

Philipp Zilles

Protokoll zum Experimentalvortrag

Pyrotechnik

vom 26.06.2002

Seminarleitung: Dr. Jörg Butenuth, Dr. Ernst Gerstner, Prof. Dr. Ulrich Koert, Prof. Dr. Ulrich Müller, Prof. Dr. Hartwig Perst

Philipps-Universität Marburg
Fachbereich Chemie
Sommersemester 2002

Inhaltsverzeichnis

Vorbemerkung.....	Seite 3
Geschichte.....	Seite 4
Schwarzpulver.....	Seite 5
Energiegehalt von Schwarzpulver.....	Seite 6
Reaktion von Schwarzpulver.....	Seite 7
Die Züandschnur.....	Seite 9
Schwarzpulver in Knallkörpern, Raketen und Bomben.....	Seite 11
Modell eines Knallkörpers.....	Seite 13
Licht.....	Seite 14
Farbiger Rauch.....	Seite 20
Knallerbsen	Seite 22
Versuch 1: Bestimmung der freiwerdenden Wärmemenge bei der Verbrennung von Schwarzpulver.....	Seite 25
Versuch 2: Bestimmung des entstehenden Gasvolumens bei der Verbrennung von Schwarzpulver.....	Seite 27
Versuch 3: Herstellung einer Stoppinne.....	Seite 30
Versuch 4: Herstellung von Schnellzündschnur.....	Seite 31
Versuch 5: Modell eines Knallkörpers.....	Seite 32
Versuch 6: Ein grüner Leuchtsatz.....	Seite 34
Versuch 7: Herstellung einer Wunderkerze.....	Seite 36
Versuch 8: Gefahren einer Wunderkerze?.....	Seite 38
Versuch 9: Farbiger Rauch.....	Seite 42
Versuch 10: Silberspiegel einer Knallerbse.....	Seite 44
Versuch 11: Quantitative Bestimmung von Silberfulminat in Knallerbsen.....	Seite 45
Literatur.....	Seite 48

Pyrotechnik

Vorbemerkung

Was hat Pyrotechnik im Unterricht zu suchen? Pyrotechnik macht Spaß, das steht außer Frage. Warum sonst würden jährlich Millionen Euro für Feuerwerkskörper ausgegeben. Auch stellt ein Feuerwerk auf einer Veranstaltung immer einen attraktiven Höhepunkt dar und lockt noch mehr Besucher an. Pyrotechnik kann Kinder aber auch fesseln und für die Chemie begeistern. Viele Chemiker haben - zum Leidwesen ihrer Eltern - ihre Karrieren als "Jung-Pyrotechniker" im Keller begonnen.

In diesem Punkt liegt jedoch auch die große Gefahr der Pyrotechnik. Jedes Jahr wird eine Vielzahl von Kindern durch selbst hergestellte Sprengsätze verletzt, da sie das Gefahrenpotential ihres Handelns nicht einschätzen können.

Führt man pyrotechnische Versuche im Unterricht durch, so besteht die Möglichkeit, dass die Schüler den Versuch zu Hause in großem Maßstab wiederholen möchten. Sollte man angesichts dieser Tatsache nicht besser auf das Thema "Pyrotechnik" im Unterricht verzichten?

Meiner Meinung nach ist die Gefahr, dass der Schüler zu Hause mit gefährlichen Materialien arbeitet, besonders groß, wenn die pyrotechnischen Effekte nur um ihrer selbst willen vorgeführt werden. Hauptbestandteil des Themas "Pyrotechnik" sollten daher die physikalischen und chemischen Vorgänge sein, welche die Effekte ermöglichen. Dieses Vorgehen bringt mehrere Vorteile mit sich:

1) Man vermeidet, dass der Lehrer einen Versuch nur vorführt, um die Aufmerksamkeit der Schüler zu erlangen. Wird anschließend mit normalem Unterricht weitergemacht, ist der Schüler enttäuscht und führt seine Gefühle auf das Fach "Chemie" selbst zurück. Bespricht man dagegen die physikalischen und chemischen Vorgänge in Verbindung mit einem pyrotechnischen Versuch, so werden in diesem Fall die positiven Gefühle mit

dem Fach in Verbindung gebracht. Interesse an der Chemie kann dadurch geweckt werden.

2) Der Schüler lernt, dass man keine großen Mengen braucht, um Licht und Rauch zu erzeugen. Versteht er die Chemie der Pyrotechnik, kann er auch das Gefahrenpotential besser einschätzen. Dieses Verständnis erzeugt beim Schüler ein Gefühl der Befriedigung. Es ist also nicht mehr notwendig sich zu Hause einen Knallkörper zu basteln.

Im Nachfolgenden sollen daher nicht die Effektmischungen selbst im Vordergrund stehen. Vielmehr möchte ich mich besonders mit den allgemeinen pyrotechnischen Prinzipien, welche sich hinter den Effekten verbergen, beschäftigen.

Pyrotechnische Sätze sind gemäß dem Sprengstoff-Gesetz definiert als energiereiche explosionsgefährliche Stoffe oder Stoffgemische, welche folgende Effekte erzeugen können: Heiz-, Druck-, Bewegungs-, Licht-, Schall-, Rauch- oder Nebelwirkungen (Falbe).

Mit Ausnahme der Nebelwirkungen werden sämtliche Effekte in Theorie und Praxis behandelt. Als Modellsysteme werden das Schwarzpulver, ein Leuchtsatz, eine Wunderkerze, ein Rauchsatz sowie die Knallerbse angesprochen.

Geschichte

Das erste aus dem 5. Jh. v. Chr. bekannte pyrotechnische Gemisch stellen Pech und Schwefel dar. Das Griechische Feuer wird seit dem 7. Jh. n. Chr. verwendet (Falbe).

Schwarzpulver, das wichtigste pyrotechnische Gemisch, findet sich ab dem 9. Jh. in China unter dem Namen huo yao (= "Feuerdroge") und gelangte im 13. Jh. vermutlich über arabische Handelswege nach Europa. Dort entwickelte sich rasch eine Lustfeuerwerkerei welche vom 16. bis 18. Jh. ihren Höhepunkt fand. Mit ausgehöhlten Figuren wurden regelrecht Feuerdramen aufgeführt (Sievernich, S. 6 - 13). Teilweise sind heute noch solche Schnurfeuerwerke bei religiösen Zeremonien in Italien zu beobachten.

Farbige Effekte werden jedoch erst ab dem 19. Jh. in Feuerwerken verwendet als mit dem Aufleben der Chemie auch die Spektroskopie entwickelt wurde (Conkling, S. 3 - 6). Im 19. Jh. findet auch erstmals eine berufliche Trennung zwischen Lust- und Kriegsf Feuerwerk statt. Bis zu diesem Zeitpunkt wurden dieselben Methoden von den Pyrotechnikern sowohl für kriegerische wie zivile Zwecke eingesetzt (Sievernich, S. 13).

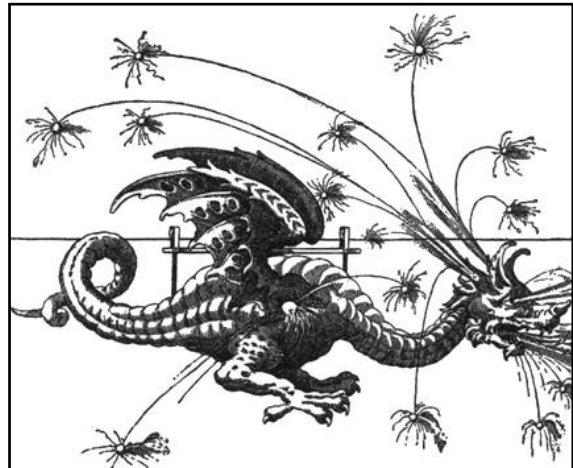


Abb. 1: Schnurdrache im 17. Jh. Abbildung entnommen aus Lotz (S. 19).

Schwarzpulver

Schwarzpulver stellt das Schlüsselgemisch der Pyrotechnik dar. Es besteht aus einer Mischung von Kaliumnitrat, Holzkohle und Schwefel. Kaliumnitrat wirkt als Oxidationsmittel, Holzkohle und Schwefel stellen die Reduktionsmittel dar. Wie bei den meisten pyrotechnischen Gemischen liegen hier die Oxidationsmittel und die Reduktionsmittel in fein verteilter Form innig gemischt direkt nebeneinander vor.

Die Reaktion des Schwarzpulvers ist noch immer nicht aufgeklärt, die optimale Formel des Schießpulvers wurde empirisch gefunden und hat sich in den letzten Jahrhunderten kaum verändert. Das Schießpulver, das Schwarzpulver im engeren Sinne, besteht aus 74 % Sal-

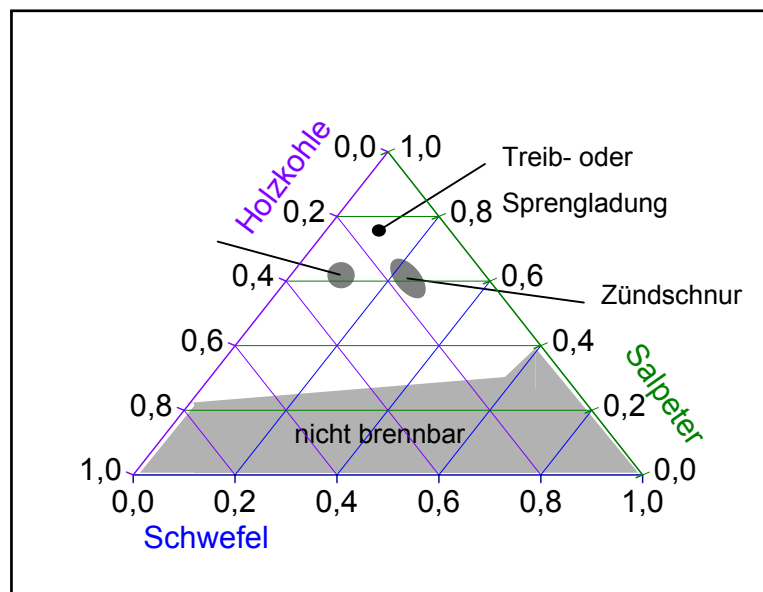


Abb. 2: Anwendungsabhängige Zusammensetzung des Schwarzpulvers. Abb. verändert nach Shimizu (1976, S. 63).

peter, 15,6 % Holzkohle und 10,4 % Schwefel (Menke, S. 13; Ellern, S. 375). Unter Schwarzpulver im erweiterten Sinne muss jedoch der gesamte brennbare Bereich der drei Komponenten verstanden werden. Je nach Anwendungsgebiet setzt man verschiedene Gemische ein; Beispiele gibt Abbildung 2. Auch ist es unerlässlich, Holzkohle und nicht andere Kohlen (z. B. Aktivkohle) zu verwenden, da die Zusammensetzung von Holzkohle mit 82 % Kohlenstoff, 13 % Sauerstoff, 3 % Wasserstoff und 2 % Salzen stark von reinem Kohlenstoff abweicht. (Shimizu, 1976, S. 63 - 70). Ein Vergleich mit Hochexplosivstoffen zeigt, warum Schwarzpulver sich für die Pyrotechnik so gut eignet. Es verhält sich gegenüber Reibung und Schlag recht unempfindlich und kann somit gut gelagert und transportiert werden. Auch ist eine relativ ungefährliche Handhabung für den privaten Anwender möglich. Die Explosionsstärke und Verbrennungsgeschwindigkeit ist nur mäßig. Dadurch kann die Leistung des Schwarzpulvers gut dosiert werden (Shimizu, 1981, S. 174 - 175).

Energiegehalt von Schwarzpulver

Die bei einer chemischen Reaktion frei werdende Energie wird gewöhnlich als Verbrennungsenthalpie bei konstantem Druck ΔH_p angegeben. Diese ist definiert als die Summe der Änderung der Inneren Energie bei konstantem Druck ΔU_p und der geleisteten Druck-Volumen-Arbeit $p \Delta V$:

$$\Delta H_p = \Delta U_p + p \Delta V$$

Vereinfacht kann die Änderung der Inneren Energie bei konstantem Druck der frei werdenden Wärmemenge bei konstantem Volumen Q_v gleichgesetzt werden:

$$\Delta H_p = Q_v + p \Delta V$$

(Försterling, S. 92 - 94)

Die bei der Verbrennung entstehende Wärmemenge Q_v kann mit einem Bombenkalorimeter leicht ermittelt werden. Dies wird in Versuch 1 durchgeführt. Auch die bei der Verbrennung geleistete Druck-Volumen-Arbeit lässt sich annähernd gut bestimmen, wie es in Versuch 2 geschieht.

Sucht man in der Literatur nach Reaktionswärme und frei werdendem Gasvolumen für Schwarzpulver, so weichen die Angaben stark voneinander ab. Von Ellern (S. 172) werden sie mit $Q = 2352 - 3504 \text{ J g}^{-1}$ und $V = 198 - 360 \text{ mL g}^{-1}$ zusammengefasst. Für die Reaktionsenthalpie ergeben sich daher Werte zwischen $\Delta H_p = -2316$ bis -3484 J g^{-1} .

