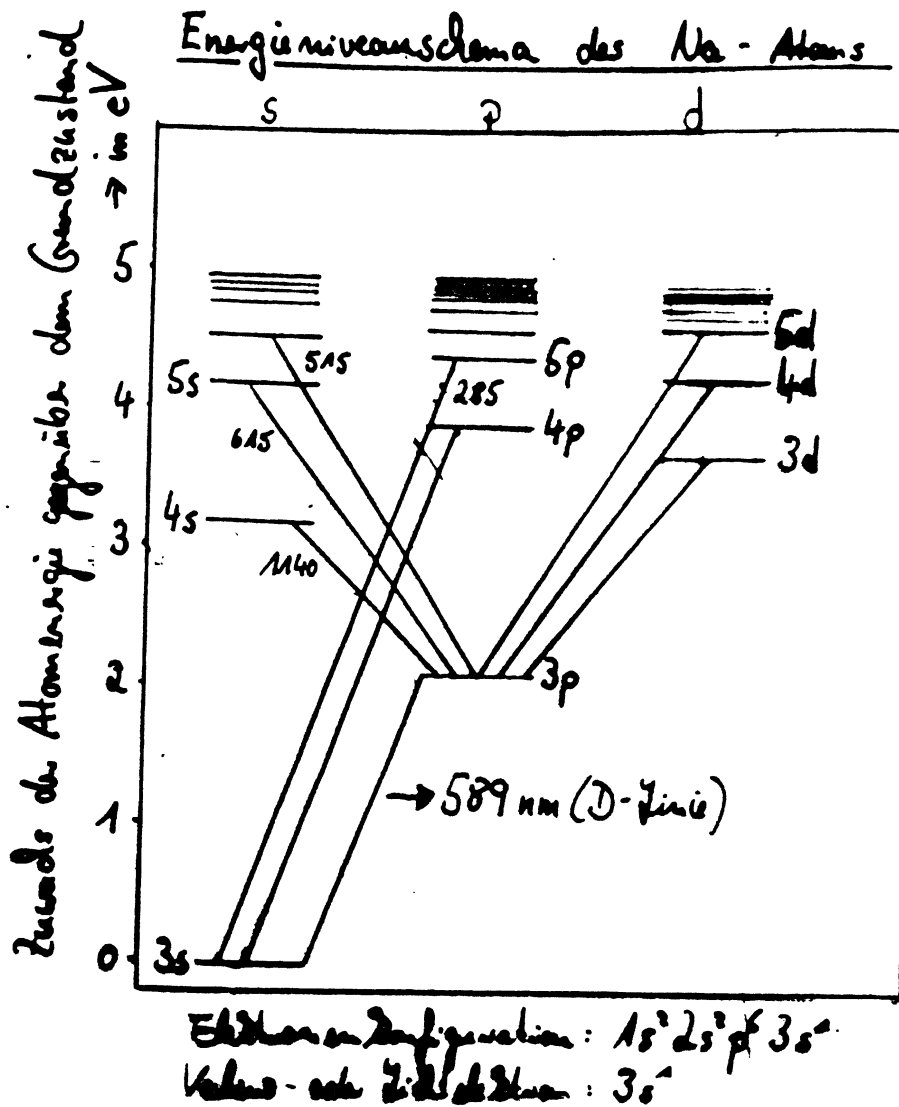
Da sich die Reaktionstemperatur nur bis 3000 K steigern läßt, benötigt man Elemente, die auch bei geringeren Temp. noch Licht durch elektroneninduzierte Strahlung im sichtbaren Bereich erzeugen. Dies tun z.B. die Alkali- und Erdalkalimetalle.

Anhand der Folie 8 soll dieser Umstand exemplarisch am Na verdeutlicht werden. (Folie 8)

Wiensches Verschiebungsgesetz: $\lambda_{\text{max}} \cdot \frac{\text{const}}{T}$
 $\text{const} = b \cdot \text{Wien-Konst.} = 2,898 \cdot 10^{-3} \text{ mK}$

Stefan-Boltzmann-Gesetz:

$$E = \sigma \cdot T^4$$
$$\sigma \cdot \text{const.} = 5,67 \cdot 10^{-8} \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-4}$$



Im Gaszustand bildet sich in geringen Mengen Na - Atome aufgrund von Redoxvorgängen.

