

Chemie der Wunderkerze – ein Thema nicht nur in der Weihnachtszeit¹⁾

Christina Martin und Tönjes de Vries

DAS VERSTÄNDNIS von Redox-Reaktionen gehört zu den wesentlichen Inhalten des Chemieunterrichts. Dabei wird in der Regel zunächst die Reaktion von Metallen mit verschiedenen Metalloxiden betrachtet, um daraus als strukturierendes Prinzip die Redox-Reihe der Metalle zu entwickeln. Im weiteren Verlauf werden dann auch Nichtmetalle bzw. Nichtmetalloxide wie z.B. Wasser oder Kohlenstoffdioxid in diese Reihe integriert.

Im folgenden Beitrag möchten wir eine Unterrichtskonzeption vorstellen, in der Wunderkerzen als motivierender Ausgangspunkt für die vertiefende Betrachtung von Redox-Reaktionen dienen. Es wird gezeigt, dass Wunderkerzen, vielfach entgegen den Erwartungen der Schüler, auch in sauerstoffreicher Atmosphäre brennen. Man kann aus ihnen sogar eine „Fackel“ bauen, die unter Wasser weiter brennt. Darüber hinaus lassen sich beim herkömmlichen Abbrennen von Wunderkerzen an der Luft im Schülerexperiment zahlreiche Reaktionsprodukte nachweisen, u.a. auch emittierte nitrose Gase. In diesem Zusammenhang wird über potenzielle Gesundheitsgefahren aufgeklärt und auch experimentell gezeigt, dass das Abbrennen von Wunderkerzen auf Kuchen nicht unbedingt ein „Leckerbissen“ ist. In einigen Klassen der Oberstufe ist diese Konzeption bereits praktisch erprobt worden, so dass Schüleräußerungen in diesem Beitrag aufgegriffen werden.

Stichworte: Wunderkerzen · Redox-Reaktionen · Pyrotechnik

1. Einstieg in die Unterrichtsreihe

Zu Beginn der Unterrichtsreihe wurden die Schüler mit Wunderkerzen (z.B. *Diamant*[®]-Wunderkerzen der Firma CO-MET, 10 Stück kosten 0,29 Euro) und deren Verpackungsaufschrift konfrontiert. Neben einer allgemeinen Anleitung, wie Wunderkerzen zu entzünden sind, findet man Hinweise, dass der Rauch beim Einatmen gesundheitsschädlich ist und dass man die Wunderkerzen nur im Freien abbrennen sollte. Bereits diese wenigen Materialien bzw. Impulse gaben Anlass für zahlreiche interessante Schülerfragen, die dann als Leitfaden für den weiteren Unterricht dienten:

- Woraus bestehen die Wunderkerzen?
- Welche Stoffe verbrennen eigentlich?
- Was sind das für Funken, die von der Wunderkerze abfliegen?
- Was ist das für eine schwarze Kappe vorne auf der Wunderkerze?
- Welche Gase entstehen bzw. sind die Gase giftig?
- Warum ist der Rauch gesundheitsschädlich?
- Sind Wunderkerzen giftig?

2. Die Zusammensetzung von Wunderkerzen

Die Schüler schlugen vor, sich als erstes die chemische Zusammensetzung anzuschauen. Prinzipiell gibt es zwei verschiedene Möglichkeiten der Herangehensweise: Eine Möglichkeit ist, induktiv vorzugehen und die Wunderkerze auf verschiedene Inhaltsstoffe zu testen. Dies kann z.B. gruppenteilig oder in Stationsarbeit geschehen [1].

Die zweite Möglichkeit ist, die Zusammensetzung über eine Literaturrecherche zu ermitteln. Da bei der ersten Variante vergleichsweise triviale Stofftrennungs- und Nachweisverfahren zum Einsatz kommen, bietet sich die zweite Alternative insbesondere bei Schülern der Sekundarstufe II an: „Wunderkerzen bestehen aus etwa 20 cm langen Drähten, die mit einer nach dem Entzünden funkensprühend abbrennenden Masse beschichtet sind. In der Regel enthält diese Masse 55 Teile Bariumnitrat, 5 Teile Aluminium- und 25 Teile Eisen-Pulver sowie 15 Teile Dextrin als Bindemittel.“ [2]

3. Welche chemischen Reaktionen laufen ab?

Nachdem die Zusammensetzung geklärt war, wurde der Frage nachgegangen, welche Stoffe miteinander reagieren. Die Schüler waren sich weitgehend darin einig, dass die Metalle unter Energieabgabe oxidiert würden. Uneinig zeigten sie sich jedoch über den Weg, wie dies geschehen sollte. Zwei Hypothesen wurden von den Schülern genannt:

a) Die Metalle reagieren mit dem Sauerstoff der Luft.