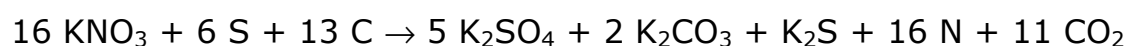
Die Reaktionsenthalpie ist insgesamt jedoch nur ein schlechtes Maß um die Explosionskraft eines Stoffes zu beschreiben. Dies liegt vor allem daran, dass das frei werdende Gasvolumen die Reaktionsenthalpie nur wenig beeinflusst, für die tatsächliche Explosionskraft aber eine große Bedeutung besitzt. Bei Explosivstoffen ist daher auch die Angabe des Powerindex gebräuchlich, ein Vergleich des Stoffes mit Pikrinsäure. Dabei setzt man das Produkt aus Wärmemenge und Gasvolumen des zu beschreibenden Stoffes ins Verhältnis zum Produkt aus Wärmemenge und Gasvolumen der Pikrinsäure:

$$\text{Power Index} = \frac{Q \cdot V}{Q_{(\text{Pikrinsäure})} \cdot V_{(\text{Pikrinsäure})}} \cdot 100 \%$$

Mit $Q_{(\text{Pikrinsäure})} = 3250 \text{ J g}^{-1}$ und $V_{(\text{Pikrinsäure})} = 0,831 \text{ L g}^{-1}$ ergeben sich so für Schwarzpulver Werte zwischen 17 und 47 %. Zum Vergleich sollen hier Nitroglycerin mit 171 %, TNT mit 115 % und Quecksilberfulminat mit 14 % genannt werden (Akhavan, S. 76 - 86).

Reaktion von Schwarzpulver

Wie können solch starken Schwankungen im Energiegehalt von Schwarzpulver erklärt werden, wo einer definierten Reaktion doch immer eine definierte Energiemenge zugeordnet werden kann? Offensichtlich scheint es für Schwarzpulver keine definierte Reaktion zu geben. Daher konnten auch keine annähernd richtige Reaktionsgleichungen aufgestellt werden. Die Gleichung von Berthollet aus dem 19. Jh. stimmt, wie sich leicht überprüfen lassen kann, weder auf Seiten der Edukte noch auf Seiten der Produkte (Menke, S. 15):



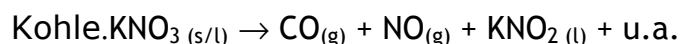
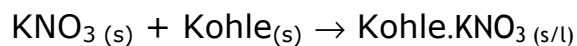
Eine neuere Analyse (siehe Tabelle 1) zeigt die Vielfalt der entstehenden Reaktionsprodukte (Obendrauf).

Tab. 1: Reaktionsprodukte der Schwarzpulverzersetzung.								
gasförmig	CO ₂ 26,3 %	N ₂ 11,2 %	CO 4,2 %	H ₂ O 1,1 %	H ₂ S 1,1 %	CH ₄ 0,1 %	H ₂ 0,1 %	
fest	K ₂ CO ₃ 34,1 %	K ₂ SO ₄ 8,4 %	K ₂ S 8,1 %	S ₈ 4,9 %	KNO ₃ 0,2 %	KSCN 0,1 %	(NH ₄) ₂ CO ₃ 0,1 %	C 0,1 %

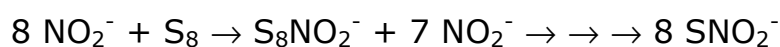
Andere Analyse zeigen jedoch davon abweichende Ergebnisse.

Da die Analysen teilweise recht unterschiedlich ausfallen, verwundert es nicht, dass in der Literatur auch mehrere mögliche Reaktionsmechanismen angenommen werden.

Im Lehrbuch der Anorganischen Chemie von Holleman (Holleman, S. 719, 709) wird die Reaktion in zwei Blöcke gegliedert. Der Reaktionsbeginn kommt demnach dadurch zustande, dass geschmolzenes Kaliumnitrat von Holzkohle aufgesogen wird und anschließend mit dieser zu Kohlenmonoxid, Stickstoffmonoxid, Kaliumnitrit und anderen Reaktionsprodukten reagiert:

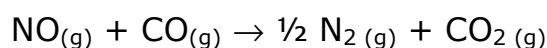
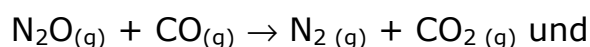


Das Nitrit baut den Schwefel schrittweise ab; es bilden sich Thionitrate, welche sich zu Distickstoffmonoxid, Thiosulfat, Trisulfid, Dithioperoxonitrat und anderen Produkten zersetzen:

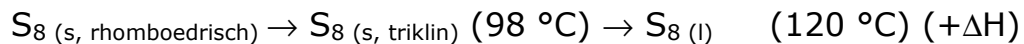
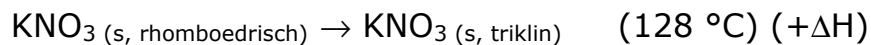


S_xNO_2^- Zersetzung zu: $\text{N}_2\text{O}_{(g)} + \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{S}_3^- + \text{NOS}_2^- +$ weitere Substanzen

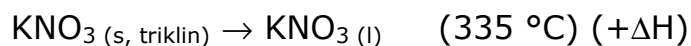
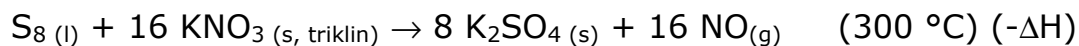
Die eigentliche Explosion kommt dann dadurch zustande, dass Kohlenmonoxid mit Stickstoffmonoxid und Distickstoffmonoxid ein explosives Gemisch im Verhältnis 31 : 21 : 7 bildet. Bei der Explosion laufen folgende Reaktionen ab:



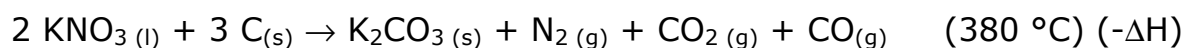
Einen davon völlig abweichenden Vorschlag für einen Mechanismus findet sich in Menke (S. 15 - 17). Dieser wurde auf der Basis von Differentialthermoanalyse und Thermogravimetrie erstellt. Die Untersuchungen ergeben, dass sich rhomboedrisches Kaliumnitrat bei 128 °C endotherm in seine trikline Modifikation umwandelt. Schwefel vollzieht die Modifikationsänderung schon bei 98 °C und schmilzt bei 120 °C:



In der Vorzündung bei 300 °C reagiert der geschmolzene Schwefel mit dem noch festen triklinen Kaliumnitrat zu Kaliumsulfat und Stickstoffmonoxid. Die entstehende Wärme bringt das Kaliumnitrat bei 335 °C zum Schmelzen:



Jetzt reagiert das geschmolzene Kaliumnitrat oberhalb 380 °C mit dem Kohlenstoff der Holzkohle zu Kaliumcarbonat, Stickstoff, Kohlendioxid und Kohlenmonoxid:



Es erscheint wahrscheinlich, dass die Bedingungen beim Zünden und während der Verbrennung Einfluss auf den Verlauf der Reaktion und der damit freiwerdenden Energiemenge nehmen. Gepulvertes Schwarzpulver reagiert unter Umständen anders als gekörntes. Ein Beispiel, wie leicht das Reaktionsverhalten von Schwarzpulver beeinflusst werden kann, liefert die Zündschnur.

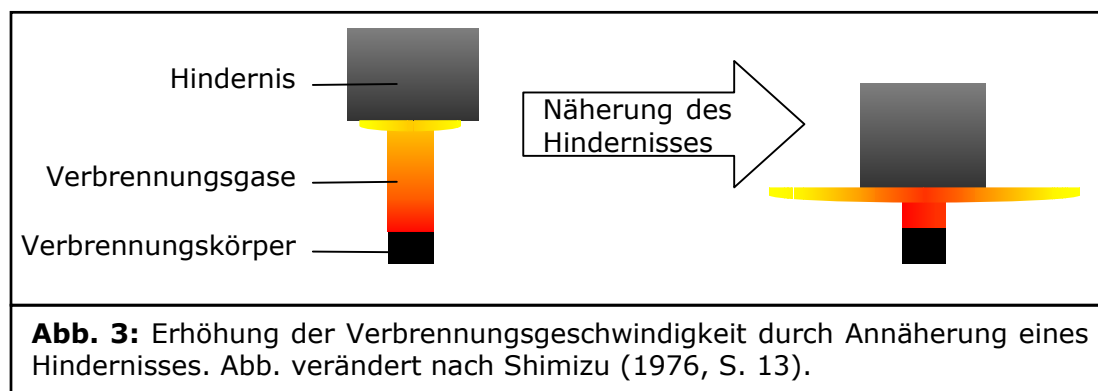
Die Zündschnur

Werden bei Großfeuerwerken die Effekte heute teilweise per Computer elektrisch gezündet, so finden bei Kleinfeuerwerken eine Vielzahl von unterschiedlichen Zündschnüren Verwendung. Zumeist ist hier Schwarzpulver das zentrale Gemisch. Eine sehr einfache Form der Zündschnur ist die Stoppinne. Dies ist eine Baumwollschnur, welche mit Schwarzpulverbrei

getränkt ist. In geringen Mengen wird Dextrin als Bindemittel verwendet. Die Abbrenngeschwindigkeit beträgt bis zu 5 cm s^{-1} . Gibt man die Stoppinne in ein dünnes Rohr, so erhöht sich die Abbrenngeschwindigkeit auf bis zu $2\,500 \text{ cm s}^{-1}$ (Shimizu, 1976, S. 14).

Dieser Effekt wird in Versuch 4 demonstriert. Eine Stoppinne wird hergestellt, indem man eine Baumwollschnur in einem Schwarzpulverbrei mit einem Anteil von 3 % Dextrin tränkt (Versuch 3). Eine so hergestellte Stoppinne wird in einen durchsichtigen Schlauch mit einem dünnen Lumen gegeben, welcher eine Beobachtung der Flamme ermöglicht. Beim gleichzeitigen Anzünden einer Stoppinne und einer Schnellzündschnur kann, nach einer gewissen Vorlaufzeit, ein viel schnelleres Abbrennen der Schnellzündschnur beobachtet werden.

Diese verblüffende Erhöhung der Verbrennungsgeschwindigkeit kann leicht erklärt werden. Die Verbrennungsgase eines Verbrennungskörpers stehen immer senkrecht auf der Verbrennungsfläche. Erst durch ein Hindernis, z.B. eine feste Barriere oder einen Gasstrom, werden sie umgelenkt. Nähert man das Hindernis dem Verbrennungskörper an, so erhöht sich der Gasdruck auf die Verbrennungsfläche, die Verbrennung wird beschleunigt. Auch heizen die heißen Gase den Verbrennungskörper auf, was ebenfalls zu einer weiteren Beschleunigung der Verbrennung führt (Shimizu, 1976, S. 13 - 16).



Im Experiment muss die Zündschnur daher erst ein Stück weit in das Rohr hineinbrennen, bis sich der notwendige Druck aufbauen kann. Dann aber schiebt die zentrale Verbrennungsfläche eine heiße Gaswand vor sich her,

was immer wieder zu einem Funkenprung führt. Dieser Funkenprung kann im Experiment bei genauem Betrachten beobachtet werden.

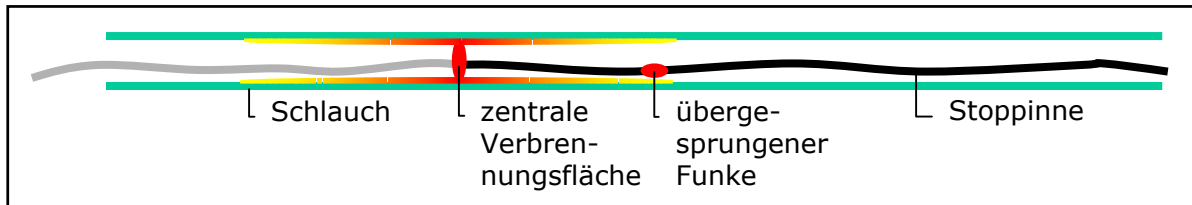


Abb. 4: Funkenprung in einer Schnellzündschnur.

Diesen Effekt macht man sich in vielen pyrotechnischen Anwendungen zunutze. Schwarzpulver wird beispielsweise oft in Form kleiner Kügelchen in Effektsätzen und Raketen eingebracht. Die Verbrennungsgase strömen zwischen den Kugeln hindurch und erzeugen dadurch an mehreren Stellen gleichzeitig Verbrennungsherde. Ein weiteres Beispiel bietet der Schwarzpulvertreibsatz einer Rakete. Das Schwarzpulver wird nicht einfach in den Zylinder eingefüllt, sondern mit einer kegeligen Vertiefung, auch Seele genannt, an den Rand des Zylinders aufgebracht. Die Verbrennungsgase heizen nach der Entzündung die gegenüberliegende Verbrennungsfläche weiter auf. Des Weiteren wird der Gasdruck im Inneren noch weiter dadurch erhöht, dass die Austrittsöffnung der Rakete verengt ist (Shimizu, 1976, S. 16, 26 - 27).

Schwarzpulver in Knallkörpern, Raketen und Bomben

Schwarzpulver ist der Hauptbestandteil in Knallkörpern, Raketen und Bomben.

