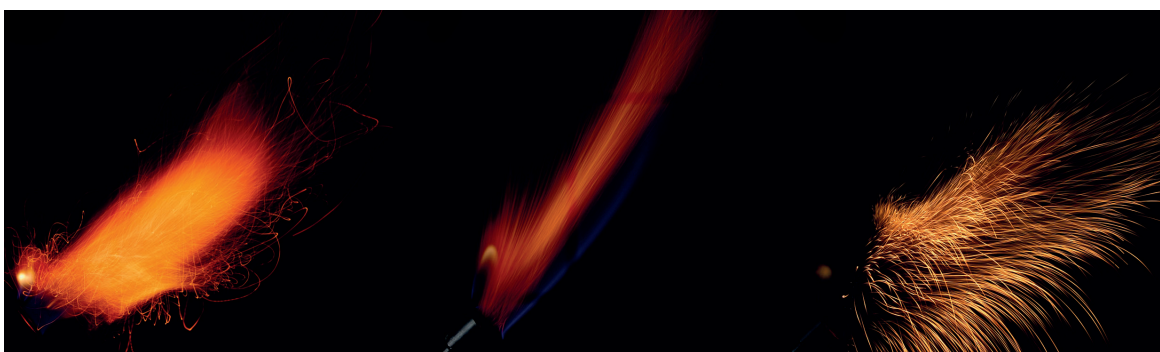


Pyrotechnik

Feuer, Funken, Farben

Funken, die nicht klassisch rot oder gelb- bis weißgolden gefärbt sind, können pyrotechnische Effekte bereichern. Dafür eignen sich vor allem Seltenerdmetalle, deren Funken sogar ihre Farben wechseln.



Langzeitaufnahmen von Funken nach Entzünden in einer Brennerflamme. Links: Kohle, Mitte: Diamant, rechts: Eisen. Da das verwendete Eisenpulver keinen Kohlenstoff enthält, platzen die Funken nicht, wie es etwa für Wunderkerzen charakteristisch ist.

Ob am Lagerfeuer oder beim Benutzen eines Winkelschleifers: Die Theorie der Funkenbildung ist relativ gut verstanden.¹⁻³⁾ Das einfachste Modell nimmt den Funken als heißes Partikel eines Elements an, das in einer spezifischen Farbe glüht. Der Funken beruht auf glühender kondensierter Materie und folgt somit dem Planck'schen Strahlungsgesetz. Daher beschränkt sich seine Farbe auf den Bereich von dunkel-

rot bis gleißend weiß. Die Temperatur bestimmt dabei die Farbe und Intensität der Emission. Die Art des Elements beeinflusst über die Reaktivität gegenüber Luftsauerstoff wiederum die Temperatur und damit die Farbe des Funkens. Im Detail wird das Modell komplizierter, da die umgebende, geschmolzene pyrotechnische Formulierung die Partikel in ihrem Abbrandverhalten verändert (Infokasten).

Rein oder legiert

Typischerweise basieren Funken auf Metallpartikeln wie Eisen oder Titan. Neben den Reinelementen eignen sich Legierungen zur Funkenbildung. Sind zirka 0,7 bis 0,8 Prozent Kohlenstoff im Eisen enthalten, zerplatzen die Funken, wie es bei Wunderkerzen passiert.¹⁾ Die Abbildung oben zeigt Langzeitaufnahmen klassischer Funken. Kohle- und Diamantpulver mit ei-

ner Partikelgröße von 50 µm generieren rot gefärbte Funken, wenn sie in einer farblosen Teclubrennerflamme entzündet werden (Abbildung oben, links und Mitte). Die höhere Dichte von Diamant mindert verglichen mit den Kohlefunken nicht nur die Verbrennungstemperatur um einige hundert Grad, sondern erzeugt auch eine stabilere Flugbahn.

Gelbe Funken entstehen klassischerweise durch Eisenpulver, dessen Farbe auf die höhere Abbrandtemperatur hinweist (Abbildung oben, rechts). Reaktivere Metalle wie Titan und Aluminium führen zu weiß-goldenen bis reinweißen Funken. Die Schwarzkörperstrahlung deckt jedoch nur einen kleinen Teil des sichtbaren Lichts ab und begrenzt somit den Farbreichtum von Funken auf einen Ausschnitt aller Farben. Bunt eingefärbte Flammen hingegen sind in der Pyrotechnik in allen Variationen durch Metallsalze zugänglich.¹⁻⁴⁾



Felix Lederle, Jahrgang 1989, ist Doktorand an der Technischen Universität Clausthal und dort wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Technische Chemie. Sein Forschungsgebiet ist die Synthese, Analyse und Integration von elektroaktivem PVDF-Blockcopolymer. felix.lederle@tu-clausthal.de



