

Stroboskopgemische: pyrotechnische Mischungen mit oszillierendem Verbrennungsverhalten

Justine M. L. Corbel, Joost N. J. van Lingen, John F. Z. Zevenbergen, Onno L. J. Gijzeman und Andries Meijerink*

Stichwörter:

Autokatalyse ·
Belousov-Zhabotinsky-Reaktion ·
Festphasensynthese ·
Oszillierende
Verbrennung ·
Stroboskopgemische



Stroboskopgemische sind pyrotechnische Zusammensetzungen, die ein oszillierendes Verbrennungsverhalten zeigen; eine Dunkel- und eine Leuchtphase alternieren periodisch. Der Stroboskopeffekt wird in verschiedenen Bereichen, aber hauptsächlich in der Feuerwerksindustrie und im militärischen Bereich angewendet. Alle Stroboskopgemische, die in der Literatur beschrieben werden, wurden durch systematisches Ausprobieren entdeckt und die zugrundeliegenden Mechanismen bleiben ungeklärt. Viele oszillierende Systeme wurden beobachtet, und es wurden Theorien entwickelt, die auf chemischen Prozessen oder physikalischen Prozessen beruhen, um ihr instabiles Verhalten aufzuklären. Diese Systeme werden mit experimentellen Beobachtungen an Stroboskopgemischen verglichen.

Aus dem Inhalt

1. Einleitung	307
2. Nicht-pyrotechnische Intermittenzphänomene: isotherme Oszillatoren	307
3. Intermittierende Verbrennung: der nichtisotherme Oszillator	309
4. Stroboskopreaktionen	313
5. Zusammenfassung und Ausblick	318

1. Einleitung

In der Physik wird Oszillationsverhalten dadurch erhalten, dass das Gleichgewicht eines System gestört wird. Ein Beispiel ist das Pendel, das von einer Seite seiner Gleichgewichtsposition auf die andere Seite schwingt, bis es sich wieder stabilisiert hat. In der Chemie kann ein System jedoch nicht spontan von seinem Gleichgewicht abweichen, da dies dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik widersprechen würde. Darum müssen chemische Oszillatoren weitab ihres Gleichgewichts entstehen und dürfen es nicht durchlaufen. Sie unterliegen der Nichtgleichgewichtsthermodynamik.^[1]

In der Vergangenheit wurden verschiedene chemische Oszillatoren entdeckt.^[2] Sie sind entweder homogen oder heterogen, isotherm oder nichtisotherm, geschlossene oder offene Systeme, und sie führen zur Oszillation verschiedener Parameter: der Konzentration verschiedener Spezies (gasförmig, flüssig oder fest), der Reaktionsgeschwindigkeit, der Temperatur und/oder des Drucks. Einige Oszillatoren wurden eingehend untersucht, zum Beispiel die Belousov-Zhabotinsky-Reaktion, bei der es sich um ein Flüssigphasensystem handelt.^[3] Bei ihr lassen sich regelmäßige Änderungen der Konzentration von Zwischenprodukten beobachten. Das führt zu einer periodischen Veränderung der Farbe der Lösung. Im Unterschied zu den meisten anderen chemischen Oszillatoren wurden die Mechanismen dieses Reaktionstyps ausführlich untersucht. Insbesondere die Oszillationen in nichtisothermen Systemen sind aufgrund ihrer Komplexität in Hinblick auf die genauen chemischen Mechanismen bisher ungeklärt. Oszillierende nichtisotherme Verbrennungsphänomene werden zum Beispiel in kalten Flammen,^[4] in der Festtreibstoffverbrennung^[5–9] und in der Pyrotechnik^[10–12] beobachtet. Anders als die Belousov-Zhabotinsky-Reaktion sind die meisten dieser Systeme heterogen, und mehrere Parameter oszillieren gleichzeitig. Durch die erhöhte Zahl an Variablen und Parametern erhöht sich die Komplexität des Systems, was eine Modellierung erschwert.

Stroboskopreaktionen gehören in die Gruppe der heterogenen Systeme. Bei ihnen handelt es sich um pyrotechni-

sche Gemische, die intermittierend Blitze weißen oder farbigen Lichts erzeugen. Sie kommen hauptsächlich in der Feuerwerksindustrie als Blitzpunkte („twinkler spots“) zur Anwendung, es wurden aber auch entsprechende Leuchtgeschosse für militärische Zwecke entwickelt.^[13–17] Zur Erklärung dieses Phänomens wurden bereits einige Theorien vorgeschlagen,^[18–21] unser Wissen über diese Mechanismen beruht bisher jedoch auf empirischen Beobachtungen. Welche physikalischen und chemischen Prozesse zum Auftreten der Blitze führen, ist auch weiterhin ungeklärt.

In diesem Aufsatz werden verschiedene chemische Oszillatoren zusammengefasst, und die zugehörigen Mechanismen und Theorien werden mit dem verglichen, was derzeit über Stroboskopreaktionen bekannt ist. Aus diesen Betrachtungen werden Hypothesen zur Erklärung ihres Oszillationsverhaltens abgeleitet.

2. Nicht-pyrotechnische Intermittenzphänomene: isotherme Oszillatoren

2.1. Isotherme Oszillatoren

Der erste chemische Oszillator wurden im Jahr 1828 von Fechner entdeckt. Er beobachtete sich wiederholende Ausbrüche des Aufschäumens (durch das Entweichen von Gasblasen) von Eisen, das in Salpetersäure getaucht war.^[22] Hierbei handelt es sich um einen elektrochemischen Oszillator; die chemische Reaktion geht mit einem chemischen Ladungstransfer an der Elektrode einher. Es ist das Wech-

[*] J. M. L. Corbel, Dr. J. N. J. van Ling, Dr. J. F. Z. Zevenbergen
TNO Technical Sciences, Energetical Materials Department
P.O. Box 45, 2280AA Rijswijk (Niederlande)
E-Mail: J.M.L.Corbel@uu.nl

J. M. L. Corbel, Dr. O. L. J. Gijzen, Prof. Dr. A. Meijerink
Condensed Matter and Interfaces, Debye Institute for Nanomaterials
Science, Utrecht University
P.O. Box 80 000, 3508 TA Utrecht (Niederlande)

selspiel von chemischen und elektrischen Parametern, das das System von seinem stabilen ruhenden Zustand entfernt. Viele andere elektrochemische Oszillatoren werden in der Literatur erwähnt.^[23,24] Ein besonders berühmter ist das „schlagende Quecksilberherz“.^[25] Ein Tropfen Quecksilber wird in einem Uhrglas platziert und mit einer verdünnten wässrigen Lösung einer starken Säure bedeckt (z.B. HNO_3 , H_2SO_4 , HCl), die einige Kristalle von $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ oder KMnO_4 enthält. Wenn ein Eisendraht den Quecksilbertropfen von der Seite berührt, beginnt der Tropfen rhythmisch in Abständen von zwei bis drei Sekunden die Form zu verändern. Die Beschreibung von elektrochemischen Oszillatoren ist oft sehr komplex, und die Mechanismen solcher Systeme beinhalten häufig mindestens einen autokatalytischen Parameter, bei

dem es sich entweder um eine chemische Spezies oder um eine elektrische Quantität handelt.^[26]

Elektrische Oszillatoren sind heterogene isotherme Oszillationssysteme, und anfangs glaubte man, dass ein homogenes System nicht oszillieren kann. Das wurde widerlegt, als Bray und später sein Student Liebhafsky im Jahr 1921 den ersten isothermen chemischen Oszillator in homogener Flüssigphase entdeckten.^[27,28] Bei ihrer Bray-Liebhafsky-Reaktion (BL-Reaktion) handelt es sich um eine Iodat-katalysierte Zersetzung von Wasserstoffperoxid zu Wasser und Sauerstoff.^[29,30] Die Konzentration der Iodmoleküle oszilliert, und Sauerstoff entwickelt sich schlagartig. Dieses Phänomen beruht auf dem Alternieren zwischen einem radikalischen und einem nichtradikalischen Prozess, die Iod verbrauchen bzw. erzeugen.

Die Belousov-Zhabotinsky-Reaktion (BZ-Reaktion),^[3,31,32] die in den 1950er Jahren von Belousov entwickelt und im Jahr 1961 von Zhabotinsky wiederentdeckt wurde, ist eine andere isotherme oszillierende Reaktion in homogener Phase. Hier wird eine Lösung von Malonsäure, ein Katalysator, Bromationen und Wasser verwendet. Die Farbe der Lösung oszilliert infolge von Änderungen der Konzentrationen der Zwischenprodukte in Gegenwart von Ferroin zwischen einem hellen Gelb und einem dunklen Blau. Ursprünglich wurde Cer als Katalysator verwendet, und Ferroin wurde später zur Intensivierung der Farbe zur Mischung hinzugegeben (Ferroin ist in seiner oxidierten Form blau). Zhabotinsky entdeckte, dass die Oszillationen auch ohne Cer



Justine Corbel (geboren 1985) studierte an der ENSTA Bretagne (formals ENSIETA) in Brest (Frankreich) Energetische Materialtechnik und erhielt ihren M.Sc. im Jahr 2008. Derzeit beschäftigt sie sich an der Universität Utrecht mit ihrer Doktorarbeit (Promotion voraussichtlich 2013). Sie arbeitet mit der Netherlands Organisation for Applied Scientific Research (TNO) zusammen an dem Thema Stroboskopgemische.



Joost van Lingen (geboren 1977) studierte an der Universität Utrecht Chemie und spezialisierte sich auf physikalische Chemie. Im Jahr 2006 promovierte er in Utrecht mit einer Arbeit über Untersuchungen der Struktur eines Vanadiumkatalysators unter Verwendung einer Kombination aus Spektroskopie und Quantenchemie. Im Jahr 2007 begann er, als Forscher an der Netherlands Organisation for Applied Scientific Research (TNO) im Bereich energetische Materialien und insbesondere Pyrotechnik zu arbeiten. Derzeit führt er das Produktionsteam, das sich auf die Entwicklung von energetischen Materialien konzentriert.



John Zevenbergen (geboren 1970) studierte Chemieingenieurwesen an der Technischen Universität Delft und promovierte im Jahr 2002. Nach zwei Jahren als Forschungsassistent wechselte er zur Netherlands Organisation for Applied Scientific Research (TNO), wo er im Bereich der Raketenantriebe arbeitete. Im Jahr 2010 wurde er der wissenschaftliche Leiter für moderne energetische Materialien am TNO und seit 2011 ist er auch als Assistant Professor an der Technischen Universität Delft tätig. Seine Forschung konzentriert sich auf energetische Materialien, die Konstruktion von modularen autonomen Produktionsanlagen für energetische Materialien, umweltfreundliches Feuerwerk, Raketenantriebe und Materialien mit hoher Energiedichte.



Onno L. J. Gijzeman (geboren 1946) studierte Chemie an der Universität Amsterdam. Er promovierte im Jahr 1972 und ging für sein Postdoktorat an das Davy-Faraday Research Laboratory of The Royal Institution of Great Britain in London. Nach einem weiteren Postdoktorat an der Universität Amsterdam wechselte er im Jahr 1975 an die Universität Utrecht. Hier arbeitete er zunächst an biophysikalischen Forschungsthemen und schloss sich dann später der Oberflächenchemie-Gruppe des Van't-Hoff-Laboratoriums an. Derzeit ist er als Pensionist dem Department of Condensed Matter and Interfaces zugeordnet.



Andries Meijerink ist Professor für Festkörperchemie am Debye Institute for Nanomaterials an der Universität Utrecht in den Niederlanden. Er ist Leiter einer Forschungsgruppe, die sich auf die optische Spektroskopie von Lanthanoiden und Halbleiterquantenpunkten konzentriert. Die aktuelle Arbeit an Lanthanoiden beinhaltet den Einsatz als Spektralwandler in Solarzellen, LEDs und Szintillatoren. Seine Arbeiten sind in mehr als 250 Publikationen und 10 Patenten veröffentlicht. Er ist Preisträger der Gold Medal of the Royal Dutch Chemical Society und wurde kürzlich als Mitglied in die Royal Dutch Academy of Sciences gewählt.

stattfinden und folgerte daraus, dass Ferriin anstelle von Cer als Katalysator agieren kann. Die Mechanismen dieser Reaktion sind kompliziert und wurden gründlich untersucht. Field, Koros und Noyes^[33–35] formulierten ein Modell, das die wichtigsten Teile des kinetischen Mechanismus beschreibt. Dieses Modell ist heute als der FKN-Mechanismus bekannt. Es besteht aus zwei Prozessen (A und B), die miteinander um die Reduktion der Bromationen konkurrieren; diese beiden Prozesse wechseln sich in Abhängigkeit von der Bromationen-Konzentration ab.