In Raketen erfüllt Schwarzpulver zwei Aufgaben. Zum einen dient es als Antrieb um die Rakete vom Boden weg zu schießen, zum anderen als Zerlegeladung im

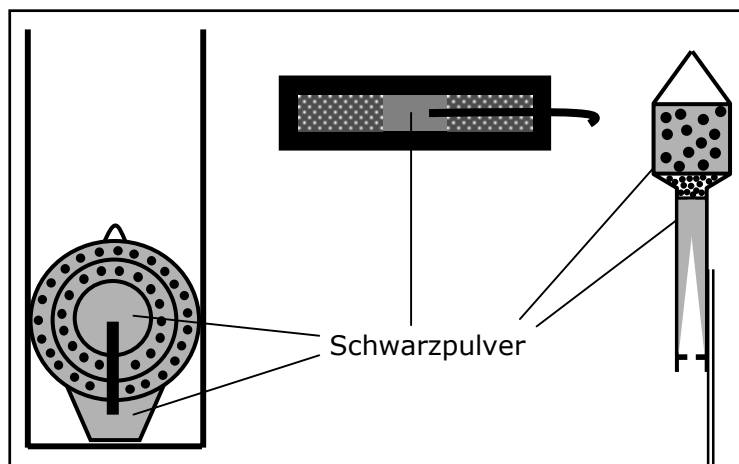


Abb. 5: Verschiedene Formen der Anwendung von Schwarzpulver.

Effektkopf. Ein Verzögerungszünder zwischen Antrieb und Zerlegeladung sorgt dafür, dass die Rakete ihren höchsten Anstiegspunkt erreicht, bevor die Explosion des Effektkopfes erfolgt. Raketen gibt es in sehr unterschiedlichen Größen von wenigen Zentimetern bis zu mehreren Metern (Krone).

Bomben bestehen aus einer Papierummantelung, in welcher die Effektsätze im Schwarzpulver verteilt vorliegen. Sie werden aus Mörsern abgeschossen und besitzen keinen aktiven Antrieb wie Raketen. Auch hier sorgt ein Verzögerungszünder dafür, dass die Bombe ihren höchsten Aufstiegspunkt erreicht, bevor die Explosion erfolgt. Der japanische Typ ist kugelig, die Effektsätze können in mehreren Ebenen aufgebracht werden, so dass sich wunderschöne Formen zeichnen lassen. Ihre Herstellung ist mühsame Handarbeit. Der europäische Typ stellt eine Zylinder-Bombe dar, welche dem Effektsatz einer Rakete ähnelt. Die Effektsätze werden im Schwarzpulver verteilt. Es lassen sich mehrstufige Bomben bilden, indem man mehrere Zylinder mit Verzögerungszündern verbindet. Auch die Bomben werden durch den Gasdruck einer Schwarzpulververbrennung abgeschossen. Entweder wird das Schwarzpulver direkt auf den Mörserboden gegeben oder mit einem dünnen Papier am Boden der Bombe befestigt. Die Bombe wird mit Hilfe einer Schnur, welche durch eine Öse an der Spitze der Bombe geführt wird, in den Mörser abgelassen (Krone). Auch die Größe der Bomben schwankt stark, die kleinsten liegen bei wenigen Zentimetern und die größte in Japan gebaute Bombe hatte einen Durchmesser von 1,5 Metern (Klatt), ihr Explosionsradius lag bei etwa einem Kilometer. Gewöhnlich werden Bomben nicht von Privatpersonen eingesetzt (Krone). Knallkörper bestehen aus einem Zylinder dicken Papiers. Die Enden des Zylinders sind mit Tonerde oder Papier verschlossen. Im Inneren befindet sich Schwarzpulver welches über eine Stoppinne gezündet wird. Der Gasdruck der Verbrennung zerreißt das Papier mit einem Knall. In Deutschland sind maximal 10 Gramm Schwarzpulver in einem Knallkörper erlaubt (Krone).

Modell eines Knallkörpers

Wie stark der Gasdruck ist, den die Schwarzpulververbrennung in einem Knallkörper erzeugt, lässt sich mit einem Modell schön demonstrieren (Versuch 5).

Dazu werden nach dem Vorbild von Haupt (S. 1 - 19) aus Zellstoffkugeln die Edukte und Produkte der Schwarzpulverreaktion geklebt. Die Edukte gibt man in ein Papprohr, die Produkte werden je nach Aggregatzustand entweder vor ein zerschnittenes Papprohr gelegt oder mit Zwirnsfaden an der Decke befestigt. Abbildung 6 zeigt das fertige Modell eines Knallkörpers.



Ein Gramm Schwarzpulver benötigt in einem Knallkörper etwa 0,5 mL Raumvolumen (Conkling, S. 33). Die Chemikalienmodelle von Schwarzpulver benötigen etwa 1,75 L. Sollen diese die Reaktion von einem

Gramm darstellen, so entspricht dies einem Vergrößerungsfaktor von 3500. Bei der Reaktion von einem Gramm entsteht ein Gasvolumen von 198 – 360 mL (Ellern, S. 172). Dies entspricht in dem Modell einem Volumen von 1260 L bzw. 1,26 m³. Bei einer anfänglichen Reaktionstemperatur von etwa 2300 K wäre ein Gasvolumen von bis zu 2,8 L entstanden, was in dem Modell einem Volumen von ca. 10000 L bzw. 10 m³ entsprechen würde.

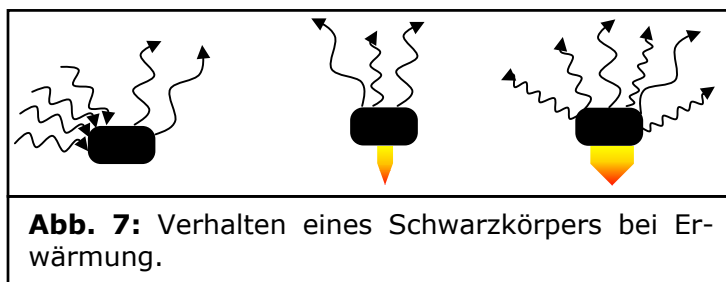
Es lässt sich am Modell leicht nachvollziehen, dass der Gasdruck, welcher bei der Entzündung im Knallkörper erzeugt wird, gewaltig sein muss. Er beträgt zwischen 2000 und 3000 bar (Ellern, S. 33).

Licht

Viele der pyrotechnischen Effekte arbeiten mit Lichterscheinungen. Diese können in der zivilen Pyrotechnik auf zwei verschiedene physikalische Vorgänge zurückgeführt werden: Weißes Licht wird mit Hilfe der Schwarzkörperstrahlung von Feststoffen erzeugt, farbiges Licht entsteht aufgrund der Emissionsspektren von isolierten Einzelteilchen (Conkling, S. 41 -47).

Schwarzkörperstrahlung

Unter einem idealen Schwarzkörper versteht man einen absolut schwarzen Körper, welcher sämtliches Licht absorbiert und unabhängig davon Licht verschiedener Wellenlänge emittiert. Bei einer Erwärmung des Körpers



beobachtet man, dass die Intensität des emittierten Lichtes anwächst und sich die maximale Wellenlänge in den energiereicheren

kurzwelligeren Bereich verschiebt. Dies wird durch Wiens Verschiebungsgesetz

$\lambda_{\max} \sim T^{-1}$ (λ_{\max} ist das kurzwelligste zu beobachtende Licht, T die Temperatur)

und das Boltzmann'sche Gesetz

$E \sim T^4$ (E ist die Energie des emittierten Lichtes)

beschrieben (Atkins, S. 292 -293).

Natürlich senden auch nicht absolute Schwarzkörper elektromagnetische Strahlung aus, die genannten Gesetz werden nur modifiziert, indem der Wert der Konstanten sich ändert. Weißes Licht wird aber in allen Fällen erst bei sehr hohen Temperaturen emittiert. In der Pyrotechnik werden dazu Metallpulver verwendet. Die Reaktion des Metalls mit Sauerstoff erzeugt die notwendigen hohen Temperaturen und das feste Metalloxid emittiert Licht. Gebräuchlich sind Magnesium, Aluminium, Titan und Zirkonium (Akhavan, S. 155 - 156; Ellern, S. 102 - 103). Magnesium wird eingesetzt, um besonders helle Flammen zu erzeugen (Shimizu, 1976, S.76). Es erfüllt die Anforderungen noch besser als Aluminium (vergleiche Tabelle 2), da es einen niedrigeren Siedepunkt besitzt und sein Oxid beständiger ist (Ellern, S. 102 - 103).

Tab. 2: Stoffanforderungen: Vergleich zwischen Magnesium und Aluminium.

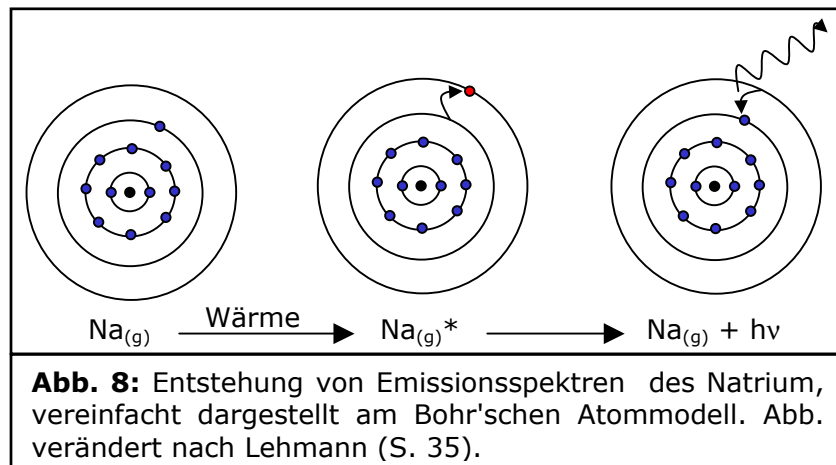
Niedrige Zündtemperatur	⇒	Mg: ca. 500 °C
Erzeugung hoher Temperaturen	⇒	$Mg + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow MgO$ $T < 2500$ °C
Beständiges Oxid	⇒	Smp MgO: ca. 2800 °C
	⇒	Smp Al ₂ O ₃ : ca. 2000 °C
Niedriger Siedepunkt des Metalles	⇒	Sdp Mg: ca. 1110 °C
	⇒	Sdp Al: ca. 2060 °C

Emissionsspektren

Mit Festkörpern lassen sich aufgrund der Schwarzkörperstrahlung nur eine sehr begrenzte Anzahl an Farben erzeugen. Mit steigender Temperatur geht ein Körper von rotem Glühen, über Gelb, zur Weißglut über. Erst wenn der feste bzw. flüssige Aggregatzustand verlassen wird, kann eine Vielzahl von Farben erzeugt werden. Dies wird mit dem Modell der Emissionsspektren erklärt.

Erwärmt man ein isoliertes gasförmiges Teilchen, ein Atom, Ion oder Molekül, so wird ab einer gewissen Temperatur ein Elektron des energiereichsten noch besetzten Orbitals auf ein noch nicht besetztes Orbital angeregt. Dieses Elektron fällt nach einer kurzen Zeit wieder auf ein energie-

tisch günstigeres Niveau zurück und emittiert die vorher aufgenommene Energie in Form eines Photons. Da die verschiedenen Orbitale eines Teilchens desselben Typs jeweils auf demselben Energieniveau liegen, emittieren sie nach Anregung Licht derselben Wellenlänge. Mit diesem monochromatischen Licht kann Farbigkeit erzeugt werden. Auch die Intensität



dieser Emissionsspektren ist abhängig von der Temperatur, da bei höheren Temperaturen mehr Teilchen angeregt werden können (Lehmann, S. 35).

Zwar können von allen Atomen Emissionsspektren erstellt werden, jedoch emittieren nur sehr wenige Licht im sichtbaren Bereich und nur vier eignen sich für die zivile Pyrotechnik (vgl. Abbildung 9).

H																				He
Li	B										B	C	N	O	F					Ne
Na	Mg										Al	Si	P	S	Cl					Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br				Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	A	Cd	In	Sn	Sb	Te	I				Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At				Rn
Fr	Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt												

Abb. 9: Emissionsspektren der Atome im sichtbaren Bereich.

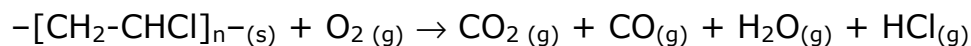
Eingesetzt werden Salze des Natriums für gelbes, des Strontiums für rotes, des Bariums für grünes, und des Kupfers, in Abhängigkeit vom Gegenion für grünes oder blaues Licht. Die Verbindungen der übrigen Elemente sind entweder zu teuer, toxisch, lichtschwach oder hygroskopisch (Ellern, S. 97).

