
VUURWERK:

Mineralen in vuur en vlam!

door Wilfred Moorer

Met een mengsel van de mineralen zwavel, salpeter en koolstof kun je vijanden te lijf gaan, maar je kan er ook vrienden mee winnen.

Het verhaal gaat, dat bijna 1000 jaar geleden, ergens in China een kok zijn smeulende vuurtje wilde opstoken en daartoe niet alleen kool, maar ook zwavel en salpeter in de hete as gooide. Dat heeft hij geweten, want het mengsel veroorzaakte een explosieve ontbranding die het hele dorp in rep en roer bracht. Hoe het met de kok is afgelopen vertelt het verhaal niet, maar zijn "uitvinding" om salpeter, een in die tijd gebruikt zout dat als conserveermiddel (voor het houdbaar maken ofwel pekelen van voedsel) in keukens aanwezig was, te mengen met zwavel en kool heeft nogal wat teweeg gebracht. Allerlei lieden gingen ermee experimenteren en al gauw bleek dat je de heftigste explosies kon maken met fijn gepoederde mengsels van ongeveer 10 delen salpeter, 2 delen kool en 1 deel zwavel. En hoewel het salpeter wit, en zwavel geel is, werd het mengsel met steenkool (of houtskool) zwart. Stampte men het zwarte mengsel in een holle bamboestengel dan kreeg men bij het aansteken een geweldige knal en een steekvlam. Kortom en letterlijk, het buskruit was uitgevonden!

In eerste instantie toonden de militairen interesse omdat met heftige explosies de vijand schrik werd aangejaagd. Korte tijd later werd bedacht dat hevige knaleffecten ook wel geschikt zouden zijn om boze geesten te verjagen en al gauw werd het knalmengsel gebruikt bij geboorten, huwelijken, allerlei feestelijkheden en religieuze ceremoniën. Toen bleek dat de explosieve ontbranding gebruikt kon worden om primitieve raketten van bamboe en hout te lanceren was het hek van de dam.

Reizigers brachten het zwarte poeder vanuit China naar het Westen alwaar de geleerde Engelse monnik Roger Bacon probeerde het mengsel, dat hij eenvoudigweg *black powder* noemde, te doorgronden. Bacon was taalgeleerde, wiskundige en alchemist en deed experimenten om commercieel vuurwerk te maken. Ook monniken moeten leven nietwaar? Bacon had twee problemen: salpeter werd niet in Engeland gevonden en moest uit Spanje, Italië of Egypte worden gehaald. Dat was nogal lastig in die tijd. Bovendien was het mineraal verontreinigd met andere componenten en moest dus gezuiverd worden. Maar de monnik was blijkbaar een handig alchemist want het lukte hem. Hij overleefde al zijn experimenten en was in zijn sterfjaar 1294 een krasse 80 jaar oud.

Het staat vast dat in 1486 het huwelijk van de Engelse koning Henry VII werd opgeluisterd met een groots vuurwerk. Het afsteken van vuurwerk werd zo populair en ook de Engelse koningshuizen werden zo enthousiast dat James II na zijn spectaculaire kroning de vuurwerkmeester in de adelstand verheef. Vele vuurwerkmakers verdienden een goede boterham en waren in dienst van koningshuizen en edellieden, maar ook velen moesten hun mooie betrekking bekopen met de dood of met afschuwelijke verwondingen als het eens (wij zouden nu zeggen: betrekkelijk vaak) mis ging tijdens het afsteken. Want veilig vuurwerk maken is niet eenvoudig.

In de meeste Europese landen werd het afsteken van vuurwerk net zo populair als in Engeland. Eerst bij officiële feestelijkheden, later ook te pas en onpas. De Europeanen vervolmaakten de kunst en wetenschap van het vuurwerk maken, gingen het met een mooi woord "pyrotechniek" noe-

men (*pyr* = vuur) en richtten scholen en bedrijven op om de kunst te verbreiden. Maar zoals we straks zullen zien duurde het tot in de 19^e eeuw eer een zeer belangrijk element van vuurwerk kon worden geïntroduceerd: *kleur*.

Hoe werkt het?