Der letzte berühmte isotherme homogene chemische Oszillator ist die im Jahr 1972 entdeckte Briggs-Rauscher-Reaktion (BR-Reaktion).^[36,37] Sie ist eine Mischform der BL- und der BZ-Reaktion und kombiniert Iodat und Wasserstoffperoxid aus der BL-Reaktion mit Malonsäure aus der BZ-Reaktion sowie Mangansalzen als Katalysator und einem Stärkeindikator. Das System durchläuft 15 oder mehr Zyklen von Farblos zu Gelb zu Blau, bevor es als violette Lösung mit einem starken Iodgeruch endet. Hier werden Oszillationen der Konzentration von Sauerstoff, Kohlendioxid und Iodidionen beobachtet.

Viele ähnliche chemische Oszillatoren wurden untersucht, und sie alle durchlaufen zwei konkurrierende Reaktionswege.^[33,38,39] Einer dieser Reaktionswege erzeugt ein spezifisches Zwischenprodukt, das der andere Reaktionsweg verbraucht. Die Konzentration dieses Zwischenprodukts entscheidet über das Umschalten zwischen den Reaktionswegen. Die genauen chemischen Mechanismen bleiben jedoch weiterhin ungeklärt.

2.2. Chemische Modelle

Zur Beschreibung dieser Phänomene wurden chemische Modelle entwickelt, die zumeist auf dem Lotka-Volterra-Modell beruhen. Dieses Modell wurde für die Analyse eines Räuber-Beute-Problems entwickelt und beschreibt ein nicht-lineares System.^[40,41] Hierbei handelt es sich um ein einfaches Modell einer autokatalytischen Reaktion, die anhaltende Oszillationen der Konzentration der autokatalytischen Spezies durchläuft. Die vorhandenen Mechanismen sind jedoch nicht auf ein reales chemisches System anwendbar. Dagegen schlägt das Brusselator-Modell, das 1968 von Prigogine und Lefever^[42] entwickelt wurde und in Tabelle 1 dargestellt ist, einen einfachen Mechanismus für die BZ-Reaktion vor.^[43] Die Reaktionspartner A und B werden über einen vierstufigen Mechanismus, der eine autokatalytische Reaktion beinhaltet, in die Produkte D und E umgewandelt. Wenn die Konzentrationen von A und B konstant gehalten werden, dann oszillieren die Konzentrationen der Zwischenprodukte X und Y mit der Zeit. Der Brusselator ist das einfachste

Modell, das die BZ-Reaktion beschreibt. Andere Modelle weisen eine höhere Komplexität in den Unterreaktionen auf.^[44] Field, Koros und Noyes haben zum Beispiel ein fünfstufiges Modell entwickelt, das auf den Mechanismen beruht, die in der BZ-Reaktion beobachtet werden. Ihr Oregonator-Modell^[45,46] verwendet auch einen autokatalytischen Schritt wie das Brusselator- und Lotka-Volterra-Modell, aber die BZ-Reaktion umfasst mehr als vier Unterreaktionen.

Die bis hierher beschriebenen chemischen Modelle wurden für isotherme homogene Oszillatoren (BL-, BZ- und BR-Reaktionen) entwickelt. Trotzdem werden sie häufig als Grundlage für Modelle verwendet, die nichtisotherme oder heterogene chemische Oszillatoren beschreiben.

3. Intermittierende Verbrennung: der nichtisotherme Oszillator

Nichtisotherme Oszillatoren sind intermittierende Verbrennungsprozesse. Sie finden entweder in einem homogenen Medium (z.B. einer kalten Flamme) oder in einem heterogenen Medium (z.B. einer Feststoffverbrennung) statt. Die chemischen Oszillatoren, die in diesem Abschnitt behandelt werden, weisen Änderungen in der Konzentration eines Zwischenprodukts, wie es auch für den BZ-Oszillator beschrieben worden ist, aber auch Änderungen der Temperatur und manchmal des Drucks auf.

3.1. Die Verbrennung in homogenen Medien: Kalte Flammen

3.1.1. Beschreibung des Phänomens

Kalte Flammen sind homogene chemische Oszillatoren, aber im Unterschied zur BZ-Reaktion verändert sich bei ihnen die Temperatur des Systems, und bei einem geschlossenen System kann auch der Druck variieren. Dies ist ein Phänomen, das bei der Verbrennung von Kohlenmonoxid,^[47,48] Acetaldehyd,^[49–52] Ethan,^[53] Propan,^[54] *n*-Butan,^[55] Di-*tert*-butylperoxid,^[56] Diethylether,^[57] Polypropylen,^[58] Hexadecan^[59] und vielen anderen zu beobachten ist.^[60] Sie geben intermittierend ein schwaches bläuliches Leuchten ab, das durch die Anregung von Formaldehyd verursacht wird und bei relativ niedriger Temperatur (zwischen 500 und 800 K) auftritt. Ihre Oxidation führt als verzweigte Radikalkettenreaktion über mehrere Zwischenreaktionen, darunter auch autokatalytische Schritte, zur Bildung von H₂O und CO₂. Temperatur- und Druckpulse in den Reaktionsgasen sind das Ergebnis einer schnellen Beschleunigung der Reaktionsgeschwindigkeit. Die Pulse sind jedoch nicht sehr heftig, und nur eine kleine Menge der Reaktanten wird verbraucht. Als Folge davon stoppt die Beschleunigung und die Reaktionsgeschwindigkeit verringert sich spontan während die Konzentration der Reaktionspartner weiterhin hoch ist. Daher ist der Kaltflammenprozess in der Lage zur Selbstbeschleunigung und -verlangsamung. Sowohl diese Fähigkeit als auch das Auftreten eines negativen Temperaturkoeffizienten der Reaktionsgeschwindigkeit, d.h. einer Region, in der die Reaktionsgeschwindigkeit abnimmt während die Temperatur noch zunimmt, wird als das Hauptunterscheidungsmerkmal von

Tabelle 1: Das Brusselator-Modell.

Reaktion	Geschwindigkeitskonstante
$A \rightarrow X$	k_1
$B + X \rightarrow Y + D$	k_2
$2X + Y \rightarrow 3X$	k_3
$X \rightarrow E$	k_4

kalten Flammen angesehen. Die Beschleunigung eines Selbstentzündungsprozesses (in einer heißen Flamme) ist ausschließlich durch den Verbrauch der Reaktanten beschränkt, während die Beschleunigung der Reaktion in einer kalten Flamme durch kinetische Mechanismen mit ansteigender Temperatur beschränkt ist. Somit sind kalte Flammen thermokinetische Phänomene. Eine sorgfältige Balance zwischen Wärmefreisetzung und Wärmeverlust ist für ihr Erscheinen notwendig.

Kalte Flammen werden sowohl in offenen als auch geschlossenen Systemen untersucht. Im ersten Fall (offenes System) wird häufig die Hypothese des idealen kontinuierlichen Rührkessels (Continuous Stirred Tank Reactor, CSTR) verwendet. Er kann als ein idealer Reaktor definiert werden, in dem kontinuierlich Reaktanten zugegeben und Produkte abgeführt werden. Es wird angenommen, dass eine perfekte Durchmischung, konstante Dichte und isotherme Bedingungen vorliegen. Aufgrund des kontinuierlichen Durchflusses wird im Gegensatz zu geschlossenen Systemen ein Gleichgewichtszustand erreicht.^[4]

3.1.2. Chemische Modelle

Die Chemie hinter den kalten Flammen ist komplex und umfasst viele Zwischenreaktionen. Verschiedene Versuche wurden unternommen, um diese homogenen Oszillatoren zu modellieren.^[41] Frank-Kamenskii schlug ein kinetisches Modell vor, das auf dem Lotka-Volterra-Modell aufbaut.^[4,61,62] Dieses dreistufige Modell besteht aus einem Reaktionspartner, einem Produkt und zwei Zwischenprodukten, die über autokatalytische Schritte ineinander übergehen. Das System ist in der Lage, die Oszillationen zwischen den Konzentrationen der Zwischenprodukte (Peroxide und Aldehyd) aufrechtzuerhalten. Trotzdem ist dieses Modell nur auf isotherme Systeme anwendbar, was für kalte Flammen inakzeptabel ist. Darüber hinaus sind häufig autokatalytische Schritte der Form $A + B \rightarrow 2B$ oder $A + 2B \rightarrow 3B$ beteiligt.^[63–66] Die Bezeichnungen „quadratische“ und „kubische“ Reaktion für diese Prozesse werden verwendet, weil ihre Reaktionsgeschwindigkeit durch das Produkt $a[A][B]^n$ beschrieben werden kann (wobei a die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion ist); für $n=1$ ist die Reaktionsgeschwindigkeit quadratisch und für $n=2$ ist sie kubisch. Zum Beispiel kombiniert das Autocatalator-Modell,^[67–69] das in den 1980er Jahren entwickelt wurde, einen kubischen autokatalytischen Schritt ($A + B \rightarrow 2B$, wobei A der Reaktionspartner und B der Autokatalysator ist) mit einem einfachen linearen Zerfall von B zum Produkt C ($B \rightarrow C$). Diese Theorien wurden zunächst im idealen kontinuierlichen Rührkessel (CSTR) untersucht, das Modell kann jedoch auch auf geschlossene Systeme angewendet werden, indem man einen Schritt (für den Verbrauch der Ausgangsverbindungen) zum Modell hinzufügt.^[67,70] Alle diese Theorien beziehen sich auf nicht temperaturabhängige Prozesse und können nicht auf kalte Flammen übertragen werden, da es sich bei diesen um thermokinetische Phänomene handelt.

Später hat Sal'nikov ein thermokinetisches Modell^[4,71–79] beschrieben, in dem die Oszillationen der Temperatur des Reaktionsmediums und der Konzentration eines wichtigen

Tabelle 2: Das Sal'nikov-Modell.

Reaktion	Reaktionswärme	Aktivierungsenergie
$P \rightarrow X$	ΔH_1	E_1
$X \rightarrow A$	ΔH_2	E_2

Zwischenprodukts (Aldehyde) enthalten sind (Tabelle 2). Eine Ausgangssubstanz P wird über ein aktives Zwischenprodukt X zum Produkt A umgesetzt. Dieses Modell ist, unter Annahme der üblichen Voraussetzungen ($E_1=0$, sodass die Reaktionsgeschwindigkeit konstant ist, $E_2 > 0$, $\Delta H_2 > \Delta H_1$) in der Lage, Oszillationen der Konzentration von X und der Temperatur aufrechtzuerhalten. Unter diesen Bedingungen wird das im ersten Schritt erzeugte Zwischenprodukt X sofort im zweiten Schritt verbraucht, und weil die beiden Reaktionen exotherm sind, erhöht sich die Temperatur. Das wiederum beschleunigt den Verbrauch des Zwischenprodukts X , während seine Erzeugung konstant bleibt. Folglich verlangsamt sich die zweite Reaktion, die Temperatur sinkt, und die Konzentration des Zwischenprodukts X nimmt wieder ab. Die Analyse dieses Modells zeigt, dass das System einer Bifurkation unterliegt und sich selbsterhaltende Oszillationen zeigt.^[65] Oszillierende Lösungskonzepte werden durch die Variation einiger Parameter (der Bifurkationsparameter) erhalten. Das Modell ist im Einklang mit der thermokinetischen Natur von kalten Flammen, wird aber anderen wesentlichen Eigenschaften von Prozessen in kalten Flammen, z. B. Autokatalyse oder negative Temperaturkoeffizienten der Reaktionsgeschwindigkeit, nicht gerecht.

Später im Jahr 1969 kombinierten Gray und Yang dann ein Kettenverzweigungssystem mit dem thermokinetischen Ansatz von Sal'nikov und schlugen ein dynamisches System mit zwei Variablen vor: dem autokatalytischen Kettenüberträger und der Temperatur.^[4,47,79] Das Modell berücksichtigt die Energie und die kinetischen Gleichungen einer Kettenreaktion. Das Modell für die Initiierung, Verzweigung und Terminierung der Kette wird in Tabelle 3 vorgestellt. Es wird angenommen, dass die Terminierungsreaktion gleichzeitig über zwei parallele Wege stattfindet. Während die Komple-

Tabelle 3: Das Yang-Gray-Modell.