In Versuch 6 wird eine typische Mischung für einen grünen Leuchtsatz hergestellt. Als Hauptbestandteile werden in diesen üblicherweise Barium-

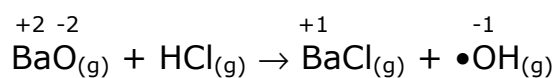
nitrat als Färbe- und Oxidationsmittel, PVC als Farbvertiefer und Magnesium als Brennmittel verwendet (Lancaster, S. 119; Shimizu, 1981, S. 218; Conkling, S. 161; Shimizu, 1976, S. 103; Ellern, S. 369). Die Oxidation des Magnesiums durch das Nitrat liefert die für die Lichterscheinung notwendige Wärme (Shimizu, 1976, S. 76; Shimizu, 1981, S. 93):



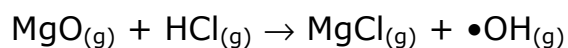
Das PVC zersetzt sich, unter anderem zu Chlorwasserstoff (Shimizu, 1981, S.149 - 150):



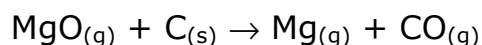
Die grüne Flammenfärbung wird durch Barium(I)chlorid erzeugt. Dieses erhält man durch die Reaktion von Barium(II)oxid mit Chlorwasserstoff:



Ohne Chlorwasserstoff durch das zersetzte PVC fällt die Grünfärbung durch Barium(II)oxid nur äußerst schwach aus (Shimizu, 1981, S. 57; Conkling, 159 - 160; Shimizu, 1976, S. 80 - 85, 91). Das PVC erfüllt aber auch noch einen weiteren wichtigen Zweck. Es verhindert die weiße Schwarzkörperstrahlung des Magnesiumoxids. Dafür stehen zwei alternative Reaktionen zur Verfügung. Zum einen wird das Magnesiumoxid, welches partiell gasförmig vorliegt, mit Chlorwasserstoff analog dem Bariumoxid zu Magnesium(I)chlorid umgesetzt,



zum anderen wird es durch den im PVC enthaltenen Kohlenstoff zu elementarem Magnesium reduziert (Shimizu, 1976, S. 91, 103; Shimizu, 1981, S. 58):



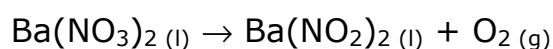
Eine grüne Flamme ist daher nur bei lokalem Sauerstoffmangel möglich (Conkling, S. 159 - 160). An der Randzone eines grünen Effektkörpers wird die Flamme aufgehellt und tendiert nach weiß.

Zu bedenken ist noch der Zersetzungspunkt von BaCl bei 2000 °C. Oberhalb dieser Temperatur ist die Flamme nicht mehr gefärbt. In grünen Leuchtsätzen wird der Magnesiumanteil daher recht niedrig gehalten um eine "kühle" Flamme zu erzeugen.

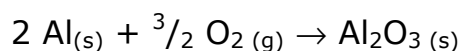
Während sich eine grüne Flamme bei 2000 °C noch mit recht starker Intensität erzeugen lässt, so kann diese Temperatur bei einer blauen Flamme nicht mehr verwendet werden. Blaues Licht wird in der Flamme durch entstehendes Kupfer(I)chlorid erzeugt, welches sich jedoch schon bei 1200 °C zersetzt (Conkling, S. 152). Blaue Flammen fallen daher meistens sehr lichtschwach aus und am Anteil schöner blauer Feuerwerkskörper kann man nicht nur die Qualität eines Feuerwerks bzw. des Pyrotechnikers messen, sondern auch dessen Preis.

Die Brennmasse einer Wunderkerze enthält, wie der grüne Leuchtsatz, einen großen Anteil an Bariumnitrat. Sie besteht üblicherweise aus 55 % Bariumnitrat, 25 % Eisenpulver (grob), 5 % Aluminiumpulver (feinst, auch Aluminium-Schliff genannt) sowie 15 % Dextrin als Bindemittel (Falbe). Die Mischung wird industriell in kochendem Wasser angeteigt und durch Eintauchen eines Drahtes in seine Verwendungsform gebracht (Krone). In Versuch 7 werden Wunderkerzen hergestellt, indem man die Brennmasse mit Hilfe einer Spritze an den Draht aufbringt. Es ist nicht möglich den Draht durch andere Materialien zu ersetzen, da dieser für die Weiterleitung der Reaktionswärme verantwortlich ist (Conkling, S. 117).

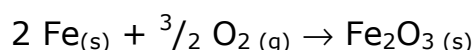
In Wunderkerzen dient Bariumnitrat nicht mehr als Farbgeber sondern nur noch als Sauerstofflieferant (Falbe). Knapp über seinem Schmelzpunkt von 590 °C beginnt die Zersetzung von Bariumnitrat zu Bariumnitrit und Sauerstoff (Gmelin, 1932, S. 146):



Aluminium reagiert mit Sauerstoff zu Aluminiumoxid,



und Eisenpartikel werden abgestoßen, welche mit Luftsauerstoff zu Eisenoxid weiter reagieren:

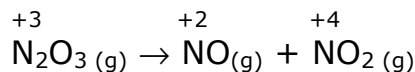


Licht und Farbe der Funken ist auf die Schwarzkörperstrahlung der Eisenpartikel zurückzuführen (Shimizu, 1981, S. 66). Diese brechen jedoch nur, wenn sie einen gewissen Anteil an Kohlenstoff enthalten (Shimizu, 1981, S. 75; Lancaster, S. 270).

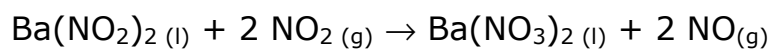
Die Zersetzung des Bariumnitrats endet jedoch nicht auf der Stufe des Bariumnitrit. Vielmehr zersetzt Bariumnitrit sich schon bei 270 °C zu Bariumoxid und Distickstofftrioxid:



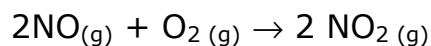
Distickstofftrioxid disproportioniert augenblicklich zu Stickstoffmonoxid und Stickstoffdioxid (Gmelin, 1960, S. 303):



Bariumnitrit kann durch das so entstandene Stickstoffdioxid wieder zu Bariumnitrat oxidiert werden (Gmelin, 1960, S. 304):



Sofern Sauerstoff im System vorhanden ist, setzt sich Stickstoffmonoxid mit diesem unterhalb von 650 °C spontan zu Stickstoffdioxid um (Holleman, S. 693):



Mit Stickstoffdioxid, Bariumoxid und eventuell Bariumnitrit treten als Endprodukte Stoffe auf, welche in erheblichem Maße gesundheitsschädlich sind (vgl. Kasten). Auf der Verpackung der Polar Wunderkerzen, Fa. Weco, findet sich daher auch der Hinweis "Rauch beim Einatmen gesundheitsschädlich."

Gefahren der Wunderkerze?

Barium: Bariumoxid setzt sich mit Wasser zu Bariumhydroxid um. Dieses ist mäßig wasserlöslich und daher wie alle löslichen Bariumverbindungen toxisch. Barium verursacht in geringen Konzentrationen Muskelkrämpfe und Herzstörungen, diese können bis zum Tod führen (Holleman, S. 1129; Falbe).

Stickstoffoxide: Stickoxide bilden mit Wasser Säuren, welche das Lungengewebe reizen. NO₂ behindert zusätzlich den Sauerstofftransport, da es sich an Hämoglobin anlagert. Die Lungenreizung kann über leichten Schwindel, später dann Atemnot, durch ein Lungenödem bis zum Tod führen (Lehrunterlage: Atemgifte).

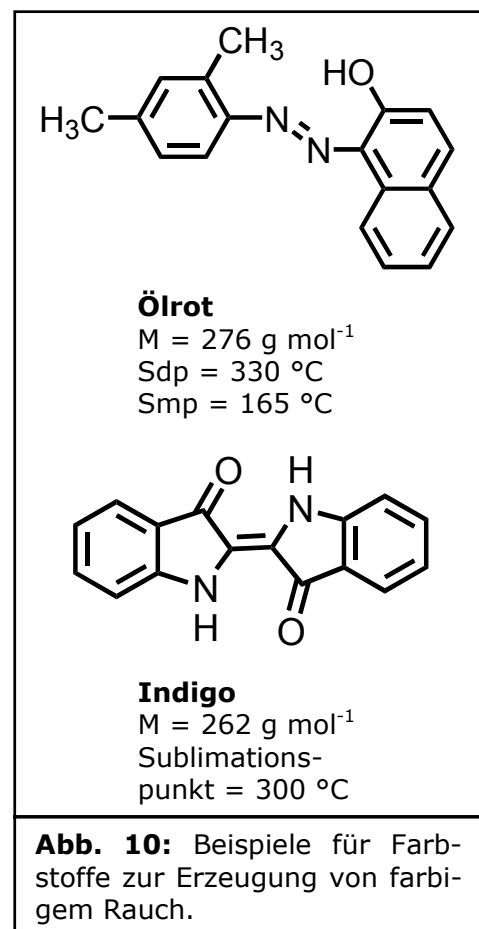
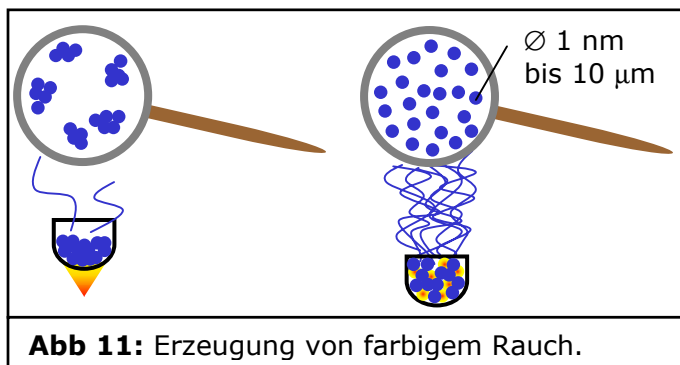
Nitrit: Nitrite bilden im sauren Milieu des Magens mit sekundären Aminen Nitrosamine. Die überwiegende Mehrzahl dieser muss als kanzerogen eingestuft werden (Falbe).

In Versuch 8 wird eine käufliche Wunderkerze verbrannt und in den Verbrennungsgasen sowohl Nitrit mit Lungesreagenz als auch Stickstoffmonoxid über die Komplexbildung mit Eisen(II) nachgewiesen.

Farbiger Rauch

Eine andere Möglichkeit, Farbe in die Pyrotechnik zu bringen, ist die Erzeugung von farbigem Rauch. Dieser wird hergestellt, indem man Farbstoffmoleküle in der Luft suspendiert (Conkling, S. 169).

Der Farbstoff sollte daher eine möglichst niedrige Siede- bzw. Sublimationstemperatur besitzen. Dies ist meist nur bei einem Farbstoff der Fall, dessen Molmasse unter 400 g mol^{-1} liegt und der kein Salz darstellt. Die Erstarrungstemperatur sollte jedoch oberhalb $100 \text{ }^\circ\text{C}$ liegen, andernfalls wird die Farbigkeit des Rauches durch kondensierendes Wasser verwaschen. Da die Verdampfung also bei relativ hohen Temperaturen abläuft, ist eine große chemische Stabilität des Farbstoffes erforderlich. Er sollte daher keine sauerstoffreichen Gruppen wie Nitro- oder Sulfonsäuregruppen tragen (Conkling, S. 172). Zwei Beispiele für einen geeigneten Farbstoff sind in Abbildung 10 dargestellt.



Erwärmt man jedoch einen Farbstoff mit einer externen Wärmequelle über seinen Siede-/Sublimationspunkt, so ist nur eine schwache Raucherscheinung zu beobachten. Dies liegt daran, dass die erzeugten gasförmigen Farbstoffpartikel während der Kondensation aggregieren. Mischt man dagegen den Farbstoff unter ein pyrotechnisches Gemisch welches nicht nur eine moderate Wärme sondern in ausreichendem Maße auch Gas produziert, so werden die Farbstoffpartikel noch vor der Kondensation verteilt

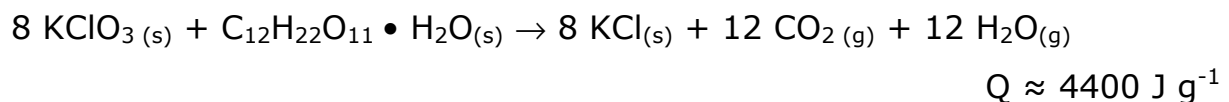
(Shimizu, 1981, S. 76 - 77). Eine Partikelgröße von 1 nm bis 10 µm wird auf diese Art erzielt (Conkling, S. 167). Vergleiche Abbildung 11.

An das erforderliche pyrotechnische Gemisch werden folgende Anforderungen gestellt (Conkling, S. 169):

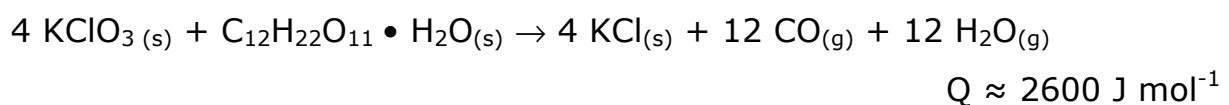
- Ausreichende Wärmeproduktion zur Verdampfung des Farbstoffes
- Ausreichende Gasproduktion zur Verteilung des Farbstoffes
- Niedrige Zünd- und Reaktionstemperatur (< 1000 °C)
- Zündtemperatur hoch genug um Lagerung und Transport zu ermöglichen

Üblicherweise werden Gemische aus Lactose und Kaliumchlorat eingesetzt. Diese Zünden bei etwa 250 °C und erzeugen eine Reaktionswärme um 400 °C.