De vervolmaking van het zwarte poeder leidde tot een kruit of buskruit (*gunpowder*; *black powder*) dat ook vuurwapens mogelijk maakte. Al snel werden conflicten en oorlogen niet meer met het zwaard maar met vuurwapens uitgevochten. De kogel in een vuurwapen wordt door de razendsnelle verbranding en de bijbehorende explosie van het kruit uit de loop "gevuurd". Dat komt omdat die explosieve verbranding een enorm volume aan gassen oplevert. De kogel wordt dan als een klein raketje door die gassen gelanceerd uit de loop. Het salpeter (kaliumnitraat) levert de zuurstof die het zwavel en de koolstof in de kortste keren doet verbranden (= oxidieren). Salpeter wordt dus een *oxidator* genoemd. Tegenwoordig worden ook andere oxidatoren zoals kaliumchloraat en perboraten gebruikt.

Het bleek dat het zwarte poeder allerlei verschillende eigenschappen kon aannemen afhankelijk van de deeltjesgrootte (maling) van het poeder, de gebruikte bindmiddelen om het bijeen te houden (honing, zetmeel, hars, lijmen) en de toevoeging van diverse andere hulpstoffen. Waar voor de ene toepassing een razendsnelle verbranding nodig is (vuurpijlen, vuurwapens, klappertjes, knalvuurwerk) is een langzame verbranding geschikt voor lonten, Bengaals vuur, sterretjes, vuurfontein.

Pyrotechnische mengsels: sassen

Sterretjes en klappertjes zou je heel deftig pyrotechnisch speelgoed kunnen noemen en dat is nu precies de officiële Nederlandse term. Onder *klein vuurwerk* wordt het spul verstaan dat je vlak voor de jaarwisseling kunt kopen, terwijl zogenaamd *groot vuurwerk* alleen door professionals en met een vergunning kan worden gekocht en gebruikt.

Er is ook *technisch vuurwerk*. Dat wordt toegepast als signalering, markering, bijzondere verlichting, en bij alarm. Denk aan seinpatronen, schip in nood, man overboord, vogelverschrikvuurwerk op luchthavens, et cetera.

Voor knaleffecten, huilers, gillende keukenmeiden, rotjes, "bommen", zevenklappers, sissers, vuurpijlen, vuurgordijnen, rookbommen, worden allerlei verschillende pyrotechnische mengsels gebruikt. De vakman spreekt van sassen. De kunst en wetenschap van het vuurwerk maken ligt in het samenstellen van de sassen en de verpakking ervan. Zoals al opgemerkt heeft men snelle sassen nodig voor rotjes en vuurpijlen, langzame sassen voor lonten, Bengaals vuur, vuurgordijnen, sterretjes. Als men een snelle sas opsluit in een omhulsel van bijvoorbeeld stevig karton, dan klapt na het ontsteken de verpakking door de enorme druk van de gevormde gassen met een heftige knal uit elkaar (rotjes, bommen). Bij huilers, fluiters en gillende keukenmeiden laat men de gassen ontsnappen door een of meer smalle spleten of gaatjes die dan het gehuil voortbrengen. Net als bij blaasinstrumenten zoals fluiten en orgels kan men de toonhoogte regelen door vorm en aard van de gaten en spleten. Met behulp van vulmiddelen en hulpstoffen kunnen de eigenschappen van sassen bijgesteld worden. Maar dat is niet

het enige, want er komt bij en na de productie van vuurwerk nog meer kijken : aan allerlei (wettelijke) eisen op het gebied van de houdbaarheid, verpakking, etikettering, opslag, vervoer en veiligheid van het vuurwerk moet worden voldaan.

Kleur

Aan een gewoon vuurtje kun je zien hoe heet het is. Een vuur van hout of kolen is te vergelijken met -, en gedraagt zich natuurkundig als, een zogeheten "zwart lichaam". Er is bij zo'n zwart lichaam een bepaald verband tussen de temperatuur en de kleur van dat "zwarte" lichaam. Beneden de 400°C is het zwart, dof roodgloeiend is het ongeveer 500°, donkerrood 600, helder rood 750, helder oranje 900, geeloranje 1100, witgeel 1300 en felwit meer dan 1500°. Nog hogere temperaturen leiden tot een blauwwitte tint. Een gloeiend sigaretuiteinde heeft een temperatuur van ruim 500° en als je een trekje neemt wordt dat wel 700! Een sterretje, dat bestaat uit een langzame sas op een steeltje, wordt wel 2000°. Het is op zijn minst merkwaardig dat men sterretjes wel koud vuurwerk noemt. Koud vuurwerk bestaat niet!