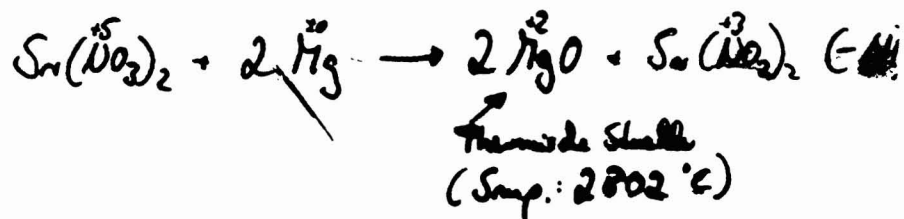
Führt man einem Atom Energie zu (sei es thermische, optische, chemische oder elektrische), können die Valenzelektronen entgegen der Anziehung durch den Kern von den energieärmeren inneren Orbitalen auf energiereichere äußere Orbitale promoviert werden (von einem Grundzustand in einen angeregten Zustand). In diesem Zustand kann das Atom nur eine sehr kurze Zeit bleiben (10^{-8} bis 10^{-9} Sekunden); Die Elektronen "springen" wieder in den Grundzustand oder doch wenigstens in einen energieärmeren Zustand zurück. Dabei gibt das e^- Energie ab, die in Form von Licht emittiert wird. Nach dem Gesetz vom Erhalt der Energie muß dabei die Energie $\cdot h$ des Lichtquants gleich der Differenz der Energieinhalte E_{vor} und E_{nach} sein (vor und nach dem Elektronensprung). Da sich Elektronen nur in ganz bestimmten Orbitalen mit diskreten

Energieinhalten befinden können, sind auch nur ganz bestimmte Frequenzen möglich. So erklärt sich das Linienspektrum (Emissionsspektrum) der Atome.

Das auf Folie 8 dargestellte Schema verkompliziert sich für die Erklärung der Erdalkali, da man es dort mit 2 Valenzelektronen zu tun hat.

Nach den vorangegangenen Erklärungen besteht die fertige Mischung eines Mg - Leuchtsatzes aus folgenden Komponenten (Folie 9) :

<u>Versuch 7: Leuchtsatz</u>	<u>Rot</u>	<u>Gelb</u>
Oxidationsmittel :	$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ (65%)	NaNO_3 (53%)
Brennstoff :	Mg (28%) PVC (17%)	Mg (30%) PVC (17%)



7 VERSUCH

Auf einem Unterteller werden jeweils 5 g obengenannter Mischungen gegeben und mittels einer Stoppine gezündet.

Neben diesen Nitratsätzen werden Leuchtsätze auch auf Chlorat Basis verwandt. Vor allem in verdichteter Form finden sie als Füllkörper in Feuerwerksraketen (Chloratsterne) Verwendung.

Diese Chloratsätze unterscheiden sich von den vorigen in zwei Punkten :

a) Es bilden sich keine festen Oxide (keine thermischen Strahler)

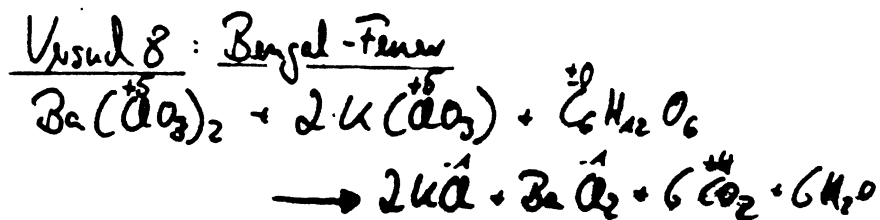
b) Durch die Verwendung organischer Brennstoffe erniedrigt sich die Reaktionstemp..

Durch diese Unterschiede bedingt, ist die Intensität des emittierten Lichts sehr viel geringer, allerdings erhöht sich der Anteil der farbigen Lichtemission der Alkali- und Erdalkalimetalle. Die Farben kommen besser heraus.

8. VERSUCH

Eine Mischung aus 65 % $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2$, 10 % KClO_3 und 25 % Glucose wird auf einem Unterteller gezündet.