Reaktion	Geschwindigkeitskonstante	
$A \rightarrow Y$	k_i	Initiierung
$Y \rightarrow 2Y$	k_b	Verzweigung
$Y \rightarrow \text{stabile Produkte}$	k_{t1}	Terminierung
$Y \rightarrow \text{stabile Produkte}$	k_{t2}	Terminierung

xität von kalten Flammen durch diese Theorie nicht komplett erfasst ist, bleibt das Gray-Yang-Modell die beste Annäherung an die Mechanismen der kalten Flammen, weil es auf einer thermischen und autokatalytischen Kettenreaktion beruht.^[80]

In kalten Flammen und auch bei isothermen Oszillatoren (BL-, BZ- und BR-Oszillatoren) beruht das Oszillationsverhalten auf der Erzeugung und dem Verbrauch einer intermediären Spezies. Daraus folgt, dass die Modelle zur Beschreibung solcher Phänomene sich oft ähneln. Zum Beispiel

kann man die kubische Autokatalyse, die zur Modellierung einer kalten Flamme verwendet wird, auch im Brusselator-Modell für die BZ-Reaktion finden (siehe Tabelle 1). Der Unterschied besteht darin, dass die Reaktionen, die in kalten Flammen ablaufen, exotherm sind und somit zur thermischen Oszillation führen. Die Autokatalyse ist das Hauptmerkmal zur Erklärung der periodischen Veränderung der Konzentration von Spezies oder der Temperatur in homogenen Oszillatoren. Wenn bei der heterogenen Verbrennung die Heterogenitäten in den Gemischen klein sind im Vergleich zur Dicke der Verbrennungswelle, so kann ein homogener Ansatz zur Beschreibung des Verbrennungsprozesses verwendet werden. Dennoch können räumliche Fluktuationen der Temperatur und der Konzentration in den meisten Systemen nicht vernachlässigt werden. Einige physikalische Parameter sind für den Verbrennungsprozess von Bedeutung, und die Oszillationen sind entweder das Resultat eines chemischen Prozesses wie im Fall des homogenen Oszillators oder/und eines physikalischen Prozesses.

3.2. Die Verbrennung in heterogenen Medien

3.2.1. Verschiedene heterogene instabile Verbrennungen

Das Verbrennen von Festtreibstoff führt oft zu Druckoszillationen in der Verbrennungskammer, wie zum Beispiel in einem Raketentriebwerk^[6] oder Signalpfeifen.^[81–83] Es handelt sich meistens um geschlossene Systeme, und das Oszillationsverhalten ist oft auf Einschränkungen der Zusammensetzung,^[84] die Geometrie des Treibstoffs und/oder das Design der Verbrennungskammer zurückzuführen.^[85–88] In Signalpfeifen führt der räumliche Aufbau zu akustischen Wellen, die Druck- und Temperaturänderungen verursachen. Diese Oszillationen kontrollieren die Geschwindigkeiten der Reaktion, was zu einem zweistufigen Verbrennungsprozess führt. Da Stroboskopgemische offene Systeme sind, wird der Fall der oszillierenden geschlossenen Systeme in diesem Aufsatz nicht detailliert behandelt.

Bei der Verbrennung von Thermiten und der selbstfortpflanzenden Hochtemperatursynthese (SHS) handelte es sich um eine andere Art der Feststoffverbrennung in einem offenen System, die größere Ähnlichkeiten mit Stroboskopgemischen zeigt. Die SHS-Gemische wurden im Jahr 1967 von Merzhanov et al. entdeckt.^[89] Es sind meist binäre Gemische, in denen sich bei Zündung die Verbrennungsfront durch die pulverisierten Bestandteile ausbreitet und eine metallische Legierung oder ein qualitativ hochwertiges keramisches Material zurücklässt. Manchmal können räumliche Oszillationen oder Bändermuster in den Produkten beobachtet werden, die durch eine periodische Veränderung der Geschwindigkeit der Flammenfront zustande kommen.^[8,90,91] Dieser Effekt ist unerwünscht, da er die Homogenität und die mechanischen Eigenschaften des produzierten Materials beeinträchtigen kann. In der Literatur können viele oszillierende Systeme gefunden werden, z. B. Ti + C (erzeugt TiC), Ti + 2B (TiB₂), Ti + Al (TiAl), Ni + Al (NiAl) und Ta + C (TaC).^[7,92–99] Thermische Kinetiken (in der fortschreitenden Verbrennungsfront) und räumliche Oszillationen wurden beobachtet.

In Abhängigkeit von Parametern wie der Porosität (oder Dichte) der Probe, der Partikelgröße der Reaktionspartner, dem Durchmesser und der Form der Probe, der Verdünnung der Reaktionspartner, der Anfangstemperatur (Vorheizen der Probe), der anfänglichen Zusammensetzung des Gemisches (Stöchiometrie)^[100,101] usw. kann sich der Verbrennungsablauf von stabil zu instabil entwickeln.^[102–105] Für alle diesen binären Systeme werden drei Arten der Verbrennung beobachtet:

- Stabil: Keine Veränderung der Geschwindigkeit der Verbrennungsfront.
- Oszillierend (1D-Instabilitäten): Es treten Oszillationen der Verbrennungsgeschwindigkeit auf, die eine periodische Struktur senkrecht zur Verbrennungsfront verursachen.
- „Spinning“ oder Spiralwellenausbreitung (2D-Instabilitäten): Sie wird unter besonderen Bedingungen beim Verbrennen von zylindrischen Proben beobachtet und führt zur Bildung von einem oder mehreren leuchtenden Punkten, die sich helical durch den unverbrannten Teil der Probe bewegen.

Die meisten Parameter, die das Auftreten von Verbrennungsinstabilitäten beeinflussen, haben gemeinsam, dass sie mit der thermischen Leitfähigkeit korrelieren. Die ersten Theorien zur SHS-Verbrennung verwendeten nur physikalische Prozesse zur Erklärung des selbstoszillierenden Verhaltens und der „Spinning“-Verbrennung.^[7,106,107] Außerdem wurde ein zweiter, weniger verbreiteter Ansatz ins Auge gefasst, der sowohl physikalische als auch chemische Prozesse zur Erklärung der Instabilitäten verwendet.^[108,109] Die erwähnten chemischen Prozesse weisen viele Ähnlichkeiten mit den homogenen Oszillatoren (BZ-Reaktion und kalte Flammen) auf, da sie zwei konkurrierende chemische Reaktionswege oder die Autokatalyse zur Erklärung des Auftretens von Oszillationen verwenden.

3.2.2. Der physikalische Ansatz

Die Instabilitäten der SHS-Verbrennung wurden zuerst unter Zuhilfenahme eines physikalischen Ansatzes erklärt. Für den Oszillationsmodus, in dem die Bändermuster oder laminierten Strukturen beobachtet wurden, wurde vermutet, dass die Verbrennungsfront sich von einer Schicht zur anderen fortbewegt. Nicht nur das Auftreten dieser räumlichen Struktur, sondern auch ihre Schichtdicke hängt von den Parametern ab, die mit dem Wärmeübertragungskoeffizienten korrelieren.^[90] Es wurde angenommen, dass die oberste Lage nach der Entzündung mit einer externen Quelle (Brenner) eine exotherme chemische Reaktion durchläuft. Ein Teil der freigesetzten Wärme wird auf die nächste, kalte Schicht übertragen. Thermische, kinetische und eventuell auch räumliche Oszillationen treten auf, wenn die Reaktionszeit viel kleiner ist als die charakteristische Zeit für die Wärmeübertragung auf die nächste Schicht.^[7,106] Die von der Reaktion in der ersten Schicht freigesetzte Wärme erhöht dann die Temperatur der nächsten Schicht. Die Reaktionsgeschwindigkeit, die der Arrhenius-Gleichung gehorcht, erhöht sich auch. Weil die thermische Leitfähigkeit gering ist, wird der Großteil der Wärme verschwendet, und die zweite Schicht

wird nur langsam entzündet, während die Reaktion in der ersten Schicht schnell abläuft. Wenn die Reaktionspartner in der ersten Schicht dann restlos verbraucht sind, verlangsamt sich die Geschwindigkeit der Frontausbreitung, und der Zyklus beginnt in der nächsten Schicht von Neuem.

Es wird angenommen, dass ähnliche Mechanismen auch die „Spinning“-Verbrennung bewirken, hier aber ein anderes Ausmaß annehmen. Dabei wird das Auftreten von kleinen (10 bis 100 μm) hellen Hot-Spots beobachtet, die „Szintillationen“ genannt werden. Sie entsprechen den Hochtemperaturregionen an der Verbrennungsoberfläche.^[9, 101, 110, 111] Einige dieser heißen Stellen treten auf und verschwinden wieder; andere setzen die Reaktion in benachbarten Bereichen in Gang. Es wurde auch beobachtet, dass die Ausbreitung der Front vom Auftreten dieser Hot-Spots abhängt. Ihre Größe hängt stark von der Partikelgröße und Form der Reaktionspartner ab. In diesen lokalen Szintillationszonen ist die Reaktionsgeschwindigkeit hoch. Die charakteristische Reaktionszeit ist viel kleiner als die Zeit, die nötig ist, um die Wärme in die benachbarten Bereiche zu übertragen. Im Fall eines oszillierenden Modus erlauben die kinetischen und thermischen Parameter die Entzündung der gesamten Schicht zur gleichen Zeit, während im Fall der „Spinning“-Verbrennung nur ein Teil der Schicht entzündet wird und sich die Reaktion in Richtung der Verbrennungsfront und gleichzeitig senkrecht dazu ausbreiten muss. Es wurde vorgeschlagen, dass die Hot-Spots an mikroskopischen Strukturheterogenitäten der Oberfläche lokalisiert sind und von Parametern wie dem Schmelzpunkt eines der Reaktionspartner abhängen.^[104, 112] Es wurde angenommen, dass sich die Hot-Spots am Ort der hitzebeständigsten Reaktanten bei der Schmelztemperatur des anderen Reaktionspartners bilden. Ein Beispiel ist das Ti-Si-System, bei dem Hot-Spots in den Titanpartikeln entstehen, wenn der Schmelzpunkt von Silicium erreicht ist. Wenn der Reaktant Si schmilzt, dann fließt er um die festen Ti-Partikel herum, verstärkt so den Kontakt zwischen den Partikeln und beeinflusst dadurch die Wärmeübertragung zwischen ihnen. Somit sind die Schmelzpunkte der Reaktionspartner ein Anhaltspunkt für die Entzündungstemperatur der Szintillationen.

Es wurden numerische Untersuchungen zur Bestimmung der Grenze zwischen stabiler und instabiler Verbrennung (Bifurkationspunkt) entwickelt. In allen Fällen wurden nichtlineare Systeme verwendet, um die Verbrennungsarten zu beschreiben. Die meisten Modelle verwenden einen quasi-homogenen Ansatz.^[106, 113–115] Dieser beruht auf der Annahme, dass sowohl die Wärmeübertragung als auch die Wärmeentwicklung als kontinuierliche Funktion von Raumkoordinaten beschrieben werden können, und nur eine besondere Form der Reaktionskinetiken deutet die Besonderheiten der heterogenen Reaktion an. Oszillierende und „Spinning“-Systeme wurden durch die Veränderung der Wärmeübertragungsparameter erhalten. Es wurden 1D-, 2D- und 3D-Modelle untersucht.^[104, 116–119] Die Bifurkationsparameter, die aus diesen Modellen erhalten wurden, hängen nur von den physikalischen Eigenschaften des Systems ab, z. B. von spezifischer Wärmekapazität, Bildungsenergie, Aktivierungsenergie und Verbrennungstemperatur.^[113, 114, 120] Es wurde auch ein Schmelzparameter hinzugefügt, um den Schmelzeffekt mit

aufzunehmen.^[115] Diese Bifurkationsparameter liefern eine gute Abschätzung der Ausbreitungsart, wenn die Aktivierungsenergie relativ niedrig ist.