Een heel andere manier om hete lichamen kleur te geven is om metalen mee te laten gloeien. Dit werd pas in de 19^e eeuw in vuurwerk toegepast. Fijn verdeeld metaalpoeder wordt gemengd met de sas om vonken en vonkenregens te maken. Zo levert ijzerpoeder een glinsterend goudgeel, aluminium een helderwit, en titanium, zink en magnesium fel witte tot "ijs"blauwe vonkenregens.

Een derde manier om kleur aan de brandende sas te geven is het gebruik van mineralen of daarvan afgeleide chemische stoffen. Dit levert de spectaculaire kleuren van het siervuurwerk en Bengaals vuur op. Deze ontwikkeling werd pas mogelijk in de 19^e eeuw, toen men de beschikking kreeg over gezuiverde sassen. Met de vroegere onzuivere sassen was dat niet mogelijk omdat het salpeter (kaliumnitraat) meestal verontreinigd was met *natriumnitraat*. Het natrium in een ontstoken sas levert een intens gele kleur aan de vlam die andere kleuren overstraalt. (Dit is dezelfde gele kleur (natriumlucht) die wordt gebruikt in de lampen om onze snelwegen te verlichten). Wil men andere kleuren maken dan moet het natrium uit de sas, of beter: de grondstoffen voor de sas moeten natriumvrij zijn, vandaar ook de noodzaak tot zuiveren van die grondstoffen.

De mineralen bariet en witheriet bevatten barium dat mooi groene kleuren oplevert. Strontianiet en celestien bevatten strontium, dat goed is voor rode kleuren. Een mengsel van barium- en strontiumverbindingen levert paars. Koper, bijvoorbeeld als het mineraal atacamiet, brochantiet, conneliet of spangoliet levert groene en blauwe tinten. Calcium in de mineralen fluoriet, gips of apatiet levert oranje. Lithium (in spodumeen, lepidoliet of amblygoniet) levert rose en rode kleuren. Natrium als haliet of kryoliet levert geeloranje. Tegenwoordig worden de ruwe mineralen gezuiverd of worden synthetische stoffen gebruikt: chloriden of hydroxiden van barium, strontium, koper, calcium, lithium, ijzer; gemaakt uit mineralen.

Nu is het niet zo eenvoudig als boven beschreven. De kleur en kleurintensiteit hangen af van de temperatuur van de sas, en van hulpstoffen zoals chloride, dat nodig is voor de juiste kleurvorming. Bovendien moeten de kleurende mineralen en stoffen in stabiele toestand en houdbaar in de sas aanwezig zijn, want het is de bedoeling dat pas bij het ontsteken de sas tot "bloei" komt. Kunst, ervaring en wetenschap gaan hier samen.

Salpeter

Het klassieke en belangrijkste bestanddeel van de sas is het salpeter. De naam komt van *sal petrae* (12^e eeuw) dat letterlijk "zout van de stenen" betekent. Kalisalpeter of niter, zijn namen die later in gebruik kwamen. In aride (zeer droge) kli-

maten kan salpeter voorkomen als zoute afzettingen op en in de bodem, aan de oever van zoutmeren, in grotten, aan zandige en stenige hellingen. Het ontstaat uit resten van plantaardig materiaal, uit humus en uit mest door bacteriële activiteit. Die bacteriën oxideren de plantaardige en dierlijke stikstof (ureum en ammonium) tot nitraat dat samen met het kalium in de bodem kaliumnitraat ofwel salpeter oplevert. Bijna altijd is het salpeter verontreinigd met nitraten (natriumnitraat), steenzout (haliet), gips, epsomiet en met zand, fragmenten van het moedergesteente, of van het bodemmateriaal.

Het wordt gevonden als korsten op en in de bodem na de zeldzame regenval gevolgd door een periode van hitte, als uitgroeisels en "steenbloei". Meestal in geringe hoeveelheden, maar soms als mineraalafzettingen tot duizenden tonnen per km². In dat geval kan het salpeter geoogst worden, en gezien de tussentijdse aangroei van het mineraal in sommige vindplaatsen kan dat eens in de zoveel jaren worden herhaald. In oude handboeken worden wel 30 Europese vindplaatsen genoemd, de (destijds) economisch interessantste in Spanje, Italië en Hongarije. De enorme (miljarden tonnen) en befaamde afzettingen in Chili van "caliche" of "chilisalpeter" (= nitraten; natriumnitraat) bevatten vaak 1 tot 3 % kaliumsalpeter.