Die gleiche Mischung kann auch mit etwas Stärke und Wasser vermischt zu einem zähen Brei verarbeitet werden, aus dem man kleine Kugeln formen kann. Diese Kugeln finden in der Lustfeuerwerkerei als Füllkörper für Feuerwerksraketen Verwendung (In diesem Fall sind es grüne Sterne.).

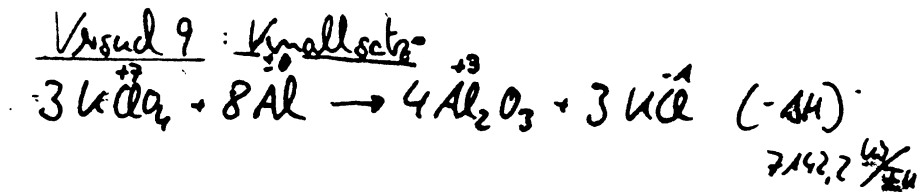


4.2. KNALLSÄTZE

Kaum zu überhören, spielen auch die Knallsätze in der Feuerwerkerei eine große Rolle. Grundsätzlich ist es so, daß fast jede pyrotechnische Mischung bei genügender Eindämmung unter Abgabe eines Knalls explodiert. Spezielle Knallsätze müssen allerdings auch lose gezündet mit lautem Knall explodieren.

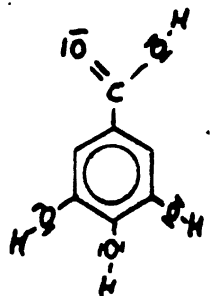
9. VERSUCH

In eine Extraktionshülse werden 2 Spatelspitzen einer Mischung aus 70% KClO_4 und 30% Al - Pulver gegeben und gezündet.

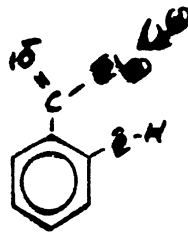


4.3. PFEIFSÄTZE

Ein interessantes Phänomen ist bei Sätzen zu beobachten, die aus KClO_3 und Salzen aromatischer Säuren bestehen bzw. den freien Säuren selbst, z.B. (Folie 11):



Gallussäure



Natriumgalat

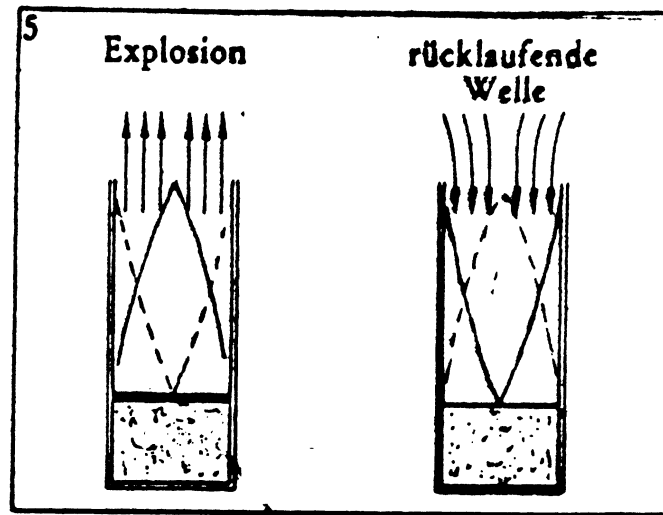
Diese Sätze sind in der Luftfeuerwerkerei als sog. Luftheuler bekannt. Das charakteristische Pfeifen zeigen andere Mischungen nicht.

10. VERSUCH

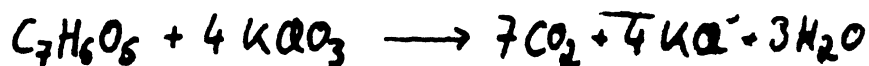
Mit einer Mischung aus 79% KClO_3 und 21% Gallussäure wird eine Hülse aus Aluminiumpapier (Durchmesser 1 cm ; Länge 7 cm) zur Hälfte gut verdichtet gestopft und mittels einer Wunderkerze, die in die Mischung gesteckt wird, gezündet. Neben dem raketenähnlichen Schub ist noch der

schrille Pfeifton zu hören (Die Frequenz des Pfeiftons nimmt mit der Länge der überstehenden Hülse ab.).

(Folie 12)



Versuch 12: Heubi



Wie läßt sich die Entstehung dieses Pfeiftons erklären ?