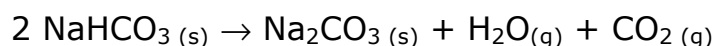
Eine Möglichkeit, die Reaktionswärme zu steuern, besteht in der Änderung des Verhältnisses von Kaliumchlorat zu Lactose. Bei einem Massenverhältnis von 73,1 : 26,9



erfolgt die Verbrennung zu Kohlendioxid, Kaliumchlorid und Wasser und es wird eine fast doppelt so große Wärmemenge frei, wie bei einem Verhältnis von 60 : 40. Hier entsteht anstelle des Kohlendioxides Kohlenmonoxid (Conkling, S. 170):



Eine zweite Möglichkeit, die Temperatur des Reaktionsgemisches niedrig zu halten, ist der Einsatz von Natriumhydrogencarbonat oder Magnesiumcarbonat als Kühlmittel (Conkling, S. 170):



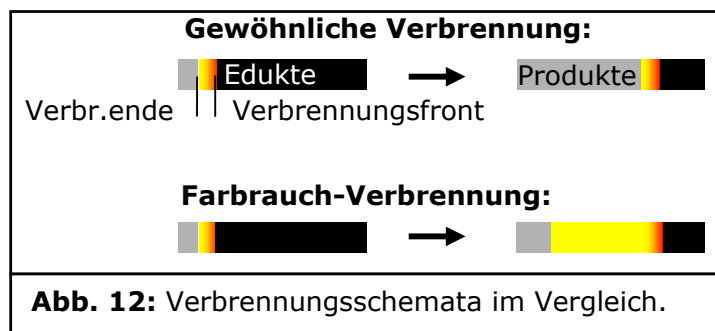
In Versuch 9 wird ein Reaktionsgemisch für blauen Rauch hergestellt. Das Massenverhältnis von Kaliumchlorat zu Lactose beträgt hier 53,8 : 46,2, die Verbrennung der Lactose kann also nicht vollständig erfolgen. Der

Rauch ist daher durch auftretende Rußpartikel etwas geschwärzt. Gekühlt wird das Rauchgemisch durch eine geringe Menge an Natriumhydrogencarbonat.

Betrachtet man die Wärmemengen, welche bei der Verbrennung von Schwarzpulver und der Verbrennung eines Rauchsatzes frei werden, so lässt der numerische Wert kaum einen Unterschied erkennen. Das man ein Chlorat-Lactose Gemisch dennoch für die Entwicklung von farbigem Rauch verwenden kann, liegt an einer Besonderheit der Verbrennung.

Bei einer Verbrennung bewegt sich die Verbrennungsfront in die Masse der Edukte hinein. Die Geschwindigkeit des Vorrückens wird beeinflusst durch Temperatur und Aktivierungsenergie. Ihr folgt eine Zone, in welcher die Reaktion abläuft. Dieser schließt sich das Verbrennungsende an, hinter welchem sich die Produkte befinden. Das Vorrücken des Verbrennungsendes ist abhängig von der Reaktionsgeschwindigkeit (Shimizu, 1976, S. 11).

Bei einer gewöhnlichen Verbrennung bewegt sich das Verbrennungsende parallel zur Verbrennungsfront. Bei einem Rauchsatz dagegen folgt das Verbrennungsende

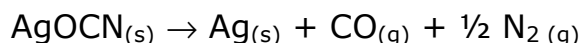


der Verbrennungsfront mit einer viel geringeren Geschwindigkeit (Shimizu, 1976, S. 11). Verdeutlicht wird dieser Sachverhalt in Abbildung 12. Durch die geringe Reaktionsgeschwindigkeit wird die Wärmemenge viel langsamer frei, so dass der Farbstoff nicht zerstört wird.

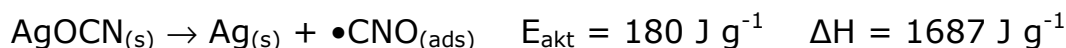
Knallerbsen

Knallerbsen bestehen aus einer dünnen Papierummantelung, welche einige spitze Sandkörner mit einer Spur von Silberfulminat umschließt. Wird die Knallerbse auf den Boden geworfen, entsteht durch die Zersetzung des Silberfulminates ein scharfer Knall (Krone). Die in einer Knallerbse erlaubte Höchstmenge an Silberfulminat beträgt 2,5 mg (Obendrauf).

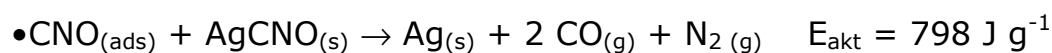
Bei der Zersetzung von Silberfulminat unter Druck oder bei Erwärmung über 190 °C entstehen elementares Silber, Kohlenmonoxid und Stickstoff:



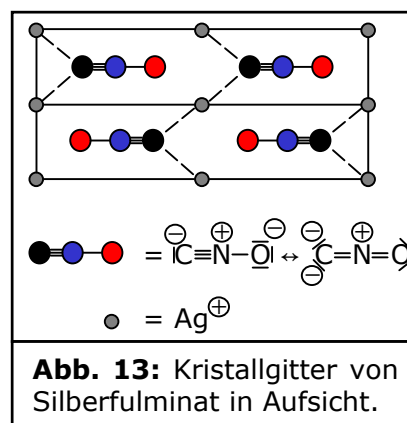
Der Mechanismus der Zersetzung konnte teilweise aufgeklärt werden (Singh, S. 1474 - 1478). Bei nur sehr geringer Aktivierungsenergie überträgt ein Fulminat-Ion ein Elektron auf ein Silber-Ion. Das entstehende Fulminyl-Radikal wird kurzzeitig im Kristall adsorbiert:



Die in diesem Schritt freiwerdende Energie ist ausreichend um den nächsten Schritt, die Reaktion des Fulminyl-Radikals mit einem weiteren Fulminat-Ion, zu aktivieren:



Betrachtet man das Kristallgitter von Silberfulminat in Aufsicht (Abbildung 13), so sieht man, dass die Zersetzungsprodukte beinahe schon vorgebildet sind: Silber -Ion liegt neben Silber -Ion, Kohlenstoff neben Sauerstoff und Stickstoff neben Stickstoff. Es scheint, als bräuchte man nur ein paar Elektronenpaare zu verschieben, um die Zersetzungsprodukte zu



bilden.

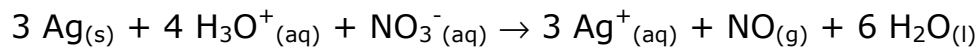


Abb. 14: Eine Knallerbse und deren Inhalt vor und nach der Zündung; es hat sich amorphes Silber abgeschieden.

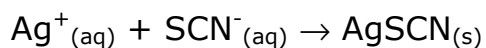
Abbildung 14 zeigt eine Knallerbse vor und nach der Zündung. Die Rückstände der Knallerbse sind durch amorphes Silber schwarz gefärbt. Dass bei der Zersetzung von Silberfulminat tatsächlich elementares Silber entsteht, kann leicht gezeigt werden, indem man den Inhalt von Knallerbsen thermisch in einem Reagenzglas zündet. An der Reagenzglaswand schlägt sich ein Silberspiegel nie-

der (vgl. Versuch 10).

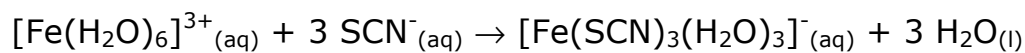
Die tatsächliche Menge an Silberfulminat wird in Versuch 11 ermittelt. Sie lässt sich titrimetrisch nach der Methode von Volhard bestimmen (Jander, S. 390). Nach der Zündung von 50 Knallerbsen wird das entstandene Silber mit Salpetersäure umgesetzt (Jander, S. 276):



Diese Lösung wird mit eine Thiocyanatlösung titriert, es fällt weißes Silberthiocyanat aus:



Als Indikator wird der Lösung Eisen(III) zugesetzt, da dieses mit Thiocyanat einen rot gefärbten Komplex bildet:



Auch wenn Silberfulminat leicht darzustellen ist, muss davon abgeraten werden, im Rahmen des Unterrichtes Knallerbsen selber herzustellen. Lancaster (S. 206) beschreibt dies so: "Obwohl die Mengen [an Silberfulminat], wie sie in Knallerbsen [...] verwendet werden, ziemlich winzig und sicher zu handhaben sind, ist der eigentliche Herstellungsprozess furchterregend gefährlich und sollte nur von Spezialisten durchgeführt werden, die sowieso schon Probleme mit sich selbst haben."

Versuch 1: Bestimmung der freiwerdenden Wärmemenge bei der Verbrennung von Schwarzpulver

Geräte:

Bombenkalorimeter bestehend aus Verbrennungsbombe und Kalorimetergefäß mit Rührer und Heizspirale, Beckmann-Thermometer oder Widerstands-Thermometer mit entsprechendem Voltmeter und Schreiber, Zündquelle (10 V), Zünddraht, Spannungsquelle (Trafo), Spatel, Mörser, Pistill, 1-mL-Spritze, Analysenwaage, Drahtnetz

Chemikalien:

Holzkohle

Schwefel (S₈)

Kaliumnitrat (KNO₃)

Symbole: O Brandfördernd

R-Sätze: 8 Feuergefahr bei Berührung mit brennbaren Stoffen.

S-Sätze: 16-41 Von Zündquellen fernhalten - Nicht rauchen. Explosions- und Brandgase nicht einatmen.

Magnesiastäbchen

Durchführung:

Die Magnesiastäbchen werden in 2 - 3 cm lange Stücke zerbrochen, mit einem Filzstift an einem Ende markiert und exakt gewogen.

In ein Becherglas wiegt man 7,4 g Kaliumnitrat, 1,04 g Schwefel, 1,56 g Holzkohle ein. Zusammen mit 5 mL Wasser wird die Mischung in einem Mörser gegeben und homogenisiert. Das Gemisch wird mit dem Spatel in eine 1-mL-Spritze gefüllt, welche vorher bei der 0-mL-Marke durchgeschnitten wurde. Die Spritze dient daher nur noch als Formungsinstrument. Mit der Spritze wird ein Strang aus Schwarzpulverbrei zu $\frac{2}{3}$ über das Magnesiastäbchen gespritzt und das Stäbchen zum Trocken auf das Drahtnetz gelegt. Nach dem Trocken wird die Masse des Magnesiastäb-

chens mit Schwarzpulver exakt bestimmt. Die Masse m an reinem Schwarzpulver sollte zwischen $m = 0,2$ und $0,4$ g betragen.

Die Wärmekapazität K (Einheit: J K^{-1}) des Kalorimetergefäßes samt Kalorimeterbombe wird bestimmt, indem eine definierte Strommenge (z. B. $U = 30$ V, $I = 1,3$ A, $t = 15$ s) durch die Heizspirale geleitet wird. Die Temperaturänderung im Kalorimetergefäß wird ermittelt und gegen die Zeit graphisch aufgetragen. Aus der Temperaturänderung ΔT errechnet sich die Wärmekapazität:

$$K = \frac{U \cdot I \cdot t}{\Delta T}$$

Das getrocknete Schwarzpulver auf dem Magnesiastäbchen wird zweimal mit Zünddraht umwickelt und in der Verbrennungsbombe befestigt. Die Verbrennungsbombe wird bei Atmosphärendruck mit Sauerstoff geflutet, um ein Zünden sicher zu stellen. Nach der Zündung wird die Temperaturänderung ΔT im Kalorimetergefäß bestimmt und gegen die Zeit graphisch aufgetragen. Die Wärmemenge Q der Masse m an Schwarzpulver wird wie folgt errechnet:

$$Q = \frac{-K \cdot \Delta T}{m}$$

Beobachtung:

Die auf diese Weise ermittelte Wärmemenge beträgt ungefähr $Q = 3000$ J g^{-1} .

Versuch 2: Bestimmung des entstehenden Gasvolumens bei der Verbrennung von Schwarzpulver

Geräte:

Quarzglührohr (NS 14), Kolbenprober (100 mL), Dreiwegehahn, Gummistopfen (NS 14), kleiner Luftballon (z. B. für Wasserbomben), Verbrennungsschiffchen, Glasstab, Stativmaterial, Gummischlauch, Schlauchschellen, Pulverflasche

Chemikalien:

Holzkohle

Schwefel (S₈)

Kaliumnitrat (KNO₃)

Symbole: O Brandfördernd

R-Sätze: 8 Feuergefahr bei Berührung mit brennbaren Stoffen.

S-Sätze: 16-41 Von Zündquellen fernhalten - Nicht rauchen. Explosions- und Brandgase nicht einatmen.

Glaswolle

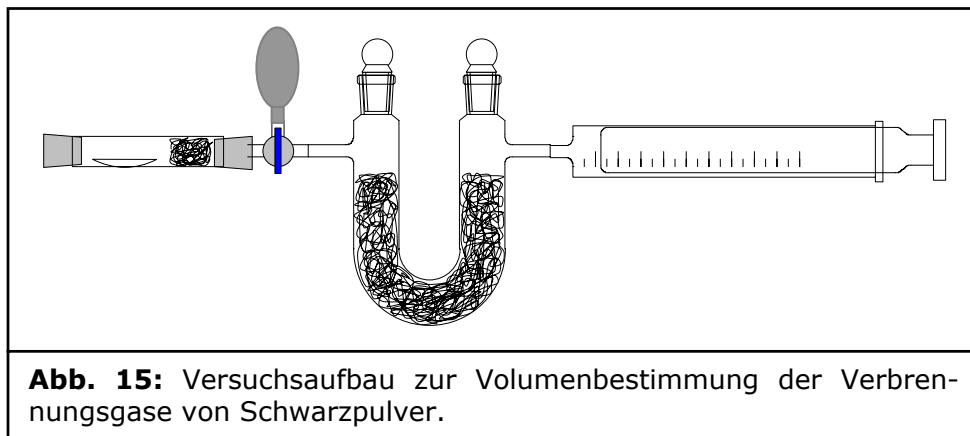
Durchführung:

Aus 7,4 g Kaliumnitrat, 1,04 g Schwefel und 1,56 g Holzkohle mischt man in einer kleinen Pulverflasche Schwarzpulver. Die Substanzen müssen vorher separat im Mörser fein pulverisiert werden.