Kürzlich veröffentlichte Studien betonen die besondere Art und Weise des Fortschreitens der Verbrennungsfront in SHS-Gemischen,^[107, 116] die zu verschiedenen numerischen Modellen mit zwei Annahmen führte. Erstens bestehen die Reaktionsmedien aus klar unterscheidbaren elementaren Reaktionszellen und zweitens ist die Reaktionszeit in der Zelle kleiner als die Zeit für die Wärmeübertragung zu den Nachbarreaktionszellen. Im Gegensatz zum quasi-homogenen Ansatz ist die Wärmeübertragung hierbei keine kontinuierliche Funktion von Raumkoordinaten. Daher wurde ein „Stafetten“-Mechanismus angewendet: An der Verbrennungsfront findet zuerst eine schnelle Verbrennung in einem spezifischen lokalen Bereich statt (die in Szintillationen resultiert), und dann kommt es zu einer relativ langen Entzündungsverzögerung, während der die Nachbarbereiche vorgeheizt werden.^[9] Daraus folgt, dass das Fortschreiten der Verbrennungsfront durch die Wärmeübertragung zwischen den Reaktionszellen begrenzt ist, während gleichzeitig die Wärme innerhalb der Zelle relativ schnell freigesetzt wird. Der Parameter p wird hier eingeführt. Er hängt von dem Verhältnis zwischen der charakteristischen Zeit für die Wärmeübertragung und der Reaktionszeit ab. Für $p \approx 1$ ist ein quasi-homogener Ansatz zur Beschreibung der Mechanismen ausreichend, für $p \gg 1$ ist jedoch ein besonderer Ansatz notwendig. Aus Gleichung (1) wurde ein Bifurkationsparameter erhalten.^[107]

$$Ar_c = \frac{R \times (T_c - T_0)}{E} = \frac{R \times T_c}{E} - Ar_0 \quad (1)$$

In dieser Gleichung ist E die Aktivierungsenergie, und T_0 ist die Anfangstemperatur. Ar_0 ist die Arrhenius-Zahl und kann durch ein Vorheizen des Gemisches kontrolliert werden. Ar_c ist von der Arrhenius-Zahl abhängig und kann durch ein Verdünnen der Mischung mit einem inerten Material verändert werden; es sollte die Temperaturzusammensetzung T_c ändern. Für eine quasi-homogene Verbrennungswelle wurde ein Grenzfaktor von $Ar_c = 0.15$ gefunden, während für eine diskontinuierliche Verbrennungswelle ein Wert von $Ar_c = 0.03$ beobachtet wurde. Im Gegensatz zu den vorher erwähnten Bifurkationsparametern bezieht sich dieser Parameter auf Systeme mit höherer Aktivierungsenergie.

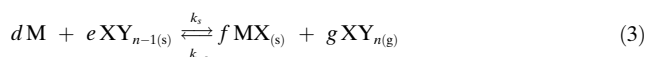
3.2.3. Die Bedeutung der chemischen Parameter

Andere Studien betonen die Bedeutung der chemischen Faktoren für das Auftreten der oszillierenden Verbrennung.^[108, 109] Sie betrachteten nicht nur thermische Oszillationen, sondern auch die Änderung der Konzentrationen intermediärer Spezies (z. B. Suboxide), die während der Verbrennung gebildet werden, wie es zum Beispiel in isothermen Oszillatoren und kalten Flammen der Fall ist. Demzufolge hängt die Bifurkationsbedingung von ihrer Konzentration ab. Ein Beispiel sind die untersuchten $\text{Mo} + \text{B}$ - und $\text{Ta} + \text{C}$ -Systeme.^[108] Nach der Entzündung durch eine externe Quelle bildet sich eine Porenstruktur, die die „wärmebeeinflusste“

Zone genannt wird. Bei relativ niedriger Temperatur entstehen B_2O_3 (im Mo + B-System) und CO_2 (das Oxid bildet sich während der Verbrennung des Ta + C-Gemisches) und verdampfen. Wenn das System erhitzt wird, dann findet die nächste endotherme Reaktion (2) statt, die zu Suboxiden führt.



Hier bezeichnet X den Reaktionspartner (B im Mo + B- und C im Ta + C-System), XY_n bezieht sich auf die Oxide (B_2O_3 oder CO_2), XY_{n-1} sind die Suboxide (B_2O_2 oder CO) und k_p ist der Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizient. a , b und c sind die stöchiometrischen Koeffizienten, die an das zu untersuchende System angepasst werden müssen. Für das Mo + B-System gilt: $a=2$, $b=2$ und $c=3$. Gleichzeitig findet die exotherme Reaktion (3) statt.



Hier bezeichnet M das Metall (Mo oder Ta), MX steht für das Produkt (MoB oder TaC) und k_s und k_{-s} sind die Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizienten. Für das Mo + B-System gilt: $d=2$, $e=3$, $f=2$ und $g=2$. Für das Ta + C-System gilt: $d=1$, $e=2$, $f=1$ und $g=1$. Wenn die Temperatur sich durch diese Reaktion erhöht, dann bildet sich die Verbrennungswelle, und die zweite Reaktion [Gl. (3)] wird vorherrschend. Die Suboxide werden um 5 bis 7 Größenordnungen schneller umgesetzt als gebildet. Als Folge daraus nimmt die Geschwindigkeit der zweiten Reaktion ab. Wenn die Temperatur sinkt, dann endet die Verbrennungswelle und eine neue „wärmebeeinflusste“ Zone entsteht. Hier wird wieder die erste Reaktion vorherrschend, gefolgt von der anschließenden Beschleunigung der zweiten Reaktion. Die Diffusion der gasförmigen Oxide weitet die Reaktion auf den unverbrannten Teil der Probe aus. In dieser Theorie ist die Veränderung der Konzentrationen des Suboxids für die Oszillation verantwortlich. Ein einfaches lineares System wird mithilfe einer Massenbilanzierung erhalten. Die Lösung dieser Gleichungen liefert die Bedingungen für die Bifurkation für das Auftreten von Oszillationen gemäß Gleichung (4).

$$4D \times \frac{k_{-s} - k_p}{u^2} > 0 \quad (4)$$

Hier bezeichnet D den Diffusionskoeffizienten für das Gas und u die durchschnittliche Verbrennungsgeschwindigkeit. Die selbstoszillierende Verbrennung wird jedoch eher mit einer nichtlinearen Kopplung von kinetischen und thermischen Faktoren beschrieben.

Es wurde auch die Hypothese entwickelt, dass einige der SHS-Systeme, die eine Bänderstruktur zeigen, einer BZ-ähnlichen Reaktion folgen.^[109] Das Brusselator-Modell (siehe Tabelle 1) wurde zur Modellierung des Ti + B- und des Ni + Al-Verbrennungsprozesses mit den folgenden Bifurkationsbedingungen verwendet [Gleichung (5)].

$$[B] > \frac{k_4}{k_2} + \frac{k_3 \times k_1^2}{k_2 \times k_4^2} [A] \quad (5)$$

Hier bezeichnen [A] und [B] die Systeme $Ti_{(s)}/Al_{(s)}$ bzw. $B_{(s)}/Ni_{(s)}$. Die Kopplung dieses Modells mit einem quasi-homogenen Modell der Verbrennung^[121] ermöglicht die akkurate Modellierung der thermischen und räumlichen Oszillationen, die experimentell beobachtet werden. Durch die Verwendung des Brusselator-Modells beinhaltet dieses Modell auch Oszillationen der Konzentration von Zwischenprodukten. Dadurch wird bestätigt, dass nicht nur physikalische Prozesse, sondern auch kinetische Mechanismen in heterogenen oszillierenden Reaktionen berücksichtigt werden müssen. Chemische Modelle, die auf homogene Oszillatoren angewendet werden, sind ein guter Ausgangspunkt für die Modellierung der chemischen Schritte, die an einer heterogenen Verbrennung beteiligt sind.

Aufbauend auf den Faktoren, die in den vorigen Abschnitten genannt worden sind, wurden mehrere oszillierende Systeme identifiziert. Sie waren entweder isotherm oder nichtisotherm, homogen oder heterogen und wiesen Oszillationen der Zwischenprodukte, der Temperatur und/oder der Reaktionsgeschwindigkeit auf. Mehrere Hypothesen wurden herausgestellt. Für homogene Oszillatoren (BL-, BZ-, BR-Reaktionen und kalte Flammen) werden die Oszillationen der Zwischenprodukte und Temperatur (nur für kalte Flammen) durch einen chemischen Ansatz erklärt: Zwei Reaktionswege konkurrieren in der Erzeugung und dem Verbrauch des Zwischenproduktes. Oft wurde die Autokatalyse zur Modellierung dieser Reaktionstypen verwendet. Andererseits wurde das in SHS-Gemischen beobachtete Oszillationsverhalten (meistens der Ausbreitungsgeschwindigkeit und Temperatur der Front) mit einer physikalischen Theorie erklärt. In der Tat war die Annahme, dass die Reaktionszeit viel größer als die charakteristische Zeit für die Wärmeübertragung ist, ausreichend für die Modellierung des beobachteten Oszillationsverhaltens. Es wurde jedoch auch die Möglichkeit der Konkurrenz von Bildung und Verbrauch des Zwischenproduktes für diese Reaktion in Betracht gezogen. Mit diesem Wissen werden nun Stroboskopgemische analysiert. Bei ihnen handelt es sich um pyrotechnische Gemische, die intermittierend Lichtblitze erzeugen. Sie gehören zur Klasse der heterogenen Verbrennungsprozesse unter Beteiligung von Feststoffen, wie z.B. auch SHS-Gemische. Die chemischen und physikalischen Prozesse, die für die Oszillationen verantwortlich sind, werden jedoch nicht sehr gut verstanden. Nach einer Zusammenfassung des Wissensstands zu Stroboskopreaktionen werden wir diese mit den zuvor beschriebenen oszillierenden Systemen (BZ-Reaktion, kalte Flammen und SHS-Verbrennung) vergleichen.

4. Stroboskopreaktionen

4.1. Ein historischer Überblick

Die Entdeckung von Lichtblitzen aussendenden Gemischen war vermutlich ein Zufall, der mit der verstärkten Verwendung von Magnalium (eine Magnesium-Aluminium-Legierung) anstelle von Aluminium in pyrotechnischen Mischungen und Treibstoffen zusammenhängt. Der erste Hinweis auf Stroboskopgemische erschien im Jahr 1898 in einem

Mischbuch der Firma Brock's Fireworks Ltd^[122] unter der Überschrift „Orion Flashing Guns“ (siehe Tabelle 4). Das Gemisch brannte periodisch und produzierte weiße Lichtblitze. Im Jahr 1969 wurden russische Patente^[123–125] zu pyro-

Tabelle 4: Die Orion-Formel für Blitzlichtgewehre.

„Orion Flashing Guns“ (1898)	1	2
	[Gew.-%]	
Schwefel	51	55
Feines Magnesiumpulver	17	18
Feine Aluminium-Pyroflocken	6	–
Bariumnitrat	26	27

technischen Gemischen veröffentlicht, die in regelmäßigen Intervallen eine farbige Lichtemission produzierten (mit einer Frequenz von ca. 2–3 Hz). Diese Gemische bestanden hauptsächlich aus Magnalium, das als Treibstoff verwendet wurde, und Bariumnitrat oder Strontiumnitrat, die wie in der Orion-Formel als Oxidationsmittel dienen. Andere Beispiele für Stroboskopgemische können in der Literatur^[10,11,126–128] oder in Patenten^[13–17] gefunden werden. Ihre Zusammensetzungen sind meist das Resultat systematischen Ausprobierens und beruhen nicht auf dem Verstehen der Stroboskopmechanismen.

Die ersten Studien, die auf das Verstehen von Stroboskopreaktionen abzielten, wurden von Krone^[13,18] und Wasmann^[19,129] in den 1970er Jahren durchgeführt. Krone experimentierte mit Gemischen, die folgende Bestandteile enthielten:

- Einen Treibstoff: 20 Gew.-% Magnalium (50:50), verwendet in allen Gemischen und in mehreren Partikelgrößen.
- Ein Oxidationsmittel: 65–75 Gew.-% Nitrate der Erdalkalimetalle und einige Perchlorate.
- Andere Verbindungen wurden zu den Gemischen zugegeben, um das Stroboskopverhalten zu verbessern oder zu verändern. Krone bemerkte, dass schon die Abweichungen von 0.5 % bezüglich der Zusammensetzung zu einer Veränderung des Verbrennungsverhaltens führten: Der Stroboskopeffekt kann sogar verschwinden.

Die Hauptbeobachtung von Krone war das Auftreten einer Zone, die er Halbschlacke („semi-slag“) nannte, vor einem Blitz. Dieser Schaum, der teils fest und teils geschmolzen ist, enthielt nur Spuren von Magnesium. Darüber hinaus bemerkte er, dass die Zugabe einer Verbindung, die eine große Menge Gas freisetzt (z. B. Oxamid, Guanidiniumnitrat oder Ammoniumsulfat), für schärfer getrennte Lichtblitze sorgt. Krone entwickelte daraus die Hypothese, dass das meiste Magnesium während der Dunkelpphase oxidiert wird, während die Oxidation von Aluminium langsam ist. Wenn das Magnesium aufgebraucht ist, findet die Oxidation des Aluminiums in der Halbschlacke-Zone plötzlich schneller statt, weil eine größere Oberfläche verfügbar ist und Gase wie NO₂ und NO mitwirken. Diese Reaktion war schnell und wurde von einer Lichtemission begleitet. Er beobachtete auch einen schlechten Stroboskopeffekt von Gemischen, die Kaliumnitrat und Natriumnitrat enthielten,

während Bariumnitrat und Strontiumnitrat zu einem besseren Stroboskopverhalten führten. Krone zufolge verursacht der niedrigere Schmelzpunkt von Kalium- und Natriumnitrat ein schnelleres Schmelzen des Gemisches. Das sorgt für zusätzliche Blitze auf der geschmolzenen Schlacke, die die Oberfläche des Gemischs bedeckt, und verursacht eine unkontrollierte Verbrennung und Explosionen mit starkem Funkenflug. Zum Schluss untersuchte Krone Faktoren, die zur Stabilisierung der Frequenz des Auftretens von Lichtblitzen beitragen, und er hatte die Idee, einen Katalysator zu verwenden, der die Frequenz der Blitze kontrolliert. Er gab kleine Mengen Kupferchromoxid (0.03 % bis 0.1 %) zum Gemisch hinzu. Später listete Cardwell^[127] für Stroboskopreaktionen verwendete Katalysatoren auf (Eisenoxide, Kupfer(II)-oxid, Antimontrisulfid, einige Übergangsmetallsalze). Shimizu^[20] erkannte, dass der Einsatz von Kaliumdichromat die Regelmäßigkeit und Schärfe von Blitzen verbessern kann. Aus der Studie von Krone kann man folgern, dass Stroboskopmechanismen auf konkurrierenden chemischen Reaktionen mit gegensätzlichen Reaktionswegen beruhen (die langsame Oxidation von Magnesium und die schnelle Oxidation von Aluminium), wie sie für den BZ-Oszillator und kalte Flammen beobachtet werden.