Das Geheimnis liegt in einem besonderen Abbrandmechanismus, der allerdings aus chemischer Sicht noch im Dunkeln liegt.

Die Kurzzeit- und Hochgeschwindigkeitsfotografie hat gezeigt, daß es sich nicht um einen einmaligen, kontinuierlichen Abbrand handelt, sondern um eine Folge kleiner Einzelexplosionen. Jede Explosion erzeugt eine Druckwelle. Dadurch entsteht kurzzeitig ein Unterdruck, weswegen Luft nachgezogen wird. Beim Auftreffen auf die Satzoberfläche kommt es wieder zu einer Explosion usw..

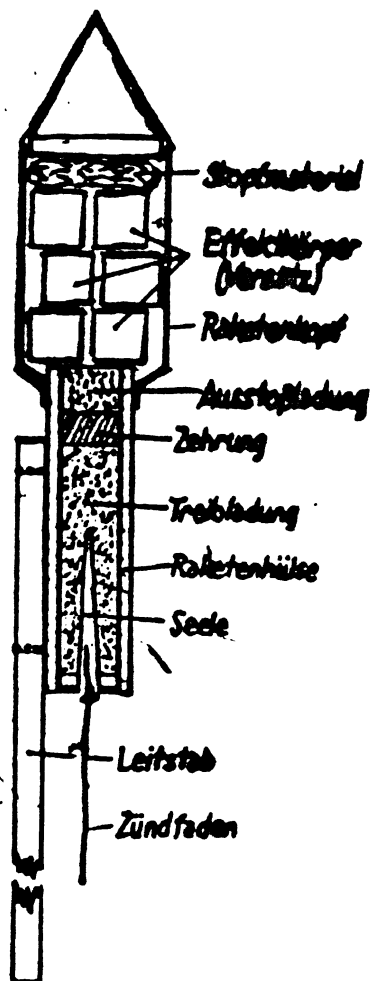
Die kleinen Explosionen folgen einander in gleichbleibenden Abständen (beeinflusst von Hülslenlänge und Außendruck). Damit ist eine kontinuierliche Schwingungsanregung für die überstehende Gassäule

geschaffen. Die Quasiresonanz zwischen überstehender Gassäule und intermittierendem Abbrand führt zur Aussendung eines Pfeiftons.

5. KRÖNUNG DER LUSTFEUERWERKEREI : DIE RAKETE

Die Rakete als die Krönung der Lustfeuerwerkerei zu betrachten ergibt sich nicht allein aus dem ästhetischen Genuß, den diese bereiten kann, sondern aus der Tatsache, daß in ihr viele einzelne Phänomene (in diesem Vortrag vorgestellte) kombiniert sind und sie von daher die komplexeste Form eines pyrotechnischen Erzeugnisses darstellt.

(Folie 13)



Auf der Treibhülse (in der die Treibladung eingepreßt ist) befindet sich der Raketenkopf, in dem sich die Effektenkörper befinden (z.B. grüne Chloratsterne, Goldregen (nichts anderes als Schwarzpulver mit groben Kohlestückchen versetzt) oder Knallkörper).

Zum Steuern werden in der Regel Holzstäbe verwandt. Bei größeren Raketen wedet man die Flügelsteuerung an.

Die Steighöhen schwanken bei kleineren Raketen zwischen 40 - 70 m (2,5 g - 30 g) ; bei größeren zwischen 80 - 200 m (30 g - 300 g).

In die Treibladung ist eine Bohrung eingepreßt, die sogenannte "Seele". Sie dient dazu, gleich bei der Zündung eine große Brennfläche zu schaffen, um die notwendige Anfangsgeschwindigkeit zu erreichen. Die Treibladung brennt innerhalb weniger Sekunden ab. Auf ihr sitzt eine mit Holzkohle phlegmatisierte, dadurch langsamer abbrennende, Schwarzpulvermischung, die sogenannte Zehrung. Diese ist auch gleichzeitig ein Verzögerungszünder für die Schwarzpulverausstoßladung. Diese Ladung zündet die Effektenkörper und wirft sie aus.

11. VERSUCH

Zündung von 3 Raketen (im Handel gekaufte, wobei ich die Effektenkörper gegen selbst hergestellte ausgetauscht habe).

- a. Goldregen
- b. grüne Chloratsterne
- c. rote Chloratsterne und Goldregen