Ein Kolbenprober wird mit einem U-Rohr verbunden, welches locker mit Glaswolle gefüllt ist. In dem U-Rohr schlagen sich später die bei der Verbrennung entstehenden Salze nieder. Das U-Rohr wird wiederum mit einem Dreiwegehahn verbunden. Über die senkrecht zur Apparatur stehende Öffnung stülpt man einen kleinen Luftballon. Der Ballon wird durch ein 0,5 – 1 cm breites Schlauchstück gesteckt, welches anschließend ebenfalls so auf den Dreiwegehahn gezogen wird, dass sich der Ballon zwischen Glasrohr und Schlauch befindet. Dadurch wird diese Verbindung abgedichtet. Der Ballon funktioniert gleichzeitig als Überdruckventil, Gasre-

servoir und dient dem Druckausgleich. Bei schneller Verbrennung fängt er die Gase auf und gibt sie später langsam wieder an das System ab. Bei zu großem Überdruck zerplatzt der Ballon und entlastet das System.

In das Verbrennungsschiffchen werden maximal 0,2 g des Schwarzpulvers eingewogen und über eine Strecke von etwa 3 cm verteilt. Das Schiffchen wird mit dem Glasstab in die Mitte des Glührohres vorgeschoben. Ein Ende verschließt man anschließend mit einem Gummistopfen, in das andere Ende wird locker etwas Glaswolle eingeschoben, bevor ein durchbohrter Gummistopfen aufgesetzt wird. Die Glaswolle verhindert, dass größere glühende Stücke das Reaktionsrohr verlassen. Das Glührohr wird mit dem Dreiwegehahn der vorbereiteten Apparatur verbunden. Zum Versuchsaufbau vergleiche Abbildung 15.



Nachdem die Apparatur auf Dichtigkeit überprüft wurde, wird das im System vorhandene Gasvolumen am Kolbenprober abgelesen. Der Luftballon muss dabei vollkommen entleert sein.

Jetzt erwärmt man das Schwarzpulver im Verbrennungsschiffchen bei voller Leistung des Bunsenbrenners bis ein Abbrand erfolgt. Nach Abkühlung kann das entstandene Gasvolumen am Kolbenprober abgelesen werden.

Beobachtung:

Bei der Verbrennung von 0,2 g Schwarzpulver entstehen etwa 35 - 40 mL Verbrennungsgase. Dies entspricht einem Volumen von 175 - 200 mL g⁻¹. Die Werte sind etwas niedriger als nach der Literatur zu erwarten wäre

(Ellern, S. 172). Dies liegt vermutlich daran, dass bei der Erwärmung etwas Schwefel aus dem Gemisch heraussublimiert und die Verbrennung daher nicht mehr vollständig verlaufen kann.

Versuch 3: Herstellung einer Stoppine

Geräte:

Mörser, Pistill, Becherglas (20 mL), Spatel, Waage, Messpipette (10 mL), Baumwollschnur (Durchmesser = 1 mm) (z. B. Häkelgarn), Bunsenbrenner, Drahtnetz, Peleusball

Chemikalien:

Holzkohle

Schwefel (S₈)

Kaliumnitrat (KNO₃)

Symbole: O Brandfördernd

R-Sätze: 8 Feuergefahr bei Berührung mit brennbaren Stoffen.

S-Sätze: 16-41 Von Zündquellen fernhalten - Nicht rauchen. Explosions- und Brandgase nicht einatmen.

Dextrin ((C₆H₁₀O₅)_n • x H₂O)

Durchführung:

In ein Becherglas wiegt man 7,4 g Kaliumnitrat, 1,04 g Schwefel, 1,56 g Holzkohle und 0,3 g Dextrin ein. Diese Mischung wird in einen Mörser gegeben nach der Zugabe von 5 mL kochendem Wasser homogenisiert. Ein etwa 1 m langes Stück Baumwollschnur wird in den Schwarzpulverbrei getaucht und durch leichte Verreibung mit diesem überzogen. Anschließend wird die Baumwollschnur zum Trocknen aufgehängt.

Die Mischung ist ausreichend für etwa 3 – 4 Meter Stoppine.

Beobachtung:

Nach der Entzündung brennt die Zündschnur zügig gleichmäßig ab. Leichtentzündliche Reaktionsgemische lassen sich entzünden, indem man die Zündschnur etwa 1 cm tief in das Reaktionsgemisch hineinsteckt.

Versuch 4: Herstellung von Schnellzündschnur

Geräte:

Schlauch (Innendurchmesser = 0,5 cm) (z. B. Luftschlauch aus dem Aquarienbedarf), Stativmaterial

Chemikalien:

Stoppine (Herstellung siehe Versuch 3)

Durchführung:

Ein passendes Stück Stoppine wird in einen ein Meter langen Schlauch gegeben. Die so hergestellte Schnellzündschnur wird senkrecht an einem Stativ befestigt, gegebenenfalls muss die Stoppine z. B. mit Hilfe eines Zwirnsfadens vor einem Verrutschen gesichert werden. Bei der Befestigung ist darauf zu achten, dass der Schlauch nicht verschlossen wird. Der Schnellzündschur benachbart befestigt man ein entsprechend langes Stück gewöhnliche Stoppine. Nach der gleichzeitigen Entzündung im Abzug beobachtet man die Verbrennung.

Zur Beachtung: Die verwendete Schnellzündschnur sollte eine Länge von 1 Meter nicht überschreiten. Andernfalls kann es zu einem heftigen unkontrollierten Peitschen des Gummischlauches kommen.

Beobachtung:

Die Schnellzündschur brennt nach anfänglicher Verzögerung rasant ab. Durch den klaren Schlauch kann mehrfach ein Funkensprung beobachtet werden.

Versuch 5: Modell eines Knallkörpers

Geräte:

Verschiedene Zellstoffkugeln (siehe Tabelle 3), 2 Pappstücke weiß 30 x 40cm, 2 Pappstücke weiß 10 x 10 cm, Tonpapier rot DIN A1, Tonpapier schwarz 20 x 8 cm, Holzkleber (z. B. Ponal express), Overheadfolie, Schere, Paketkleber, Klarsichtkleber (z. B. Tesafilm), Klebestift, Abtönfarbe (schwarz, rot, blau, gelb, grün), Borstenpinsel (verschiedene Größen), Maschendraht 50 x 40 cm, Zeitungspapier

Tab. 3: Benötigte Zellstoffkugeln.

Durchmesser [mm]	12	15	20	25	30
Anzahl	6	71	9	95	34

Durchführung:

Die Zellstoffkugeln stellen im Modell die Atome dar und werden mit Abtönfarbe farbig angemalt. Die Farben der Modelle sind in Tabelle 4 beschrieben.

Tab. 4: Die Atome der Chemikalienmodelle.

Durchmesser [mm]	12	15	15	20	25	30	30
Anzahl	6	39	32	9	95	32	2
Farbe	weiß	schwarz	blau	gelb	rot	grün	gelb
Atom	H ⁺ /H	C/C ⁴⁺	N/N ³⁺	S/S ⁶⁺	O ²⁻	K ⁺	S ²⁻

Dazu werden die Zellstoffkugeln auf einem Stück Maschendraht ausgebreitet. Nach dem Trocknen können sie mit Holzleim zu den benötigten Chemikalien verklebt werden (Haupt). Es werden folgende Stoffe benötigt:

12 x CO₂, 8 x N₂, 3 x CO, 1 x H₂O, 1 x H₂S, 1 x H₂, 5 x CO₃²⁻, 1 x SO₄²⁻, 2 x S²⁻, 32 x K⁺, 19 x C, 1 x S₈, 16 x NO₃⁻.

Aus den zwei großen Pappstücken wird je das Modell eines Knallkörpers gebastelt, indem man die Pappe längs rollt und verklebt. Aus den kleineren Pappstücken wird ein Boden ausgeschritten und in die Röhren eingeklebt. Anschließend werden beide mit rotem Tonpapier umwickelt. Eine Röhre wird mit einer Zündschnur versehen, indem man den schwarze

Tonpapierstreifen aufrollt und in die Röhre einklebt. In diese Röhre schneidet man mittig längs ein 9 x 13 cm großes Fenster ein. Dieses wird von innen mit der Overheadfolie verschlossen. In diese Röhre werden folgende Chemikalienmodelle gemischt eingefüllt: 19 x C, 1 x S₈, 16 x NO₃²⁻, 16 x K⁺. Dieses Modell symbolisiert den fertigen Knallkörper.

Die zweite Röhre wird mittig mit einem Zick-Zack-Muster zu 75 % durchgeschnitten und beiden Seiten werden so nach hinten umgebogen, dass sie etwa einen 90 °-Winkel bilden. Sowohl vor diese offene Stelle als auch in die Röhre hinein legt man folgende Chemikalienmodelle: 5 x CO₃²⁻, 1 x SO₄²⁻, 2 x S²⁻, 16 x K⁺. Dieses Modell stellt den Knallkörper nach der Explosion dar, in welchem die Reaktionsprodukte mit festem Aggregatzustand verblieben sind.

Alle übrigen Chemikalienmodelle werden mit Zwirnsfaden verknotet und so an der Decke befestigt, dass sie einen etwa 1,3 m³ großen Raum einnehmen. Dies ist das Modell der gasförmigen Reaktionsprodukte mit einem Volumen, welches sie bei Raumtemperatur einnehmen würden.

Versuch 6: Ein grüner Leuchtsatz

Geräte:

Pulverflasche, Trichter (Durchmesser = 5 cm), Spatel, Waage, Glasstab (Durchmesser = 0,8 cm), Papierstück (3 x 12 cm), Klebestreifen (z. B. Tesafilm), Stativmaterial

Chemikalien:

Magnesium, gepulvert (Mg)

Symbole: F Leichtentzündlich

R-Sätze: 15-17 Reagiert mit Wasser unter Bildung hochentzündlicher Gase. Selbstentzündlich an der Luft.

S-Sätze: 7/8-43 Behälter trocken und dicht geschlossen halten. Zum Löschen Sand verwenden - kein Wasser verwenden.

Bariumnitrat ($\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$)

Symbole: Xn Gesundheitsschädlich

R-Sätze: 20/22 Gesundheitsschädlich beim Einatmen und Verschlucken.

S-Sätze: 28 Bei Berührung mit der Haut sofort abwaschen mit viel Wasser.

Polyvinylchlorid, gepulvert (PVC) (Korngröße < 0,8 mm)

Sollte kein gepulvertes PVC zur Verfügung stehen, so kann es durch klein geschnittene PVC Materialien (z.B. PVC-Schlauch) ersetzt werden.

R-Sätze: 36/37/38 Reizt die Augen, Atmungsorgane und die Haut.

S-Sätze: 26-36 Bei Berührung mit den Augen sofort mit viel Wasser abspülen und Arzt konsultieren. Bei der Arbeit geeignete Schutzkleidung tragen.

Durchführung:

In die Pulverflasche werden 1,6 g Magnesium-Pulver, 2,9 g gepulvertes PVC sowie 5,5 g gepulvertes Bariumnitrat eingewogen. Das Gefäß wird verschlossen und die Stoffe werden durch vorsichtiges Schütteln gemischt. Den Papierstreifen wickelt man fest um einen Glasstab. Der Glasstab wird zur Hälfte aus der Papierrolle gezogen, welche man anschließend so an dem Glasstab festklebt, dass eine 6 cm lange Hülse entsteht. Die Hülse wird mit Hilfe eines Trichters und eines Spatels mit einem Teil der vorher hergestellten Mischung befüllt.

Die Entzündung kann beispielsweise mit Hilfe einer Zündschnur erfolgen, welche man etwa 1 cm tief in die Mischung steckt. Alternativ lässt sich die Mischung auch direkt mit einem Bunsenbrenner entzünden.

Beobachtung:

Die Mischung brennt mit greller grüner Flamme ab.

Versuch 7: Herstellung einer Wunderkerze

Geräte:

Mörser, Spatel, Eisendraht ($d = 1 \text{ mm}$), 2 x 50-mL-Becherglas, Bunsenbrenner, Dreifuß, Drahtnetz, Siedestab, 10-mL-Tropfpipette, Peleusball, 2-mL-Spritze, Fön

Chemikalien:

Bariumnitrat ($\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$)

Symbole: Xn Gesundheitsschädlich

R-Sätze: 20/22 Gesundheitsschädlich beim Einatmen und Verschlucken.

S-Sätze: 28 Bei Berührung mit der Haut sofort abwaschen mit viel Wasser.