Wasmann studierte Stroboskopgemische, die organische Materialien enthielten. Er untersuchte ein System von Copolymeren aus ungesättigten Monomeren, die Nitratgruppen enthielten, und einfachen ungesättigten Monomeren (z. B. Pentaerythritol-Dinitrat-Diacrylat und Methacrylsäuremethylester), zu denen Metallperchlorate (z. B. Strontiumperchlorat-Tetrahydrat) als Oxidationsmittel zugegeben wurden, die in den verwendeten Monomeren löslich sind.^[19,129] Er beobachtete die Bildung eines mikroporösen Rückstands, den er als Halbschlacke („semi-slag“) identifizierte. Die Wärme staut sich in dieser Mischung, bis der Entzündungspunkt erreicht ist und es zu einer schnellen Verbrennung und zu einem Blitz kommt. Aufgrund der geringen Leitfähigkeit des Gemischs wird nur ein kleiner Teil der Wärme auf den Rest des Gemischs übertragen; somit verlangsamt sich die Reaktion, und neuer mikroporöser Rückstand bildet sich an der Oberfläche. Anders als Krone erklärte Wasmann das pulsierende Verbrennen beruhend auf physikalischen Parametern, die den Mechanismen in der SHS-Verbrennung ähneln. Seine Hypothese bestand darin, dass die Oszillationen durch den Wärmefluss von der brennenden Oberfläche in das Innere des Systems kontrolliert werden. Er führte jedoch auch die Möglichkeit an, dass konkurrierende Reaktionen für das Oszillationsverhalten verantwortlich sind: „eine Schmelreaktion der nitrathaltigen Monomere und eine schnelle Reaktion, die durch den physikalischen Prozess der Wärme-stauung in der mikroporösen Zone ausgelöst wird.“

Sowohl Krone als auch Wasmann^[13,18,19,129] untersuchten binäre Stroboskopgemische mit einem Oxidationsmittel, einem Brennstoff und kleinen Mengen an Zusatzstoffen, die das Stroboskopverhalten (Schärfe und Regelmäßigkeit der Blitze) verbessern sollten. Im Unterschied zu Krone beschrieb Wasmann Mechanismen, die sowohl auf konkurrierenden Reaktionen als auch physikalischen Prozessen beruhen. Eine Neuerung, die von Shimizu eingeführt wurde, war die Betrachtung der Stroboskopgemische als zwei Paare von

Oxidationsmitteln und Brennstoffen: eines für die Dunkelreaktion und ein anderes für die Blitzreaktion. Dies ist die derzeitige Hypothese, mit der Stroboskopmechanismen erklärt werden. Nach Experimenten mit vielen Stroboskopgemischen^[20] postulierte Shimizu, dass zwei Reaktionen stattfinden: eine Dunkel- (oder Schwel-) Reaktion und eine Blitz- (oder Licht-) Reaktion, die periodisch abwechseln. Der Auslöser für das Auftreten eines Blitzes ist die Temperatur.

Die Mechanismen sind in Abbildung 1 dargestellt. Zuerst wird das Gemisch an der Oberfläche entzündet, und die Dunkelreaktion beginnt. Die Temperatur in der Dunkelzone

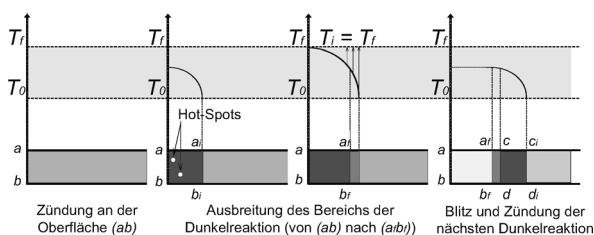


Abbildung 1. Illustration der Shimizu-Hypothese über Stroboskopmechanismen.^[20] Der zeitliche Verlauf der Temperatur wird dargestellt: T_0 ist die Temperatur am Anfang der Dunkelreaktion. Das Gemisch wird an der Oberfläche entzündet (ab). Wenn T_i , die Temperatur in der Schicht ab - $a_i b_i$, die Zündtemperatur T_f der Blitzreaktion erreicht, wird die Schicht ab - $a_i b_i$ durch den Blitz verbraucht. Anschließend sinkt die Temperatur, und an der Oberfläche (cd) verbleibt eine dünne Schicht ($a_i b_i$ - cd), welche die Dunkelreaktion in der nächstunteren Schicht auslöst.

ist nicht einheitlich, und Hot-Spots tauchen an der Oberfläche auf und vergrößern sich mit ansteigender Temperatur (durch das Aufstauen der Wärme).^[130] Diese Hot-Spots befinden sich im geschmolzenen Teil der Oberfläche.^[131] Nach einer Weile erreicht die Maximaltemperatur der Dunkelzone die Entzündungstemperatur des Blitzgemischs und die Blitzreaktion beginnt. Eine kleine Schicht der Dunkelzone verbleibt an der brennenden Oberfläche, weil ihre Temperatur zu niedrig war, um die Entzündungstemperatur zu erreichen. Diese Zone beginnt die nächste Dunkelreaktion, die wiederum zur nächsten Blitzreaktion führt. Auf diese Art und Weise wechseln Dunkel- und Blitzreaktion miteinander ab. Aufgrund dieser Beobachtungen postulierte Shimizu ein paar notwendige Bedingungen für die Erzeugung des Stroboskoplicht-Effekts:^[20]

- Das Dunkelgemisch muss eine Schweltemperatur erzeugen, die niedriger als die Entzündungstemperatur der Blitzreaktion ist.
- Die Dunkelreaktion erzeugt nur eine minimale Menge sichtbaren Lichts.
- Das Dunkelgemisch muss während der Reaktion zu einer Wärmestauung führen, die das Blitzgemisch entzündet. Je schneller sich die Wärme anstaut, desto höher ist die Frequenz der Lichtblitze.
- Ein Katalysator kann die Wärmestauung verstärken.
- Die Dunkelzone muss einheitlich sein, denn Heterogenitäten stören die Wärmestauung und verhindern so die Entzündung des Blitzgemischs.

Diese Theorie impliziert, dass Stroboskopgemische zwei Mischungen enthalten: Ein „Dunkelgemisch“ geht die Dunkelreaktion ein, und ein „Blitzgemisch“ verursacht die Blitzreaktion. Darüber hinaus untersuchte Shimizu hauptsächlich Gemische, die Metalle als Treibstoff enthielten (meist Magnesium oder Magnalium). Verschiedene Stroboskopgemische, die heutzutage in der Literatur erwähnt werden, erfüllen dieses Kriterium nicht, und die Entdeckung von neuen Stroboskopgemischen ist nach wie vor das Ergebnis des systematischen Ausprobierens.^[132–134] Zum Beispiel sind einige binäre Gemische aus einem Perchlorat und Hexamin bekannt, die auf oszillierende Weise verbrennen.^[132,134] Hexamin ist ein organisches Material, dessen Einsatz an die Experimente von Wasmann^[19,129] erinnert. In diesen Gemischen soll Hexamin als Treibstoff agieren.

Frühe Studien zu Stroboskopgemischen von Wasmann und Krone zeigten bereits Ähnlichkeiten mit der SHS-Verbrennung, z.B. eine schichtweise Verbrennung, die durch Experimente bestätigt wurden (siehe Abschnitt 4.2). Man stellt sich ein kritisches Gleichgewicht zwischen der erzeugten und der übertragenen Wärme vor, um das Stroboskopverhalten zu erklären. Andererseits betonte Shimizu die Möglichkeit von konkurrierenden chemischen Reaktionswegen wie sie in der BZ-Reaktion oder bei kalten Flammen auftreten, als Ursache für die Oszillationen. Die thermokinetischen Modelle des Stroboskopverhaltens, die in Abschnitt 4.3 beschrieben werden, modellieren die periodischen Veränderungen der Temperatur und auch der Konzentration von Reaktionspartnern auf der Grundlage von kubischen oder quadratischen Autokatalysen (wie das Brusselator- und das Sal'nikov-Modell), die ursprünglich für kalte Flammen entwickelt wurden.

4.2. Die physikalischen Mechanismen

Beruhend auf den in der Literatur beschriebenen Stroboskopgemischen wurden elf Systeme getestet (Tabelle 5). Ihre Verbrennung wurde mit einer Hochgeschwindigkeitskamera aufgezeichnet (Redlake Digital Imaging System; 5000 Einzelbilder pro Sekunde; 160 × 160 Pixel; siehe Lit. [135] für Einzelheiten der Experimente).

Eine allgemeine Beobachtung aus diesen Experimenten ist, dass einige Mischungen einen guten Stroboskopeffekt liefern (regelmäßige und starke Blitze, die deutlich durch Zeitintervalle getrennt sind), während andere kein typisches Stroboskopverhalten zeigen (unregelmäßige Blitze). Die Auswertung der Filme hilft bei der Beobachtung und Analyse der Unterschiede und lässt wichtige Parameter des Stroboskopeffekts erkennen. In Abbildung 2 ist eine Auswahl von Bildern der Verbrennung von Gemisch C zu sehen, die mit der Hochgeschwindigkeitskamera aufgenommen wurden. Die Bilder zeigen die Bildung einer porösen Schicht auf der Oberseite des Pellets. Dies bestätigt die Beobachtungen von Wasmann, Krone und Shimizu, die dies als mikroporösen Rückstand, Halbschlacke bzw. halbregierte Zone bezeichnet haben.^[18–20] In den Gemischen C, I und J, die gute Stroboskopeffekte produzierten, breiten sich die Schichten an der Oberfläche des Pellets aus, werden dicker und rot, während

Tabelle 5: Eine Auswahl klassischer Stroboskopgemische, die in der Literatur beschrieben wurden.^[18, 20, 127, 134, 136]

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K
Ammoniumperchlorat	x	x	x	x	x	x	x	x		x	x
Schwefel									x		
Magnesium		x	x	x					x	x	x
Magnesium	x				x	x	x	x			
Bariumsulfat			x								
Kaliumperchlorat		x							x		x
Strontiumsulfat					x					x	
Calciumsulfat						x					
Natriumsulfat								x			
Natriumnitrat							x				
Guanidiniumnitrat				x							
Strontiumcarbonat										x	
Natriumoxalat											x
Kaliumdichromat		x	x		x	x	x	x		x	
Parlon										x	
Borsäure									x		
Dextrin									x		
Stroboskopeffekt^[a]	+ -	++	++	++	++	+ -	--	--	--	++	--

[a] Der Stroboskopeffekt wurde in Hinblick auf die Regelmäßigkeit und die Schärfe der Blitze beurteilt. Die Zeichen ++, + - und -- bedeuten, dass der Stroboskopeffekt relativ gut, mittelmäßig oder schlecht ist.

an der Oberfläche der anderen Gemische (A, G, H und K) Schäume entstehen, aus denen Gase entweichen können (Abbildung 3a). Die Farbe und Form der gebildeten Schichten ist nicht einheitlich. Wie auch Krone schon früher beobachtet hatte, enthielten diese Gemische ein Oxidationsmittel

obachtet (siehe Abbildung 2 bei $t = 3.94$ ms). Sie entstehen und wachsen während der Dunkelphase. Laut Shimizu^[130] sind die Hot-Spots ein Resultat der Stauung der Hitze, die während der Reaktion freigesetzt wird. Einige von ihnen werden „Blitzorte“ genannt, weil sie sich zu Blitzen entwi-

mit einem Schmelzpunkt, der niedriger ist als der der anderen Bestandteile (Nitrate oder Natriumsulfat, Calciumsulfat, Kaliumperchlorat).^[18] Die oberste Schicht wird durch eine exotherme Reaktion erhitzt, die Shimizu die Dunkelreaktion genannt hat.^[20] Diese Schicht wird während des Blitzes durch die Blitzreaktion verbraucht, und die nächste Schicht wird auf der Oberseite des Pellets entzündet. Das Pellet wird geradlinig und schichtweise verbraucht, was die erste Ähnlichkeit mit der SHS-Verbrennung ist, die festgestellt wurde.