Eike Hübner, Jahrgang 1979, ist außerplanmäßiger Professor an der Technischen Universität Clausthal und Forschungsgruppenleiter am Fraunhofer Heinrich-Hertz-Institut, Abteilung Faseroptische Sensorsysteme. Seine Forschungsgebiete sind funktionelle Polymere und Oberflächenmodifizierungen. eike.huebner@hhi.fraunhofer.de

Geeignete Elemente finden

Für ungewöhnlich gefärbte Funken muss man sich auf Metalle konzentrieren, die beim Verbrennen des Metallpartikels zusätzlich zur Schwarzkörperstrahlung eine elementspezifische Emission in der umgebenden Gashülle aufweisen. Es ist also eine Verbrennung in der Gasphase notwendig statt an der Oberfläche des Partikels. Diese Emission in der Gasphase sollte dann eine Farbe erzeugen, die vom Spektrum der Schwarzkörperstrahlung abweicht.^{5,6)}

In der Literatur werden einige empirische Regeln oder Kategorien diskutiert, wie sich das Abbrandverhalten von Metallen abschätzen lässt und wie sie sich nach Oberflächen- und Gasphasenverbrennung klassifizieren lassen.^{7,8)} Hierbei ist der Siedepunkt des Metalls wichtig, er liefert nützliche Anhaltspunkte. Neben dieser relativ groben Einordnung sind die Elektronegativität und damit die Reaktivität des Elements, dessen Verbrennungswärme, die Partikelgröße und andere Faktoren wichtig (Tabelle).

Eine Voraussetzung für ungewöhnlich gefärbte Funken: Das Element oder sein hochtemperaturstabiles Oxid hat Emissionsbanden im sichtbaren Bereich. Zudem sollte sich die Farbe im sichtbaren Bereich von der unterscheiden, die sich mit Schwarzkörperstrahlern erzielen ließe. Zusätzlich muss das Element stabil genug sein, um es sicher handhaben zu können, aber reaktiv genug, um an Luft zu verbrennen.

Diese Bedingungen sind nicht einfach zu erfüllen. Reine Alkalimetalle beispielsweise sind zu reaktiv, viele Übergangsmetalle dagegen sind zu stabil oder emittieren farblos. Allerdings erfüllen die meisten der in der Pyrotechnik eher unbekannteren seltenen Erdmetalle alle Kriterien.^{9,10)}

So brennt's unter 2000 °C

Niedrig siedende seltene Erdmetalle verbrennen anders als klassische Eisen- oder Titanfunken: Gelangt bei

| Element | Dichte ¹¹⁾ [g cm ⁻³] | Siedepunkt ¹¹⁾ [°C] | Elektro- negativität ¹¹⁾ | sichtbare Emission in der Gasphase ^{5,6)} |
|-------------|--|-----------------------------------|--|---|
| C (Kohle) | 1,8-2,1 | 3642 (Sublimation) | 2,55 | – |
| C (Diamant) | 3,51 | 3642 (Zersetzung) | 2,55 | – |
| Fe | 7,87 | 2861 | 1,83 | – |
| Sm | 7,52 | 1794 | 1,17 | rot |
| Tm | 9,32 | 1950 | 1,25 | grün |
| Y | 4,47 | 3345 | 1,22 | rot |
| Lu | 9,84 | 3402 | 1,00 | blassgrün |
| Er | 9,07 | 2868 | 1,24 | grün |

Physikalische Daten der im Artikel diskutierten Elemente.



Langzeitaufnahmen von Funken seltener Erdmetalle nach Entzündung in einer Brennerflamme. Oben links Samarium, rechts Thulium; unten links Yttrium, rechts Lutetium.