Niter (de officiële mineralogische naam voor salpeter) in min of meer zuivere vorm ziet eruit als kleurloze tot matte glasachtige massa's. Het mineraal, net als alle nitraten en carbonaten, heeft een hoge dubbelbreking. Het is heel zacht (Mohs 2) en de oplosbaarheid in water is groot: 350 gram per liter bij kamertemperatuur. Meestal is het mineraal verontreinigd en ziet er dan dof wit, vuilwit, bruinig, aardachtig, of zanderig uit. Het zuiveren lijkt betrekkelijk eenvoudig: oplossen in water en laten uitkristalliseren. Maar zoals al opgemerkt lukte het pas in de 19^e eeuw het natriumnitraat te scheiden van het kaliumnitraat.

Zwavel

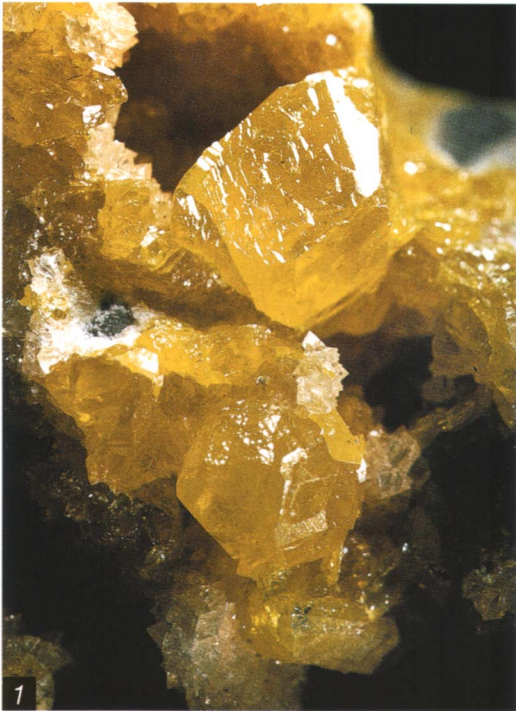
Iedere verzamelaar kent het mineraal zwavel als mooie kristallen en kristalgroepen. Maar veel vaker komt het massief voor, als korsten, brokken, stalactitisch, of poederachtig. De kleur kan niet alleen zwavelgeel zijn, maar ook geelbruin of geelwit, rood- of groenachtig. Zwavel ontstaat in afzettingen die verband houden met vulkanische processen of hete bronnen. Een andere genese is die in sedimentaire gesteenten door reductie van sulfaten door anaerobe bacteriën (zuurstofarm milieu), het is dan vaak vergezeld van gips en celestien (bv. Polen). Afb. 1.

Bariet

Bariet (bariumsulfaat: BaSO₄) wordt, vanwege zijn hoge soortelijke massa: 4,5, ook wel zwaarspaat genoemd. Het mineraal kristalliseert uit in vele uiterlijk soms heel verschillende vormen, wel 200. Tabulaire en prismatische vormen (met kenmerkende beitelvormige topvlakken) zijn algemeen. Aggregaten vertonen vaak parallelgroei. Verder is bariet massief, vormt het rozetten, platen, lagen, is het radiaalstralig niervormig of juist concentrisch gelaagd. De kleur is wit, gelig, roze, bruin, lichtblauw, kleurloos. Er zijn verzamelaars die zich hebben gespecialiseerd in bariet, zo vormrijk en van zoveel verschillende vindplaatsen kan het verzameld worden! Veelal wordt bariet gevormd bij hydrothermaal afgezette mineralen zoals sulfiden en fluoriet. Bekend zijn ook de barietrozen; dit zijn sedimentaire evaporieten (door verdamping van een waterige oplossing ontstaan), waarbij de vergroeiing parallel of als waaiers is uitgevoerd. Afb. 2.

Witheriet

Na bariet het tweede maar zeer veel zeldzamer voorkomende bariummineraal. Genoemd naar de Engelse arts en mineraloog William Withering (1741-1799) die het mineraal voor het eerst als zelfstandig mineraal aanmerkte. Witheriet is bariumcarbonaat (BaCO₃) en komt voor als afgeronde, bol-



Afb. 1. Zwavelkristallen met gipsrozetten; Máchow, omgeving Tarnobrzeg, Zuid-Polen; afm. 12 x 16 mm.