Aluminium, fein gepulvert (Al)

Symbole: F Leichtentzündlich

R-Sätze: 10-15 Entzündlich. Reagiert mit Wasser unter Bildung hochentzündlicher Gase.

S-Sätze: 7/8-43 Behälter trocken und dicht geschlossen halten. Zum Löschen Sand verwenden - kein Wasser verwenden.

Eisen, gepulvert (Fe)

Dextrin ($(\text{C}_6\text{O}_5\text{H}_{10})_n \cdot n \text{H}_2\text{O}$)

Durchführung:

In einem Mörser werden 11 g Bariumnitrat fein gepulvert und zusammen mit 3 g Dextrin, 1 g Aluminiumpulver und 5 g Eisenpulver in ein Becherglas gegeben und vorsichtig gemischt. Zu der Mischung gibt man etwa 4 mL kochendes Wasser und rührt einen nicht zu festen Brei an. Mit Hilfe eines Spatels wird der Brei in eine 2-mL-Spritze gegeben, deren Spitze vorher abgeschnitten wurde.

Mit etwas Druck presst man den Brei entlang eines waagrecht befestigten 20 cm langen Eisendrahtes. Ein Drittel des Drahtes wird dabei freigelassen. Der Brei wird kurz mit einem Fön angetrocknet. Anschließend wendet man den Draht und spritzt von der anderen Seite des Drahtes er-

neut einen Breistrang auf. Der Draht sollte jetzt vollkommen von der Masse umgeben sein.

Nach erneutem kurzen Antrocknen mit dem Fön werden die fertigen Wunderkerzen über Nacht zum Trocknen aufgehängt. Nach der Trocknung können sie im Abzug mit einem Bunsenbrenner oder mit einem Feuerzeug an der Spitze entzündet werden. Sicherheitshalber hält man sie mit einer Tiegelflange und nicht mit den Händen fest.

Beobachtung:

Nach dem Anzünden beobachtet man eine starke Funkenbildung am Reaktionspunkt, welcher langsam die Wunderkerze entlang wandert.

Versuch 8: Gefahren einer Wunderkerze?

Geräte:

U-Rohr (NS 14) mit seitlichem Auslass, Saugrohr (NS 29), Reagenzglas, Einleitungsrohr, Gummistopfen (NS 29), Spatel, Abgangsstück auf Schliffkern (NS 14), Gummigebläse mit Schlauch, 3 Pipetten, Stativmaterial

Chemikalien und Lösungen:

Wunderkerze (z.B. Polar Wunderkerzen, Fa. Weco)

Eisessig (CH_3COOH)

Symbole: C Ätzend

R-Sätze: 10-35 Entzündlich. Verursacht schwere Verätzungen.

S-Sätze: 23-26-45 Dampf nicht einatmen. Bei Berührung mit den Augen sofort gründlich mit Wasser abspülen und Arzt konsultieren. Bei Unfall oder Unwohlsein sofort Arzt hinzuziehen (wenn möglich dieses Etikett vorzeigen).

Sulfanilsäure-Lösung ($w = 0,01$) in Essigsäure-Lösung ($c = 5 \text{ mol L}^{-1}$)
(Lunges Reagenz I)

Sulfanilsäure:

Symbole: Xi Reizend

R-Sätze: 36/38-43 Reizt die Augen und die Haut. Sensibilisierung durch Hautkontakt möglich.

S-Sätze: 24-37 Berührung mit der Haut vermeiden. Geeignete Schutzhandschuhe tragen.

α -Naphthylamin-Lösung, gesättigt ($w \approx 0.03$) in Essigsäure-Lösung ($c = 5 \text{ mol L}^{-1}$) (Lunges Reagenz II)

α -Naphthylamin:

Symbole: T, N Giftig, Umweltgefährlich

R-Sätze: 45-22-51/53 Kann Krebs erzeugen. Auch gesundheitsschädlich beim Verschlucken. Giftig für Wasserorganismen, kann in Gewässern längerfristig schädliche Wirkungen haben.

S-Sätze: 53-37-45-61 Exposition vermeiden - Vor Gebrauch besondere Anweisungen einholen. Geeignete Schutzhandschuhe tragen. Bei Unfall oder Unwohlsein sofort Arzt hinzuziehen (wenn möglich dieses Etikett vorzeigen). Freisetzung in die

Umwelt vermeiden. Besondere Anweisungen einholen/Sicherheitsdatenblatt zu Rate ziehen.

Eisen(II)sulfat-Lösung, $w = 0,1$ (FeSO_4)

Eisen(II)sulfat-Heptahydrat:

Symbole: Xn Gesundheitsschädlich

R-Sätze: 22 Gesundheitsschädlich beim Verschlucken.

S-Sätze: 24/25 Berührung mit den Augen und der Haut vermeiden.

Glaswolle

Schwefelsäure-Lösung, $c = 1 \text{ mol L}^{-1}$ (H_2SO_4)

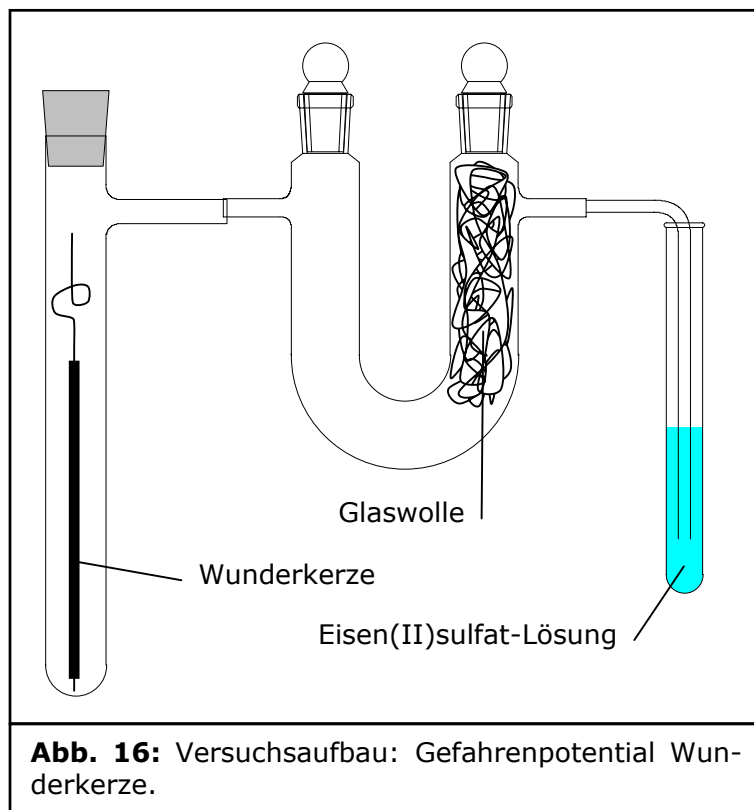
Symbole: Xi Reizend

R-Sätze: 36/38 Reizt die Augen und die Haut.

S-Sätze: 26 Bei Berührung mit den Augen sofort gründlich mit Wasser abspülen und Arzt konsultieren.

Durchführung:

Die Verbrennungsapparatur wird gemäß Abbildung 16 aufgebaut.



An dem unteren Ende einer Wunderkerze wird etwas Brennmaterial entfernt, so dass der Metalldraht einige Millimeter hervorsteht. Das entgegengesetzte Ende des Eisendrahtes wird so verbogen, dass die Wunderkerze die Wand der Saugrohres nicht mehr berühren kann.

In den Schenkel des U-Rohres, welcher nicht dem Saugrohr benachbart ist,

wird Glaswolle dicht hinein gepresst. Ein Reagenzglas wird zu einem Drittel mit frisch angesetzter Eisen(II)sulfat-Lösung ($w = 0,1$) befüllt und so befestigt, dass das Einleitungsrohr tief in die Lösung hinein reicht.

Nach diesen Vorbereitungen entzündet man die Wunderkerze und lässt sie schnell in das Saugrohr fallen, welches sofort mit dem Gummistopfen verschlossen wird. Sobald die Verbrennung beendet ist, öffnet man den Stopfen, um einen Rückstrom der Eisen(II)sulfat-Lösung zu verhindern.

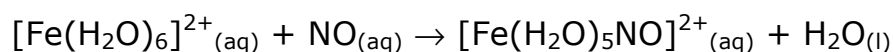
Das U-Rohr wird geöffnet und ein Abgangsstück auf den Schenkel mit Glaswolle gesetzt. An dieses schließt man ein Gummigebläse an und durchlüftet das U-Rohr. Dieser Schritt ist notwendig um entstandene nitrose Gase aus dem System zu entfernen, welche den Nitrit-Nachweis verfälschen würden.

Mit etwa einem Milliliter Eisessig spült man die Stäube von der Wand des freien U-Rohr-Schenkels auf den Boden und fügt erst einen Milliliter Lunges Reagenz I und dann einen Milliliter Lunges Reagenz II hinzu.

Beobachtung und Auswertung:

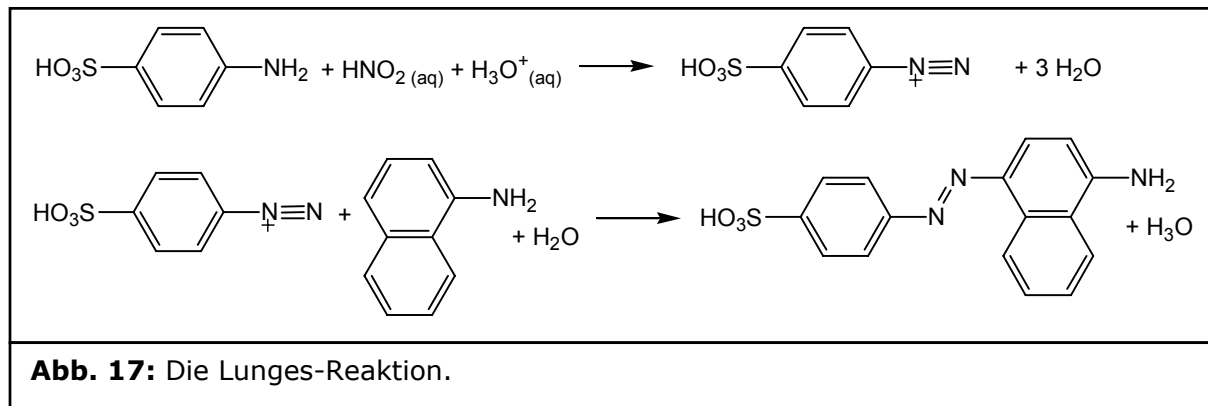
Die Verbrennung der Wunderkerze erfolgt aufgrund des Sauerstoffmangels unter etwas verminderter Funkenbildung. Es entwickelt sich ein dichter Rauch, welcher im U-Rohr zurückgehalten wird. Ein farbloses Gas durchströmt die Eisen(II)sulfat-Lösung, welche sich allmählich braun verfärbt.

Da in diesem System schon nach kurzer Zeit kein Sauerstoff mehr vorhanden ist, kann Stickstoffmonoxid nicht mehr zu Stickstoffdioxid weiterreagieren. Stickstoffmonoxid bildet mit Eisen(II)-Ionen einen braunen Komplex, in welchem Stickstoffmonoxid als Nitrosyl-Kation vorliegt (Holleman, S. 694). Das Eisenzentral-Ion trägt daher die Ladung +1 (Gerstner, S. 66):



Nach der Zugabe von Lunges Reagenz II verfärbt sie die Lösung im Boden des U-Rohres rot.

Sulfanilsäure reagiert mit Nitrit in saurem Milieu zu einem Diazonium-Ion, welches mit α -Naphthylamin zu einem roten Azofarbstoff koppelt (Jander, S. 106), (Gerstner, S. 67 f).



Versuch 9: Farbiger Rauch

Geräte:

Spatel, Waage, Pulverflasche aus PE (100 mL), Trichter (Durchmesser = 5 cm), Mörser, Pistill, Glasstab (Durchmesser = 0,8 cm), Papierstreifen (12 x 3 cm), Klebestreifen (z. B. Tesafilm), Reagenzglasklammer, Stativmaterial, Schere, Zündschnur

Chemikalien:

Indigo

R-Sätze: 36/37/38 Reizt die Augen, Atmungsorgane und die Haut.

S-Sätze: 26-36 Bei Berührung mit den Augen sofort mit viel Wasser abspülen und Arzt konsultieren. Bei der Arbeit geeignete Schutzkleidung tragen.

Lactose-Monohydrat ($C_{12}H_{22}O_{11} \cdot H_2O$)

Kaliumchlorat ($KClO_3$)

Symbole: O, Xn Brandfördernd, Gesundheitsschädlich

R-Sätze: 9-20/22 Explosionsgefahr bei Mischung mit brennbaren Stoffen. Gesundheitsschädlich beim Einatmen und Verschlucken.

S-Sätze: 2-13-16-27 Darf nicht in die Hände von Kindern gelangen. Von Nahrungsmitteln, Getränken und Futtermitteln fernhalten. Von Zündquellen fernhalten – Nicht rauchen. Beschmutzte, getränkte Kleidung sofort ausziehen.