INFO: So unterscheiden sich Flamme und Funke

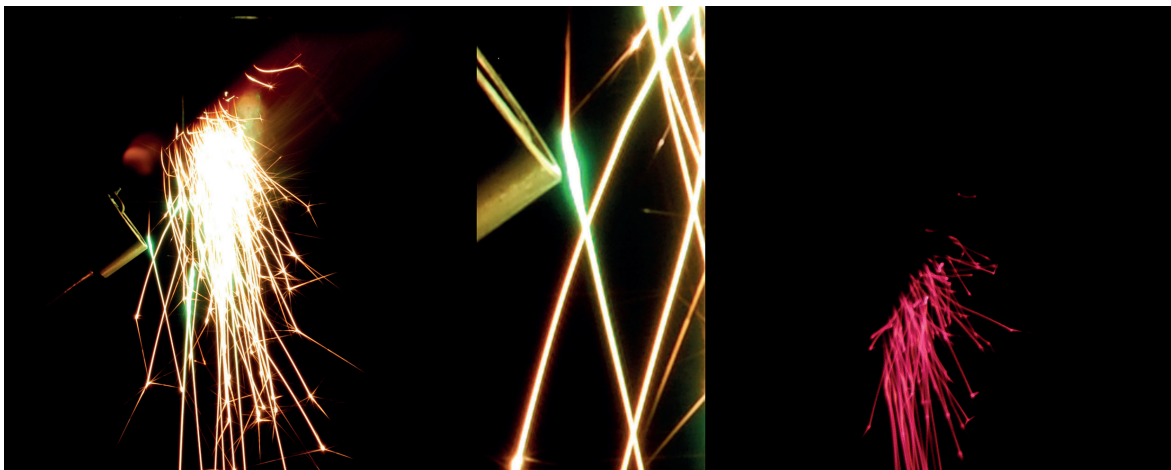
Funken sind glühende Partikel. Ihre Farbe richtet sich nach der Temperatur des verbrennenden Partikels (tiefrot ab zirka 500 °C über orange-farben um 1000 °C und gelb ab 2000 °C bis gleißend weiß ab 3000 °C). Das heiße Partikel agiert als Schwarzkörperstrahler.

Ein Funke durchläuft während seiner Lebenszeit charakteristische Stufen hinsichtlich seiner Strahlungsintensität. Dieses Erscheinungsbild hängt stark vom verwendeten Material ab. Häufig steigt die Intensität der Lichtemission zunächst langsam und dann sprunghaft, anschließend sinkt sie

langsam bis zum potenziellen Zerplatzen.

Bei einer Flamme hingegen emittiert der heiße Gasraum das sichtbare Licht. Die Moleküle und Atome gelangen durch die hohe Temperatur und chemische Prozesse in einen angeregten Zustand, um dann beim Wechsel in den Grundzustand elementspezifisch Licht zu emittieren. Die Flammenfarbe wird damit im Gegensatz zur Schwarzkörperstrahlung über einen weiten Bereich durch die Elemente bestimmt. Die Pyrotechnik nutzt die Flammenfärbung in Form etlicher Elemente für nahezu beliebig gefärbte Flammen.

Langzeitaufnahmen von Funken nach Entzünden in einer Brennerflamme von Erbium (links und Detailaufnahme in der Mitte) sowie dazugehörige NIR-Aufnahme (900–1100 nm, rechts).



spielsweise Samariumpulver mit seinem Siedepunkt von zirka 1800°C in die Brennerflamme, entstehen grellrote Flammenwolken (Abbildung S. 77, oben links). Die Farbe lässt sich der Emission von SmO in der Gasphase zuordnen.⁶⁾ Allerdings entstehen keine ausgeprägten Funken, sondern nur kurze Blitze.

Damit ergibt sich eine in sich gegenläufige Situation: Während der niedrige Siedepunkt die Gasphasenverbrennung und damit elementspezifische Emission begünstigt, führt der daraus resultierende schnelle Abbrand zu einer Verpuffung, und es entstehen keine langfliegenden Funken.

Wird der Siedepunkt leicht angehoben und beispielsweise Thulium (Siedepunkt 1950°C) in eine Brennerflamme gegeben, zeigen sich außer der Verpuffung in intensiv grün (Gasphase) lang fliegende goldene Funken (Oberflächenverbrennung,

Abbildung S. 77, oben rechts). Auch einige längere grüne Funken deuten sich an, die im Flug eine brennende Gasphase umhüllt.⁶⁾

... und so ab 3000 °C

Lutetium hat einen Siedepunkt von 3400°C und liefert lange fliegende Funken, die den typischen Eisenfunken ähneln. Allerdings sind sie eher weiß gefärbt, was sich mit der hohen Abbrandtemperatur erklären lässt (Abbildung S. 77, unten rechts). Erst beim genaueren Hinsehen offenbart sich: Diese Funken enthalten einen kleinen, hellen, jedoch vom typischen Schwarzkörperstrahler abweichenden blassgrünen Bereich.

Diese farbige Phase lässt sich mit dem Abbrandverhalten erklären: Kurz nach der Entzündung steigt die Abbrandrate sprunghaft wie bei vielen Metallen. Hier jedoch verbrennt ein kleiner Teil des Lutetiums in der Gasphase, was sich an der element-spezifischen Emission zeigt.

Niedrig siedende Seltenerdmetalle mit reiner Gasphasenverbrennung (in Form intensiv gefärbter Blitze) stehen also hoch siedenden Seltenerdmetallen gegenüber; diese liefern hauptsächlich klassische, langfliegende und der Schwarzkörperstrahlung folgende Funken.