Afb. 2. Heldere, prismatisch-piramidale bariet, met parallelgroei; Grube Clara, Oberwolfach, Schwarzwald, BRD; hoogte 30 mm.

Afb. 3. Witheriet; Fallowfield, Northumberland, GB. Beeldbreedte ca. 1 cm.





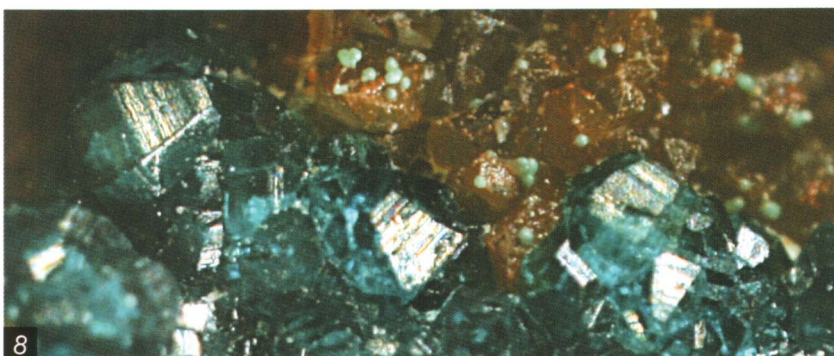
Afb. 4. Celestien op calciet; Winterswijk; afm. 14 mm.



Afb. 5. Speervormige strontianietkristallen op fluoriet; de groep is 11 mm lang. Herkomst: Minerva Mine, Cave-in-Rock, Illinois, USA.



Afb. 6. Donkergroene atacamiet met blauw-groene chrysocol en witte bolletjes van het koperchloride nantokiet: CuCl . Herkomst: Chuquicamata, Chili; afm. 9 mm.



Afb. 7. Connelliet als blauwe naalden in radiaal-stralige bosjes; Maria della Fucinaia, Toscane, Italië; afm. 2,5 mm.



Afb. 9. Lepidoliet, rose lithiumglimmer, met witte albiet. Herkomst: Harding, New Mexico, USA; afm. 20 x 30 mm.



Afb. 8. Spangoliet van de Mex-Tex Mine, Hansonburg mining district, Socorro Co., New Mexico, USA. Beeldbreedte ca. 2 mm.

Afb. 10. Spodumeenvariëteiten: roze kristal van kunziet en groene hiddeniet; herkomst van beide: Minas Gerais, Brazilië; afm. 59 mm.

vormige of paddestoelvormige kristalaggregaten, zuilvormige aggregaten, of in mooie dipiramiden met dwarsgestreepte, vaak ruwe, kristalvlakken. De kleur is wit, met een glas-wasachtige glans, of grijswit, geelwit. Hardheid 3, dichtheid 4,3 dus voelt als handstuk zwaar aan, net als bariet. De bekendste stukken, massief en als kristallen, kwamen in economische hoeveelheden voor in het noorden van Engeland, vaak samen met bariet en galeniet. Ook nu nog zijn er redelijk goede stukken in de handel (Settlingstones mine; Morrisson mine; Fallowfield; Alston Moor). Kleinere Europese voorkomens zijn of waren er in Oostenrijk (Leogang en bij Graz), Duitsland (Freiberg en Andreasberg), Tsjechië (Příbram), en diverse in Frankrijk. Genoeg om kleur te leveren aan siervuurwerk. Afb. 3.

Celestien

Is het lichtere zusje van bariet. Het is inderdaad lichter van gewicht, maar als handstuk toch nog opmerkelijk zwaar. Van dit strontiumsulfaatmineraal (SrSO_4) zijn voorkomens met mooie, vlakkenrijke en grote kristallen bekend, maar meestal zijn de prismatische of plaatvormige kristallen maar klein. Aggregaten zijn vezelig, bladerig, bolvormig, korrelig. Het is kleurloos, wit, gelig of vaak ook mooi lichtblauw. Dit laatste heeft het mineraal zijn naam opgeleverd (naar celeste, hemel(s)). Er is een bekend Nederlands voorkomen bij Winterswijk, maar er zijn mondiaal veel vindplaatsen. Celestien is belangrijk als producent van het element strontium en het levert o.a. de vlamkleurstof voor rood vuurwerk. Afb. 4.