Die zweite Ähnlichkeit ist das Vorliegen von Hot-Spots auf der Verbrennungsoberfläche, die im Fall der SHS-Gemische auch Szintillationen genannt werden.^[9] Bei den meisten getesteten Stroboskopgemischen wurden Lichtpunkte auf der Oberflächenschicht be-

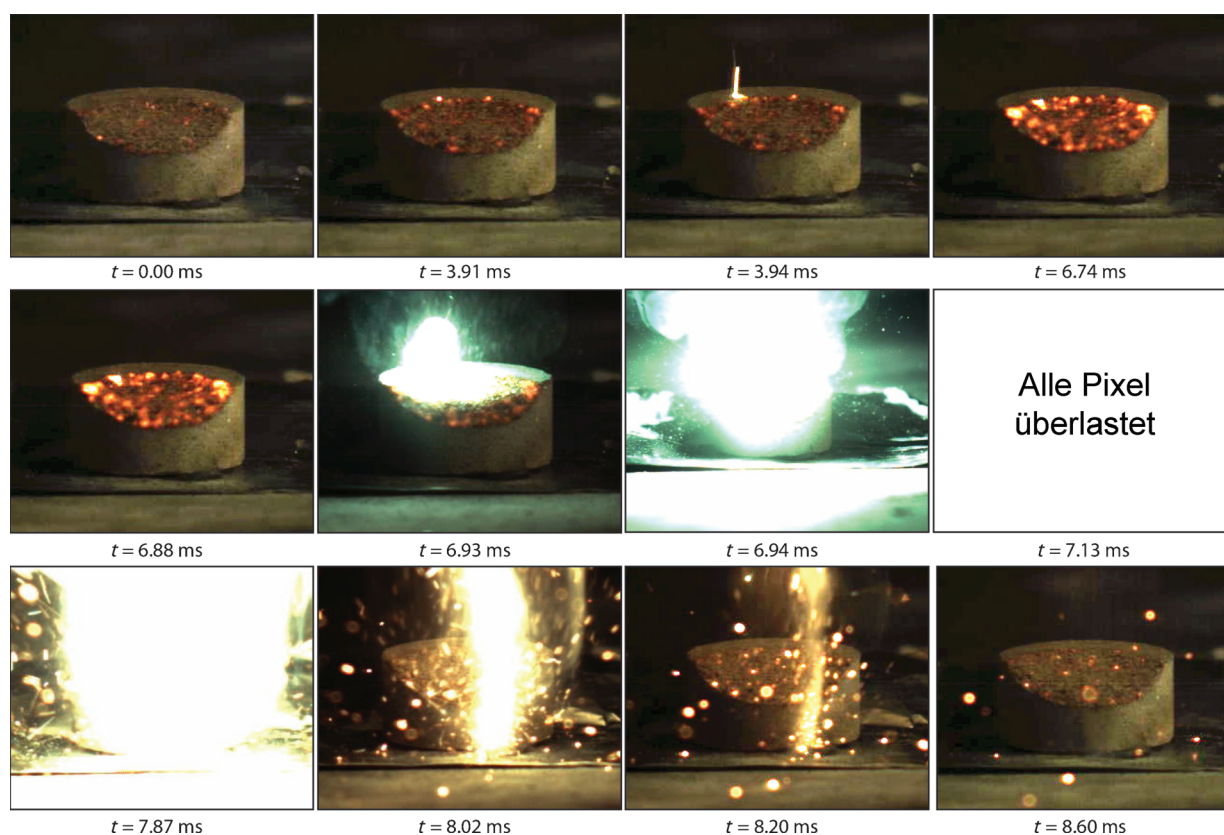


Abbildung 2. Film der Verbrennung eines Stroboskop-Pellets (Gemisch C) vor, während und nach einem Blitz.

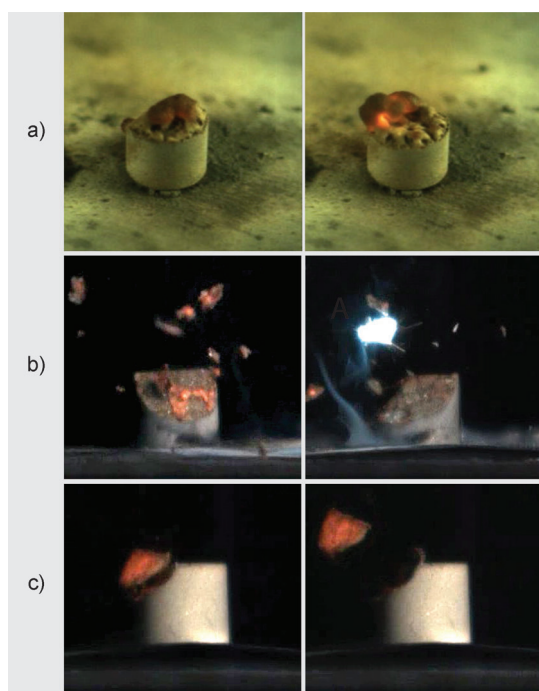


Abbildung 3. a) Bilder der Verbrennung von Gemisch H, die mit der Hochgeschwindigkeitskamera aufgenommen wurden. Die Bildung eines Schaumes bei der Oberflächenverbrennung. b,c) Beispiele von umherfliegenden Partikeln und Blitzstellen, die während der Stroboskopreaktion von Gemisch C (b) und Gemisch E (c) beobachtet werden.

ckeln (Abbildung 2: $t = 6.88$ und 6.93 ms). Grose^[131] schlug vor, dass Hot-Spots innerhalb des geschmolzenen Teils der Dunkelschicht auftreten und die Zonen durch einen kleinen Blitz abblasen. Infolgedessen werden die Blitze aus dem schmelzenden Teil der Schicht heraus entzündet. Haarmann beschrieb Stroboskopgemische, die Metallsulfate enthielten (z.B. die Gemische C, E, F, H und J), und behauptete, dass Blitze immer dann auftreten, wenn das Sulfat seinen Schmelzpunkt oder die Zersetzungstemperatur erreicht hat.^[137] Vor kurzem betonte eine Untersuchung zu Stroboskopgemischen, die Metallsulfate enthalten, die Bedeutung des Schmelzpunkts der Sulfate.^[135] Die Verwendung von hochschmelzenden Sulfaten, wie in den Gemischen C, E und J, verbessert die Stroboskopeffekte (Schärfe und Regelmäßigkeit der Blitze) und verringert die Blitzfrequenz. Dies wurde auf die Bildung von festeren Schichten auf der Oberseite der Gemische zurückgeführt. Die Zahl der Ähnlichkeiten mit der SHS-Verbrennung hat sich somit weiter erhöht. In SHS-Reaktionen wird angenommen, dass die Hot-Spots im Schmelzbereich der Oberflächenverbrennung am Schmelzpunkt des hitzebeständigsten Materials auftreten.^[104,112] Das bestätigt die Hypothese, dass die Mechanismen in Stroboskopgemischen und SHS ähnlich sind und dass Theorien wie der „Stafetten“-Mechanismus auf Stroboskopgemische angewendet werden könnten. Die Reaktionszelle wird dann als eine ganze Schicht definiert.

Für Stroboskopgemische wurde auch ein anderes Phänomen beobachtet: Das Auftreten von umherfliegenden Parti-

keln aus teilweise festen Schichten (Abbildung 3b und c; für die Gemische C, E, F, I und J) und die Bildung von Blasen auf geschmolzenen Schichten (für die Gemische A, G, H und K). Diese Beobachtung weist auf die Bildung von gasförmigen Spezies unter der Oberfläche während der Dunkelphase hin. Wenn die Schicht schmilzt, kann das Gas durch den Schaum entweichen und bildet Blasen, und wenn die Oberfläche teilweise fest bleibt, baut sich Druck unter der Schicht auf. Manchmal entweicht das Gas unter Aufbrechen der Schicht, und dabei werden Teile oder die gesamte Schicht herausgeschleudert. Wenn jedoch zu viel Gas entweicht, dann sind die Blitze unregelmäßig und weniger scharf. Diese Tatsache legt nahe, dass die gasförmigen Spezies für das Auftreten von Oszillationen notwendig sind. Sie könnten sich als die Zwischenprodukte herausstellen, die in BZ-Reaktionen^[3] oder in kalten Flammen^[4] vorhanden sind. In beiden Fällen konkurrieren die beiden Reaktionswege der Erzeugung und des Verbrauchs des Zwischenprodukts miteinander, was die Oszillation ihrer Konzentration zur Folge hat.

4.3. Die theoretischen Modelle

Aufgrund ihrer experimentellen Beobachtungen haben Davies^[21] und Feng^[138] zwei thermokinetische Modelle entwickelt. Beide Modelle orientieren sich an einem, das für homogene Oszillatoren (BZ-Reaktionen und kalte Flammen) entworfen wurde. Sie beruhen auf einer binären Zusammensetzung von Magnesium und Ammoniumperchlorat. Beide stellen die Hypothese auf, dass konkurrierende Oxidationsreaktionen zwischen den drei Phasen von Magnesium (fest, flüssig und gasförmig) und dem aus der Zersetzung von Ammoniumperchlorat entstehenden Gas auftreten. Das erste ist ein dreistufiges Modell beruhend auf herkömmlichen autokatalytischen Modellen. Es ist in Tabelle 6 beschrieben und wird mit $n = 2$ und $m = 3$ untersucht, was der kubischen Autokatalyse entspricht, die anfänglich für die

Tabelle 6: Das von Feng et al. entwickelte chemische Modell.^[138] A = O₂, B = Mg_(g), C = Mg_(s,l), D = MgO.

Chemisches Modell	Vereinfachtes Modell
$\text{Mg}_{(s,l)} + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{MgO} + \text{Mg}_{(g)}$	$\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{C}$
$m \text{Mg}_{(g)} + \text{Mg}_{(s,l)} + \text{O}_2 \rightarrow n \text{Mg}_{(g)} + 2 \text{MgO}$	$\text{A} + m \text{B} \rightarrow n \text{B}$
$\text{Mg}_{(g)} + (\frac{1}{2}) \text{O}_2 \rightarrow \text{MgO}$	$\text{B} \rightarrow \text{C}$

Modellierung von kalten Flammen verwendet wurde.^[64] Die ersten beiden Schritte des Modells geben die Verdampfung von Magnesium und seine teilweise Oxidation wieder; das entspricht der Dunkelphase. Der letzte Schritt des Modells ist die schnelle Oxidation von gasförmigem Magnesium, was der Blitzphase entspricht. Die Anwendung der Massenumsatzgleichung auf dieses System führt zu einem nichtlinearen System mit zwei Gleichungen. Die Lösungen für den Gleichgewichtszustand und das Oszillationsverhalten wurden unter Verwendung von nichtlinearen Analysismethoden erhalten. Der verwendete Kontrollparameter betraf die Diffu-

sion zwischen $Mg_{(g)}$ und O_2 . In dem Modell ist keine Temperaturabhängigkeit nach der Arrhenius-Gleichung enthalten und für $Mg_{(s,l)}$ wurde eine chemische Näherung verwendet. (Es wird angenommen, dass die Konzentration dieses Bestandteils konstant ist.) Beide Beobachtungen stimmen nicht mit der Stroboskopreaktion überein, aber dieses Modell hebt die mögliche autokatalytische Natur der Stroboskopreaktion hervor.

Das zweite Modell wurde von Davies^[21] vorgeschlagen und berücksichtigt die Temperaturabhängigkeit der Stroboskopreaktion. Zu diesem Zweck wird das Sal'nikov-Modell verwendet, das ursprünglich für kalte Flammen entworfen wurde.^[72] Dieses thermokinetische Modell wird durch Gleichung (6) beschrieben.



In dieser Gleichung bezieht sich P auf $Mg_{(s,l)}$, X ist $Mg_{(g)}$, B ist MgO und Q_2 ist Wärme, die durch die zweite Reaktion freigesetzt wird.

Festes und flüssiges Magnesium reagieren erst in einer langsamen Reaktion, die als die Dunkelreaktion bezeichnet wird. Sie erzeugt das Zwischenprodukt, gasförmiges Magnesium, das dann in der Blitzreaktion schnell und exotherm umgesetzt wird. Wird die Massenumsatzgleichung auf dieses Modell angewendet, so erhält man ein nichtlineares System von zwei Gleichungen mit den zwei genannten Variablen: der Temperatur der Mischung und der Konzentration des Zwischenprodukts. Vier Parameter werden verwendet: die Umgebungstemperatur, die Anfangskonzentration der Reaktionspartner, das Verhältnis der Aktivierungsenergien und der Wärmeübertragungskoeffizient.