Bisher kaum untersucht ist der Bereich zwischen diesen beiden Extremen. Bei Metallen mit Siedepunkten zwischen 2000 und 3400°C sind deutlich ausgeprägte farbige Phasen zu er-

warten. Die Funken von Yttrium etwa enthalten einen hellrot gefärbten Bereich der Gasphasenverbrennung, der das glühende Partikel umhüllt (Abbildung S. 77 unten links).

Als optimaler Mittelwert mit einem Siedepunkt von 2870°C hat sich Erbium herausgestellt. Es liefert lang fliegende Funken, die weder auf Verpuffung noch auf zu schnelles Abbrennen hinweisen. Andererseits ist die charakteristisch grellgrün gefärbte Phase der Gasphasenverbrennung deutlich sichtbar und ausreichend dauerhaft für einen guten visuellen Eindruck. Die Erbiumfunken wechseln die Farbe von gelb-weißer Oberflächenverbrennung hin zu intensiv grüner Gasphasenemission und zurück (Abbildung oben, links und Mitte). Letztlich zerplatzen die Funken. Wie eine Aufnahme der verbrennenden Erbiumpartikel im nahen Infrarot (NIR) zeigt, existiert auch während der grellgrünen Phase der Gasphasenverbrennung darunter ein heißes, NIR-Licht-emittierendes Partikel (Abbildung oben, rechts).^{5,6)}

Die Funken aus Thulium enthalten vereinzelte Funken mit einem Farbwechsel von gold zu grün (Abbildung S. 77, oben rechts), was sich mit den gleichen Mechanismen erklären lässt.

Neue Funken in der Pyrotechnik

Seltene Erden können pyrotechnische Effekte bereichern, beispielsweise Traumsterne für Hochzeiten und

AUF EINEN BLICK

Beim Verbrennen von Seltenerdmetallen entstehen farbige Funken.

Niedrig siedende Metalle verpuffen zu farbigen Blitzen, hochsiedende Metalle bilden lang fliegende, klassische Funken. Zwischen diesen Extrema gibt es Metalle, deren Funken die Farben wechseln.

Der Wechsel zwischen der funkentypischen Schwarzkörperstrahlung und elementspezifischer Emission in der Gasphase ist entscheidend für den Farbwechsel. Am deutlichsten ist er bei Erbiumpartikeln zu sehen.



Die rauchlose Fontäne mit Thuliumpulver liefert ungewöhnlich gefärbte Funken und grüne Blitze.

andere Feierlichkeiten, also für Innenräume gemachte rauchfreie Fontänen mit goldgelben Titanfunken. Die Metallpulver der seltenen Erden lassen sich einer rauchfreien Basis-mischung aus Nitrocellulose (Brennstoff) und Ammoniumperchlorat (Oxidationsmittel) zusetzen und erzeugen so Fontänen mit intensiv farbigen Funken. Mit Thuliumpulver etwa entsteht eine rauchfreie Fontäne mit grünen Blitzen, goldenen Funken und als besonderem Highlight langen, gold-grün farbrechselnden Funken (Abbildung links).

Wo sich bisher nur die Flammenfarbe variieren ließ und Funken an die Schwarzkörperstrahlung gebunden waren, eröffnen seltene Erden nun ehemals unzugängliche pyrotechnische Effekte. Aufgrund der Lichtintensität der in der Gasphase verbrennenden Metalle eignen sie sich aber nicht nur für Vergnügungen, sondern auch für See-not- und andere Signale. <<

- 1) Pyrotechnic Reference Series No. 4: Pyrotechnic Chemistry [Hrsg.: K. L. Kosanke et al.], *Journal of Pyrotechniques*, Whitewater, 2004
- 2) T. Shimizu, *Fireworks The Art, Science and Technique*, Pyrotechnica Publications, Austin, 1981
- 3) J. A. Conkling, *Chemistry of Pyrotechniques*, Marcel Dekker, New York, 1985
- 4) K. L. Kosanke, *Pyrotechnica* 1984, IX, 42–54
- 5) F. Lederle, J. Koch, E. G. Hübner, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2019, 928–937
- 6) F. Lederle, J. Koch, W. Schade, E. G. Hübner, *Z. anorg. allg. Chem.* 2020, 646, 37–46
- 7) A. Steinberg, D. B. Wilson, *Combust. Flame* 1992, 91, 200–208
- 8) D. A. Gordon, *Solid Propellant Rocket Research, Progress in Astronautics and Aeronautics* [Hrsg.: M. Summerfield], Academic Press, New York, 1960
- 9) B. T. Sturman, *J. Pyrotech.* 1999, 57–61
- 10) E.-C. Koch, V. Weiser, E. Roth, S. Knapp, S. Kelzenberg, *Propellants Explos. Pyrotech.* 2012, 37, 9–11
- 11) *CRC Handbook of Chemistry and Physics* [Hrsg.: D. R. Lide], CRC Press LLC, Boca Raton, 2004