Natriumhydrogencarbonat ($NaHCO_3$)

Durchführung:

Direkt in eine Pulverflasche wiegt man die in Tabelle 5 genannten Substanzen ein, welche vorher in einem rückstandsfreien Mörser separat gepulvert wurden.

Substanz	Masse
Indigo	0,5 g
Lactose-Monohydrat	0,35 g
Kaliumchlorat	0,3 g
Natriumhydrogencarbonat	0,05 g

Durch vorsichtiges Drehen der Pulverflasche werden die Chemikalien homogenisiert und anschließend mit Hilfe eines Trichters in eine vorbereitete Papierhülse geschüttet. Auf den Einsatz eines Spatels ist zu verzichten, da Mischungen von organischen Substanzen mit Kaliumchlorat auf Druck explosiv reagieren können.

Die 6 cm lange Papierhülse wird hergestellt, indem man das Papierstück feste um einen Glasstab wickelt, welchen man anschließend zu Hälfte aus dem Papier herauszieht. Das Papier wird mit Klebestreifen am Glasstab befestigt.

Nach der Befüllung wird überstehendes Papier abgeschnitten. Die Entzündung in einem gut ziehenden Abzug erfolgt mit einer Zündschnur, welche man etwa 1 cm tief in die Reaktionsmischung steckt. Unter Umständen ist es wirkungsvoll, den Abzug erst nach kurzer Reaktionsdauer anzuschalten.

Beobachtung:

Nach der Entzündung ist eine starke Rauchentwicklung zu beobachten. Die Farbe des Rauches schwankt zwischen blau und grau.

Versuch 10: Silberspiegel einer Knallerbse

Geräte:

Reagenzglas, Bunsenbrenner, Reagenzglasklammer, Stopfen, Spatel, Tiegelzange, Porzellanschale

Chemikalien:

Knallerbsen (z. B. Knallteufel, Fa. Weco)

Aktivkohle, gepulvert

Glaswolle

Durchführung:

Die Papierummantelungen von drei Knallerbsen werden geöffnet. Den Inhalt lässt man in eine Porzellanschale gleiten. Aus dieser wird er sehr vorsichtig in ein schräg gehaltenes Reagenzglas überführt. Das Reagenzglas wird mit etwas Glaswolle verschlossen und über der Sparflamme eines Bunsenbrenners erwärmt. Es erfolgt eine leichte Explosion. Die Glaswolle und die geschwärzten Steinchen werden entfernt und etwas Aktivkohle wird zur Kontrastierung in das Reagenzglas gegeben.

Beobachtung:

An der Wand des Reagenzglases hat sich an manchen Stellen ein kleiner Silberspiegel gebildet.

Versuch 11: Quantitative Bestimmung von Silberfulminat in Knallerbsen

Geräte:

Porzellanschale, 5 Einwegspritzen (10 mL), 3 Bechergläser (50 mL), Weithals-Erlenmeyerkolben (250 mL), Bürette (10 mL), Magnetrührer, Rührfisch, Stativmaterial.

Chemikalien und Lösungen:

Knallerbsen (z. B. Knallteufel, Fa. Weco)

Salpetersäure, 65 %ig. ($\text{HNO}_3_{(\text{aq})}$)

Symbole: C Ätzend

R-Sätze: 35 Verursacht schwere Verätzungen.

S-Sätze: 23-26-36/37/39-45 Dampf nicht einatmen. Bei Berührung mit den Augen sofort gründlich mit Wasser abspülen und Arzt konsultieren. Bei der Arbeit geeignete Schutzkleidung, Schutzhandschuhe und Schutzbrille/Gesichtsschutz tragen. Bei Unfall oder Unwohlsein sofort Arzt hinzuziehen (wenn möglich dieses Etikett vorzeigen).

Ammoniumthiocyanat-Lösung, $c = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ($\text{NH}_4\text{SCN}_{(\text{aq})}$)

0,76 g Ammoniumthiocyanat werden im Kolben mit entionisiertem Wasser zu 1 L gelöst.

Ammoniumthiocyanat (NH_4SCN)

Xn Gesundheitsschädlich

R-Sätze: 20/21/22-32 Gesundheitsschädlich beim Einatmen, Verschlucken und Berührung mit der Haut. Entwickelt bei Berührung mit Säure sehr giftige Gase.

S-Sätze: 13 Von Nahrungsmitteln, Getränken und Futtermitteln fernhalten.

Ammoniumeisen(III)-sulfat-Lösung, kalt gesättigt ($\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2_{(\text{aq})}$)

In Wasser wird eine kalt gesättigte Lösung von Ammoniumeisen(III)-sulfat-Dodecahydrat angesetzt und solange tropfenweise mit konzentrierter Salpetersäure versetzt, bis sich die entstehende Braunfärbung wieder auflöst.

Silbernitrat (AgNO_3)

Symbole: C Ätzend

R-Sätze: 34 Verursacht Verätzungen.

S-Sätze: 1/2-26-45 Unter Verschluss und für Kinder unzugänglich aufbewahren. Bei Berührung mit den Augen gründlich mit Wasser abspülen und Arzt konsultieren. Bei Unfall oder Unwohlsein sofort Arzt zuziehen (wenn möglich, das Etikett vorzeigen).

Glaswolle

Durchführung:

Etwas Glaswolle wird in eine 10-mL-Einwegspritze gegeben und mit dem Spritzenkolben so verdichtet, dass ein dichtes Gewebe von etwa 3 mm Dicke vor der Spritzenöffnung liegt. Auf diese Art werden fünf Spritzen vorbereitet.

Von zehn Knallerbsen wird vorsichtig die Papierummantelung entfernt und der Inhalt in einer Porzellanschale aufgefangen. Aus dieser wird langsam eine der vorbereiteten Spritzen mit dem gesamten Inhalt befüllt, anschließend drückt man den Kolben bis auf die Füllung herab. Der Inhalt wird gezündet, indem man die Spritze auf die Tischkante schlägt. Dieser Vorgang wird wiederholt, bis insgesamt fünfzig Knallerbsen gezündet wurden.

In zwei der 50-mL-Bechergläser gibt man je 10 mL konzentrierte Salpetersäure, in ein weiteres entionisiertes Wasser. Mit den gezündeten Spritzen zieht man jetzt die konzentrierte Salpetersäure aus einem der Bechergläser ein und entleert die Spritze wieder in selbiges. Anschließend wird die Salpetersäure des zweiten Becherglases eingesogen und wieder entleert. Mit entionisiertem Wasser wird der Inhalt der Spritze noch mehrfach durchspült und das aufgesogene Wasser jeweils in den Erlenmeyerkolben gegeben. Hat man diesen Vorgang mit allen Spritzen wiederholt, so wird die Salpetersäure ebenfalls in den Erlenmeyerkolben gegeben.

Nach dieser Vorbereitung wird die Lösung mit 2 mL gesättigte Ammoniummeisen(III)-sulfat-Lösung als Indikator versetzt.

Nachdem die Wand des Erlenmeyerkolbens mit etwas Wasser abgespült wurde, titriert man mit Ammoniumthiocyanat-Lösung ($c = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$) bis eine bleibende leichte Rotfärbung durch Triäqua-trithiocyanato-ferrat(III) auftritt.

Der Titer t der Ammoniumthiocyanat-Lösung sollte vorher mit einer Probe von ca. 25 mg Silbernitrat bestimmt werden.

Beobachtung:

Durch den Indikator wird die Lösung nur leicht rötlich gefärbt.

Der Masse m an Silberfulminat pro Knallerbse entspricht die Konzentration c der Ammoniumthiocyanat-Lösung, multipliziert mit dem Verbrauch V selbiger, multipliziert mit Titer t und der Molmasse M von Silberfulminat, dividiert durch die Anzahl x der Knallerbsen. Mit $c = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$, $M = 149,89 \text{ g mol}^{-1}$ und $x = 50$ ergibt sich:

$$m_{(\text{Knallerbse})} = \frac{c \cdot V \cdot t \cdot M}{x} = \frac{0,1 \text{ mol L}^{-1} \cdot 149,89 \text{ g mol}^{-1} \cdot V \cdot t}{50} = 0,30 \text{ mg mL}^{-1} \cdot V \cdot t$$

Bei der Titration wird man feststellen, dass die erlaubte Höchstmenge von 2,5 mg pro Knallerbse nicht erreicht wird.

Literatur und Firmen

- Akhavan, Jacqueline: The Chemistry of Explosives. The Royal Society of Chemistry, Cambridge; 1998
- Atkins, P.W.: Physical Chemistry. 3rd Ed. Oxford University Press, Oxford; 1986
- Conkling, John A.: Chemistry of Pyrotechnics. Basic Principles and Theory. Marcel Dekker, New York, Basel; 1985
- Ellern, Herbert: Military and Civilian Pyrotechnics. Chemical Publishing Company Inc., New York; 1968
- Falbe, Jürgen; Regitz, Manfred: CD Römpp. 9., erweiterte und überarbeitete Auflage des Römpp Chemie Lexikons auf CD-ROM. Version 1.0. Thieme-Verlag, Stuttgart, New York; 1995
- Försterling, Horst-Dieter; Kuhn Hans: Praxis der Physikalischen Chemie: Grundlagen, Methoden, Experimente. 2., neubearb. Aufl.. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, Deerfield Beach, Basel; 1985
- Gerstner, Ernst: Versuche zur Chemie der Nichtmetalle auf der Basis von E. Fluck/C. Mahr, Anorganisches Grundpraktikum, Weinheim (1985). Die Reaktionsgleichungen, Lösungen und Kommentare zu den im folgenden aufgeführten Versuchen wurden bearbeitet von E. Gerstner. Marburg; 1987
- Gmelin, Leopold (Begr.): Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie. Achte völlig neu bearbeitete Auflage. Barium. System-Nummer 30. Verlag Chemie, Weinheim; 1932
- Gmelin, Leopold (Begr.): Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie. Achte völlig neu bearbeitete Auflage. Barium. Ergänzungsband. System-Nummer 30. Verlag Chemie, Weinheim; 1960
- Gmelin, Leopold (Begr.): Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie. Achte völlig neu bearbeitete Auflage. Silber. Teil B3. System-Nummer 61. Verlag Chemie, Weinheim; 1973
- Haupt, Peter: Chemikalienmodelle für den Anfangsunterricht. Oldenburger Vordrucke 410. Didaktisches Zentrum. ISSN 0932-7584. Oldenburg; 2002
- Holleman, Arnold Frederik: Lehrbuch der Anorganischen Chemie. Holleman-Wiberg. Begr. von A. F. Holleman. Fortgef. von Egon Wiberg. 101., verb. und stark erw. Aufl. von Nils Wiberg. Walter de Gruyter & Co, Berlin, New York; 1995
- Jander, Gerhart (Begr.): Einführung in das anorganisch-chemische Praktikum: (einschließlich der quantitativen Analyse), mit 61 Tabellen und 99 Abbildun-

- gen. 14., neu bearb. Aufl. von Joachim Strähle und Eberhard Schweda. Hirzel, Stuttgart; 1995
- Klatt, Markus: Feuerwerk Homepage. <http://www.feuerwerk.net> zuletzt besucht am: 30.05.2002
- Krone, Uwe; Ronald, Lancaster: Pyrotechnics. In: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Sixth Edition, 2001 Electronic Release. Wiley-VCH Verlag, Weinheim; 2001
- Lancaster, Reverend Ronald: Fireworks. Principles and Practice. Contributions from T. Shimizu, R. E. A. Butler, R. G. Hall. 2nd Edition. Chemical Publishing Co., Inc., New York; 1992
- Lehmann, Bernd: Feuerwerk - eine Einführung. Bernd Lehmann, Mannheim; 1985
- Lehrunterlage: Atemgifte (Berufsfeuerwehr Wiesbaden). <http://www.feuerwehr-wiesbaden.de/18/12u18aus.html> zuletzt besucht am 22.07.2002
- Lotz, Arthur: Das Feuerwerk. Seine Geschichte und Bibliographie. Beiträge zur Kunst- und Kulturgeschichte der Feste und des Theaterwesens in sieben Jahrhunderten. Verlag Karl. W. Hiersemann, Leipzig; 1940
- Menke, Klaus: Die Chemie der Feuerwerkskörper. In: Chemie in unserer Zeit **12** (1978) 1. Seiten 12 - 22.
- Obendrauf, Viktor: Von Knallteufeln und Knatterfontänen. Experimente mit pyrotechnischem Spielzeug (Teil I). <http://schulen.eduhi.at/chemie/pyro.html> zuletzt besucht am 24.11.2001
- Shimizu, Takeo: Feuerwerk vom physikalischen Standpunkt aus. Hover Verlag, Hamburg; 1976
- Shimizu, Takeo: Fireworks. The Art, Science and Technique. Second Edition. Pyrotechnica Publications, Austin, Texas; 1981
- Sievernich, Gereon (Hrsg.): Das Buch der Feuerwerkskunst. Farbenfeuer am Himmel Asiens und Europas. Greno Verlagsgesellschaft, Nördlingen; 1987
- Singh, Kartar; Palkar, G. D.: Solid-phase Reaction in Silver Fulminate. In: Journal of the Chemical Society. The Chemical Society, London. (1965) Part I, pp. 1 - 1564.
- WECO Pyrotechnische Fabrik GmbH, Postfach 1362, D-53776 Eitorf/Sieg