Strontianiet

Vaak bestaat strontianiet (strontiumcarbonaat, SrCO_3) uit bundels naaldvormige, vezelige of stengelige kristallen en met elkaar vergroeide aggregaten; ook zijn er massieve aggregaten. Het is kleurloos, wit, grijs, geel- of groenachtig. Ook als rozerode "rijstkorrelachtige" kristalletjes. Het mineraal kreeg zijn naam van het plaatsje Strontian in Schotland. Lokaal ook een belangrijke bron voor de productie van strontiumverbindingen. Net als witheriet en celestien een interessant mineraal voor een verzameling. Afb. 5.

Atacamiet

Een prachtig kopermineraal, dat soms lijkt op malachiet, maar zeer veel zeldzamer is en heel andere eigenschappen heeft. Het is een koperchloride-hydroxide: $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$. Meestal prismatische kristallen. Aggregaten zijn vezelig, radiaalstralig of massief. Wordt ook als los zand gevonden. De kleur is smaragdgroen, grasgroen tot zwartgroen. Atacamiet wordt gevormd als secundair mineraal in de oxidatiezone van koperafzettingen en in aanwezigheid van chloor, meestal als (steen)zout.. Het komt vooral in woestijngebieden voor, want het is min of meer oplosbaar in water. Zelf wordt het omgezet in malachiet en chrysocol. Een prachtig verzamelineraal. Afb. 6.

Connelliet

Dit kopermineraal komt voor als blauwe naalden, gegroepeerd in radiaalstralige aggregaten, als viltachtige bolletjes of als dunne korsten. Ook vormt het wel tere, hexagonale kristallen. De kleur is azuurblauw tot blauwgroen. Op grond van de iets andere kleur en vorm meestal goed te onderscheiden van het vaker voorkomende azuriet.

Het mineraal komt o.a. uit Cornwall, maar komt vooral als slakkenmineraal ook elders voor. Afb. 7.

Spangoliet

Een zeldzaam koper-aluminiumsulfaat-hydroxide-chloride dat als alternatief voor atacamiet of connelliet gebruikt kon worden als koper- en chloride-leverancier voor vuurwerk. De kleur is donkergroen tot smaragdgroen en komt overeen met die van atacamiet. Hexagonale, kortprismatische of tabulaire kristalletjes; Europese vindplaatsen in Cornwall (St. Day) en op Sardinië (Arenas). Afb. 8.

Lepidoliet

Deze mooie lithiumglimmer heeft tinten van roze naar violet, maar is ook wel lichter: kleurloos, wit, grijs, gelig en is dan moeilijk van muskoviet te onderscheiden. De kristalvormen zijn vergelijkbaar met die van de andere glimmers. Het voorkomen is vrijwel beperkt tot granietpegmatieten; het is het meest algemene lithiummineraal.

De kalium is vaak vervangen door natrium, rubidium of cesium; ook calcium, barium, strontium en andere elementen kunnen in het kristalrooster worden ingebouwd. De ^{87}Rb : ^{87}Sr -ratio, een algemeen gebruikte methode voor de bepaling van de absolute ouderdom van gesteenten, wordt aan lepidoliet gemeten. Afb. 9.

Spodumeen

Deze lithium-pyroxeen vormt langprismatische kristallen met sterke lengtestreping; de kristallen hebben doorgaans geen eindbegrenzing. De kristallen kunnen meters lang zijn! Meestal komen ze dan voor in grove, breedstralige aggregaten. Spodumeen komt vooral in pegmatieten voor; het is dan vaak troebel, kleurloos of asgrauw, geel, groen, grijs. Hydrothermaal gevormde spodumeen is waterhelder: edelspodumeen. De twee variëteiten van edele spodumeen zijn:

kunziet, dat rozerood tot violet kan zijn en als siersteen wordt geslepen, en

hiddeniet, dat groen is door iets driewaardig ijzer en chroom. Afb. 10.

Amblygoniet

Een economisch belangrijk lithium-aluminiumfosfaat-fluoride-mineraal dat voorkomt in lithium- en fosfaatrijke granietpegmatieten, meestal samen met spodumeen, apatiet, lepidoliet en toermalijn. Soms in enorme maar onaantrekkelijke grove kristallen en splijtstukken van grijsbleke kleur. Niet aantrekkelijk voor de verzamelaar, maar wel een interessant mineraal. Zijn fluoride-arme broertje **montebrasiet** lijkt er sprekend op en is er nauwelijks van te onderscheiden. Europese vindplaatsen in Frankrijk (Montebras), Duitsland, Zweden, Spanje, Tsjechië, Italië (Elba).