Der Wärmeübertragungskoeffizient ist dabei ein Kontrollparameter; das Gleichgewicht oder das Oszillationsverhalten werden durch Variation dieses Parameters erhalten. Das linke Diagramm in Abbildung 4 zeigt den Verlauf der Temperatur und der Konzentration des Zwischenprodukts mit der Zeit, während das rechte Diagramm den Zusammenhang zwischen den zwei Variablen zeigt. Die Punkte A, B, C und D sind charakteristische Zustände des Systems in einem Zyklus. Der Blitz tritt nur auf, wenn genug Wärme erzeugt wird und wenn die Konzentration der Blitzspezies eine kritische Konzentration erreicht hat, bei der die Blitzreaktion beginnt. Dies legt nahe, dass Dunkel- und Blitzre-

aktion nicht getrennt voneinander untersucht werden können, weil die erste zur zweiten führt. Das letzte Modell, das von Davies entwickelt wurde, verwendet eine Kombination sowohl physikalischer als auch chemischer Parameter und ist wahrscheinlich eher in der Lage, die Stroboskopmechanismen zu erklären. Das bedeutet, dass nicht nur thermische Oszillationen, sondern auch periodische Änderungen der Konzentration des gasförmigen Zwischenprodukts an den Stroboskopreaktionen beteiligt sind. Die Kombination von physikalischen und chemischen Prozessen ermöglicht die Vorhersage von thermischen, räumlichen und kinetischen Oszillationen, die in der SHS-Verbrennung^[108,109] beobachtet werden, was diese Theorie zur Beschreibung des Stroboskopverhaltens stützt.

5. Zusammenfassung und Ausblick

Verschiedene Oszillationssysteme wurden besprochen und einige ihrer Eigenschaften und Ähnlichkeiten herausgestellt und dazu genutzt, eine Hypothese zu Stroboskopmechanismen zu entwickeln. Der erste wichtige Mechanismus ist die Autokatalyse, die mit den konkurrierenden Reaktionswegen in der Belousov-Zhabotinsky-Reaktion und in kalten Flammen in Verbindung gebracht wurde. Dieses Phänomen wurde für die Modellierung von Stroboskopreaktionen angewendet, aber es wurden keine Experimente zur Bestätigung der Hypothese durchgeführt. In unseren Experimenten konnten wir die Bildung von gasförmigen Spezies unter der Oberfläche beobachten. Wenn sie aufgrund der unregelmäßigen und geschmolzenen Schicht zu schnell entweichen, ist der Stroboskopeffekt weniger effizient. Unter der Oberfläche finden chemische Reaktionen statt, die für die Erzeugung der scharfen Blitze notwendig sein könnten. Es könnte sein, dass die entscheidenden Zwischenprodukte über einen ersten Reaktionsweg (Dunkelphase) erzeugt und über einen zweiten Pfad (Blitzphase) verbraucht werden. Die Identifizierung dieser Spezies und die Messung ihrer Konzentration ist notwendig, um diese Hypothese zu bewerten und um zu wissen, ob eine Autokatalyse an diesem Prozess beteiligt ist.

Die zweite wichtige Eigenschaft ist die Wärmeübertragung aus der Reaktionszone in die unverbrannten Bestandteile. Hier wurden viele Ähnlichkeiten zwischen der SHS-Verbrennung und den Stroboskopmechanismen bemerkt und

experimentell bestätigt, so etwa das schichtweise Verbrennen und das Auftreten von Hot-Spots auf den geschmolzenen Bereichen der Oberflächenschicht. Bei der SHS-Verbrennung wurde ein Verhaltenswechsel beobachtet, wenn ein Parameter modifiziert wurde, der die Wärmeleitfähigkeit betrifft. Dieses Phänomen soll mit einem „Stafetten“-Mechanismus erklärt werden, der auf der Hypothese beruht, dass die charakteristische Reaktionszeit viel kleiner ist als die charakteristische Zeit für die

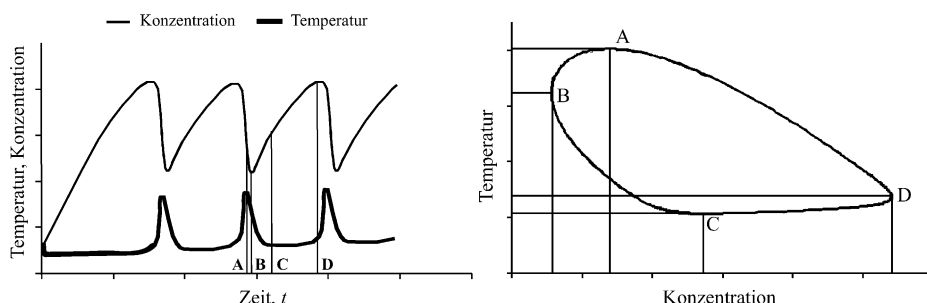


Abbildung 4. Links: Zeitlicher Verlauf von Temperatur und Konzentration des Zwischenprodukts während einer Stroboskopreaktion. Rechts: Die Korrelation zwischen der Temperatur und der Konzentration des Zwischenprodukts (Wiedergabe nach Lit. [21]).

Wärmeübertragung in benachbarte Bereiche. Das führt zu fortlaufenden Beschleunigungen und Verlangsamungen der Ausbreitungsfrent.

Die oben aufgezeigten Experimente und Analysen geben einen besseren Einblick in Stroboskopreaktionen. Die thermische Leitfähigkeit des Gemisches und die Natur der exothermen Reaktion (schnell/langsam) sind eindeutig in das Oszillationsverhalten involviert, sind aber möglicherweise nicht die einzigen Parameter, die für den Wechsel zwischen Dunkel- und Blitzphasen verantwortlich sind. Die gasförmigen Spezies, die unter der Oberflächenschicht detektiert wurden, implizieren die mögliche Beteiligung chemischer Mechanismen, z. B. der Autokatalyse, die auch zur Erzeugung des Oszillationsverhaltens notwendig sind. Ferner verwenden die derzeit existierenden Stroboskopgemische Verbindungen wie Metallsulfate, Nitrate, Perchlorate und Zusatzstoffe wie Dichromate, die nicht umweltverträglich sind. Die Entwicklung von umweltfreundlichen Stroboskopgemischen und hier insbesondere der Ersatz von Kaliumdichromat, ist ein mögliches Forschungsgebiet.

Wir danken dem TNO Defense Ph.D. Fonds für die Finanzierung der Arbeit an Stroboskopgemischen und der TNO Defense Security and Safety für die Bereitstellung der Ausstattung, die in diesen Untersuchungen verwendet wurden.

Eingegangen am 13. September 2012

Übersetzt von Dr. Juliane Keilitz, Berlin

- [1] G. Dewel, D. Kondepuli, I. Prigogine, *New Chemistry* (Hrsg.: N. Hall), Cambridge Univ. Press, Cambridge, **2000**, Kap. 16, S. 440–464.
- [2] I. R. Epstein, K. Showalter, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 13132–13147.
- [3] A. M. Zhabotinsky, A. B. Rovinsky, *J. Stat. Phys.* **1987**, *48*, 959–975.
- [4] P. Lignola, E. Reverchon, *Prog. Energy Combust. Sci.* **1987**, *13*, 75–96.
- [5] H. Krier, J. S. Tien, W. A. Sirignano, M. Summerfield, *AIAA J.* **1968**, *6*, 278–285.
- [6] N. M. Pivkin, N. M. Pelykn, *J. Propul. Power* **1995**, *11*, 651–656.
- [7] A. G. Merzhanov, I. P. Borovinskaya, *Combust. Sci. Technol.* **1975**, *10*, 195–201.
- [8] A. Makino, *Prog. Energy Combust. Sci.* **2001**, *27*, 1–74.
- [9] A. S. Mukasyan, A. S. Rogachev, *Prog. Energy Combust. Sci.* **2008**, *34*, 377–416.
- [10] J. A. Conkling, C. J. Mocella, *Chemistry of Pyrotechnics: Basic Principles and Theory Second Edition*, CRC, Taylor & Francis Group, New York, **1985**.
- [11] T. Shimizu in *Fireworks: The Art, Science and Technique*, 3. Aufl., Pyrotechnica, Austin, **1996**.
- [12] K. Kosanke, B. Kosanke, B. Sturman, T. Shimizu, M. A. Wilson, I. von Maltitz, et al., *Pyrotechnic Chemistry, Vol. 4*, Journal of Pyrotechnics, Whitehaven, **2004**.
- [13] U. Krone, *Pyrotechnischer Satz zur Strahlungsemission*, Patent DE 2164437, **1973**.
- [14] R. P. Cornia, *Composition for Producing Flickering Signals*, Patent USP 3983816, **1976**.
- [15] D. W. Donoho, *Composition for Pulsating Flares*, Patent USP 4341573, **1982**.
- [16] D. C. Sayles, *Signal or Rescue Flare of Variable Luminosity*, Patent USP 4,888,464, **1989**.
- [17] M. A. Hiskey, D. E. Chavez, *High-Nitrogen Energetic Material Based on Pyrotechnic Compositions*, Patent WO 98/54113, **1998**.
- [18] U. Krone, *Pyrotech. Grundlagen Technol. Anwend.* **1975**, 225–237.
- [19] F. Wasmann in *International Pyrotechnics Seminar, Vol. 5th*, IPSUSA Seminars Inc. **1976**, 643–651.
- [20] T. Shimizu, *Pyrotechnica* **1982**, *8*, 5–28.
- [21] M. L. Davies, *J. Pyrotech.* **2008**, *27*, 42–49.
- [22] R. de Levie, *J. Electroanal. Chem.* **2003**, *552*, 223–229.
- [23] F. D'Alba, S. Di Lorenzo, C. Lucarini, *J. Appl. Electrochem.* **1998**, *28*, 711–716.
- [24] F. Crisan, E. Sallo, *J. Serb. Chem. Soc.* **2008**, *73*, 221–226.
- [25] S. Lin, J. Keizer, P. A. Rock, H. Stenschke, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1974**, *71*, 4477–4481.
- [26] P. Strasser, M. Eiswirth, M. T. M. Koper, *J. Electroanal. Chem.* **1999**, *478*, 50–66.
- [27] W. C. Bray, *J. Am. Chem. Soc.* **1921**, *43*, 1262–1267.
- [28] W. C. Bray, H. A. Liebafsky, *J. Am. Chem. Soc.* **1931**, *53*, 38–44.
- [29] L. Kolar-Anić, D. Misljenović, S. Anić, *React. Kinet. Catal. Lett.* **1996**, *57*, 37–42.
- [30] K. R. Sharma, R. M. Noyes, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 4345–4361.
- [31] S. Scott, *New Sci.* **1989**, *1693*, 53–59.
- [32] I. Lamprecht, B. Schaarschmidt, *Thermochim. Acta* **1978**, *22*, 257–266.
- [33] R. M. Noyes, R. J. Field, E. Koros, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 1394–1395.
- [34] R. J. Field, R. M. Noyes, *J. Chem. Phys.* **1974**, *60*, 1877–1884.
- [35] W. R. Derrick, L. V. Kalachev, *J. Nonlinear Sci.* **2000**, *10*, 133–144.
- [36] T. C. Briggs, W. C. Rauscher, *J. Chem. Educ.* **1973**, *50*, 496.
- [37] K. R. Kim, D. J. Lee, K. J. Shin, *J. Chem. Phys.* **2002**, *117*, 2710–2717.
- [38] A. Pacault, Q. Ouyang, P. de Kepper, *J. Stat. Phys.* **1987**, *48*, 1005–1016.
- [39] R. J. Field, P. Resch, F. W. Schneider, M. Burger, *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 8181–8186200.
- [40] A. J. Lotka, *J. Am. Chem. Soc.* **1920**, *42*, 1595–1599.
- [41] P. Gray, *Int. Symp. Combust.* **1977**, *16*, 919–928.
- [42] I. Prigogine, R. Lefever, *J. Chem. Phys.* **1968**, *48*, 1695–1700.
- [43] J. J. Tyson, *J. Chem. Phys.* **1973**, *58*, 3919–3930.
- [44] V. Petrov, S. K. Scott, K. Schowalter, *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 6191–6198.
- [45] R. J. Field, R. M. Noyes, *Acc. Chem. Res.* **1977**, *10*, 214–221.
- [46] K. Showalter, R. M. Noyes, K. Bar-Eli, *J. Chem. Phys.* **1978**, *69*, 2514–2524.
- [47] C. H. Yang, B. F. Gray, *J. Phys. Chem.* **1969**, *73*, 3395–3406.
- [48] D. L. Baulch, J. F. Griffiths, R. Richter, *Chem. Eng. Sci.* **1991**, *46*, 2315–2322.
- [49] F. P. di Maio, P. G. Lignola, P. Talarico, *Combust. Sci. Technol.* **1993**, *91*, 119–142.
- [50] X. J. Wang, *Combust. Flame* **1989**, *75*, 107–109.
- [51] R. H. Harding, H. Sevcikova, J. Ross, *J. Chem. Phys.* **1988**, *89*, 4737–4742.
- [52] J. F. Griffiths, A. Firth, P. Gray, *Int. Symp. Combust.* **1975**, *15*, 1493–1501.
- [53] P. Gray, J. F. Griffiths, S. M. Hasko, *Proc. R. Soc. London Ser. A* **1984**, *396*, 227–255.
- [54] P. Gray, J. F. Griffiths, *Combust. Flame* **1989**, *78*, 87–98.
- [55] V. Caprio, A. Insola, P. G. Lignola, *Arch. Combust.* **1983**, *3*, 27–38.
- [56] J. F. Griffiths, S. R. Kay, S. K. Scott, *Int. Symp. Combust.* **1989**, *22*, 1597–1607.

- [57] J. F. Griffiths, T. Inomata, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1992**, 88, 3153–3158.
- [58] C. Baillet, L. Delfosse, M. Lucquin, *Eur. Polym. J.* **1981**, 17, 779–785.
- [59] L. Delfosse, C. Baillet, M. Lucquin, J. Rychly, *Combust. Flame* **1983**, 54, 203–207.
- [60] L. Delfosse, C. Baillet, M. Lucquin, J. Rychly, *Combust. Flame* **1985**, 59, 11–16.
- [61] A. A. Frank-Kamenetskii, *Diffusion and Heat Exchange in Chemical Kinetics*, Princeton University Press, Princeton, **1985**.
- [62] B. F. Gray, C. H. Yang, *Combust. Flame* **1969**, 13, 20–22.
- [63] P. Gray, S. K. Scott, *Chem. Eng. Sci.* **1983**, 38, 29–43.
- [64] P. Gray, S. K. Scott, *Chem. Eng. Sci.* **1984**, 39, 1087–1097.
- [65] B. F. Gray, M. J. Roberts, *Proc. R. Soc. London Ser. A* **1988**, 416, 403–424.
- [66] B. F. Gray, S. K. Scott, *React. Kinet. Catal. Lett.* **1990**, 42, 227–240.
- [67] P. Gray, *Proc. R. Soc. London Ser. A* **1988**, 415, 1–34.
- [68] R. Aris, P. Gray, S. K. Scott, *Chem. Eng. Sci.* **1988**, 43, 207–211.
- [69] T. R. Marchant, *Proc. R. Soc. London Ser. A* **2002**, 458, 873–888.
- [70] S. M. Collier, J. H. Merkin, S. K. Scott, *Philos. Trans. R. Soc. London Ser. A* **1992**, 340, 447–472.
- [71] I. Ye. Sal'nikov, *Doklady Akademii Nauk SSSR* **1948**, 60, 405–408.
- [72] B. F. Gray, M. J. Roberts, *Proc. R. Soc. London Ser. A* **1988**, 416, 391–402.
- [73] B. F. Gray, M. J. Roberts, *Proc. R. Soc. London Ser. A* **1988**, 416, 425–441.
- [74] S. R. Kay, S. K. Scott, *Proc. R. Soc. London Ser. A* **1988**, 416, 343–359.
- [75] P. Gray, S. R. Kay, S. K. Scott, *Proc. R. Soc. London Ser. A* **1988**, 416, 321–341.
- [76] R. Fairlie, J. F. Griffiths, *Faraday Discuss.* **2002**, 120, 147–164.
- [77] A. N. Campbell, S. S. S. Cardoso, A. N. Hayhurst, *Combust. Flame* **2008**, 154, 122–142.
- [78] A. N. Campbell, S. S. S. Cardoso, A. N. Hayhurst, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, 8, 2866–2878.
- [79] X. J. Wang, C. Y. Mou, *J. Chem. Phys.* **1985**, 83, 4554–4561.
- [80] T. P. Pushkareva, V. I. Bykov, *React. Kinet. Catal. Lett.* **1995**, 54, 153–158.
- [81] H. Haochuan, L. Fang in *International Pyrotechnics Seminar, Vol. 13*, IPSUSA Seminars Inc. **1988**, 477–492.
- [82] M. A. Wilson in *International Pyrotechnics Seminar, Vol. 20*, IPSUSA Seminars Inc. **1994**, 967–981.
- [83] M. Podlesak, A. Wilson, *J. Pyrotech.* **2003**, 17, 19–33.
- [84] R. S. Tappan, R. C. Anderson, D. W. Endicott, *High-Intensity Infrared Decoy Flare* **1996**, Patent US 5 565 645.
- [85] A. J. W. Brook, R. B. MacKenzie, I. MacKinnon, *Propellants Explos. Pyrotech.* **1985**, 10, 97–104.
- [86] R. N. Kumar, *JPL Q. Tech. Rev.* **1973**, 3, 53–77.
- [87] S. R. Chakravarthy, J. R. Seitzman, E. W. Price, R. K. Sigman, *J. Propul. Power* **2004**, 20, 101–109.
- [88] E. W. Price, *Int. Symp. Combust.* **1969**, 12, 101–113.
- [89] A. G. Merzhanov, V. M. Shkuro, I. P. Borovinskaya, *Synthesis of Refractory Inorganic Compounds* **1967**, URSS Inventor's Certificate 255221; US Patent 3726643, **1973**.
- [90] H. P. Li, *J. Mater. Res.* **1995**, 10, 1379–1386.
- [91] E. B. K. Washington, D. Aurongzeg, J. M. Berg, D. Osbourne, M. Holtz, M. Pantoya, H. Temkin, *Internat. J. SHS* **2006**, 15, 121–132.
- [92] S. H. Kim, S. Yeo, G. W. Kang, *Korean J. Chem. Eng.* **2007**, 24, 1095–1100.
- [93] C. L. Yeh, R. F. Li, *Intermetallics* **2008**, 16, 64–73.
- [94] H. P. Li, *J. Mater. Sci.* **2004**, 39, 711–714.
- [95] A. S. Mukasyan, A. S. Rogachev, A. Varma, *AIChE J.* **1999**, 45, 2580–2585.
- [96] N. S. Sharipova, G. I. Ksandopulo, *Combust. Explos. Shock Waves (Engl. Transl.)* **1997**, 33, 659–668.
- [97] V. F. Proskudin, V. A. Golubev, P. G. Berezhko, I. E. Boitsov, E. N. Belyaev, L. A. Zhuravleva, I. K. Kremzakov, A. Y. Malyshev, V. V. Ostrovskii, *Combust. Explos. Shock Waves (Engl. Transl.)* **1998**, 34, 414–417.
- [98] J. Jung, S. Baik, *J. Am. Ceram. Soc.* **2007**, 90, 3063–3069.
- [99] V. Diakov, E. Shafirovich, E. A. Varma, *AIChE J.* **2006**, 52, 1495–1501.
- [100] G. M. Dutro, R. A. Yetter, G. A. Risha, S. F. Son, *Proc. Combust. Inst.* **2009**, 32, 1921–1928.
- [101] V. M. Shkuro, G. A. Nersisyan, I. P. Borovinskaya, *Combust. Explos. Shock Waves (Engl. Transl.)* **1978**, 14, 455–460.
- [102] M. G. Lakshmikantha, J. A. Sekhar, *Metall. Trans. A* **1993**, 24, 617–628.
- [103] H. P. Li, *Chem. Eng. Sci.* **2005**, 60, 925–933.
- [104] V. G. Prokofiev, V. K. Smolyakov, *Internat. J. SHS* **2006**, 15, 133–155.
- [105] S. B. Margolis, F. A. Williams, *Combust. Sci. Technol.* **1995**, 106, 41–68.
- [106] S. B. Margolis, *Combust. Sci. Technol.* **1993**, 88, 223–246.
- [107] A. S. Mukasyan, A. S. Rogachev, M. Mercedes, A. Varma, *Chem. Eng. Sci.* **2004**, 59, 5099–5105.
- [108] O. E. Kashireninov, I. A. Yuranov, A. A. Fomin, E. A. Schtesel, *Combust. Flame* **2000**, 121, 430–438.
- [109] H. P. Li, J. A. Sekhar, *Acta Mater.* **2009**, 57, 5430–5444.
- [110] N. A. Kochetov, A. S. Rogachev, A. G. Merzhanov, *Dokl. Phys. Chem.* **2003**, 389, 80–82.
- [111] A. Bayliss, B. J. Matkowsky, A. P. Aldushin, *Phys. D* **2002**, 166, 104–130.
- [112] A. Varma, A. S. Rogachev, A. S. Mukasyan, S. Hwang, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1998**, 95, 11053–11058.
- [113] K. G. Shkadinskii, B. I. Khaikin, A. G. Merzhanov, *Combust. Explos. Shock Waves (Engl. Transl.)* **1971**, 7, 15–22.
- [114] B. J. Matkowsky, G. I. Sivashinsky, *SIAM J. Appl. Math.* **1978**, 35, 465–469.
- [115] S. B. Margolis, H. G. Kaper, G. K. Leaf, B. J. Matkowsky, *Combust. Sci. Technol.* **1985**, 43, 127–165.
- [116] M. G. Lakshmikantha, J. A. Sekhar, *J. Mater. Sci.* **1993**, 28, 6403–6408.
- [117] T. P. Ivlea, A. G. Merzhanov, *Dokl. Phys. Chem.* **2006**, 411, 297–300.
- [118] T. P. Ivlena, A. G. Merzhanov, *Doklady Phys. Chem.* **2003**, 391, 171–173.
- [119] D. V. Strunin, T. P. Ivlena, *Int. J. SHS* **1997**, 6, 55–62.
- [120] G. M. Machviladze, B. V. Novozilov, *J. Appl. Mechn. Techn. Phys.* **1971**, 12, 676–682 (Engl. Transl.).
- [121] A. G. Merzhanov, B. I. Khaikin, *Prog. Energy Combust. Sci.* **1988**, 14, 1–98.
- [122] A. S. H. Brock, *Pyrotechnics: The History and Art of Fireworks Making*, Daniel O'Connor, London, **1922**.
- [123] A. I. Sidorov, I. P. Kravchenko, V. M. Antonov, M. M. Arsh, F. P. Madyakin, L. Y. Godoshnikov, A. S. Ugs'kova, *Pyrotechnic Composition for Yellow Flame*, **1963**, Patent SU 237041.
- [124] A. I. Sidorov, I. P. Kravchenko, V. M. Antonov, P. V. Kovalenko, V. R. Gorovoi, *Pyrotechnic Composition for Green Flames*, **1969**, Patent SU 237039.
- [125] A. I. Sidorov, I. P. Kravchenko, V. M. Antonov, N. A. Silin, P. V. Kovalenko, M. M. Arsh, F. P. Madyakin, G. S. Baturova, V. R. Gorovoi, *Pyrotechnical Composition*, **1969**, Patent SU 247828.
- [126] T. Shimizu, *Pyrotechnica* **1985**, 10, 5–32.
- [127] R. G. Cardwell, *Pyrotechnica* **1979**, 5, 6–24.
- [128] R. Winokur, *Pyrotechnica* **1978**, 2, 28–35.
- [129] F. Wasmann, *Pyrotech.: Grundlagen Technol. Anwend.* **1975**, 239–250.
- [130] T. Shimizu in *International Pyrotechnics Seminar Vol. 16*, **1991**, 47–53.

- [131] R. I. Grose, M. Cartwright, A. Bailey, *J. Pyrotech.* **1996**, *4*, 1–4.
[132] C. Jennings-White, *Pyrotechnica* **1992**, *14*, 33–45.
[133] E. McCaskie, *Pyrotechnica* **1993**, *15*, 35–45.
[134] C. Jennings-White, *J. Pyrotech.* **2004**, *20*, 7–16.
[135] J. M. L. Corbel, J. N. J. van Lingen, J. F. Zevenbergen, O. L. J. Gijzeman, A. Meijerink, *J. Phys. Chem. B* **2012**, *116*, 4967–4975.
- [136] J. Meinhart, *Pyrotechnica* **1985**, *11*, 2–4.
[137] D. Haarmann, *Pyrotech. Guild Int.* **1985**, 8–13.
[138] C.-G. Feng, Q.-X. Zeng, L.-Q. Wang, X. Fang, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1996**, *92*, 2971–2975.
-