Diese Vermutung ist durchaus nachvollziehbar: Aus dem Anfangsunterricht wissen die Schüler, dass bestimmte Metalle bei der Verbrennung exotherm mit dem Sauerstoff aus der Luft reagieren (z.B. die Reaktion von Eisenwolle mit Sauerstoff).

b) Die Metalle reagieren mit dem in der Wunderkerze enthaltenem Bariumnitrat.

Diese Vermutung wurde damit begründet, dass das Nitrat eine sauerstoffreiche Verbindung sei. Das Bariumnitrat könnte reduziert und im Gegenzug die Metalle oxidiert werden. Zur Überprüfung ihrer Hypothesen schlugen die Schüler Folgendes vor: Wenn *Hypothese a)* richtig wäre, dann dürfte die Wunderkerze in sauerstoffreicher Atmosphäre nicht abbrennen. Man müsste daher untersuchen, ob die Wunderkerze in einem Inertgas wie z.B. Stickstoff oder einem Edelgas brennt.

¹⁾ Experimentalvortrag auf der Jahrestagung der Fachgruppe Chemieunterricht am 09.10.03 in München

Christina Martin, Jahrgang 1977, studiert seit 1998 die Fächer Biologie und Chemie für das Lehramt an Gymnasien und absolviert zurzeit ihre Prüfungen zum 1. Staatsexamen.

Tönjes de Vries, Jahrgang 1970, ist Wissenschaftlicher Mitarbeiter im Arbeitskreis von Prof. Dr. Walter Jansen an der Universität Oldenburg. 1990 nahm er das Studium Diplom Biologie auf, wechselte nach dem Vordiplom zu dem Studium der Biologie und Chemie für das Lehramt an Gymnasien und schloss es 1998 mit dem ersten Staatsexamen ab. Von 1998 bis 2000 absolvierte er das Referendariat am Studienseminar in Leer. 2002 erwarb er die Fakultät im Fach Sport für das Lehramt an Realschulen. Seit 2001 ist er mit den Arbeiten an seiner Dissertation beschäftigt.

Anschrift:

Christina Martin und Tönjes de Vries, Universität Oldenburg, Fakultät V, Institut für Chemie, Didaktik der Chemie, Postfach 2503, 26111 Oldenburg

E-Mail: toenjes.de.vries@uni-oldenburg.de

Andererseits - wenn *Hypothese b)* richtig ist, dann sollte die Wunderkerze in sauerstofffreier Atmosphäre weiterbrennen. Es ergab sich somit für beide Hypothesen der gleiche Versuchsaufbau. Von den Schülern wurde zunächst das folgende Experiment entwickelt:

Versuch 1a: Verbrennen einer Wunderkerze in Stickstoff

Materialien: Zange, Rosendraht, Streichholz, Wunderkerze, Standzylinder ($h = > 30 \text{ cm}$, $\text{Ø} > 10 \text{ cm}$), Deckel aus Pappe (z.B. Bierdeckel)

Durchführung: Ein Standzylinder wird mit Stickstoff gefüllt und mit einer Abdeckung, z.B. einem Bierdeckel versehen. In einen zweiten Bierdeckel wird in der Mitte ein kleines Loch gebohrt, ein Teilstück eines Rosendrahtes hindurch gesteckt und mit einem Streichholz befestigt.

Das freie Ende des Drahtes wird zu einer Schlaufe gebogen. In diese Schlaufe wird das freie Drahtende der Wunderkerze eingehängt und umgebogen. Die so am Rosendraht befestigte Wunderkerze wird entzündet, die Abdeckung vom Standzylinder angehoben und die brennende Wunderkerze in den stickstoffgefüllten Standzylinder eingeführt. Die Länge der Drähte sollte so bemessen sein, dass die Wunderkerze etwa in der Mitte des Standzylinders hängt.

Beobachtungen: Den Schülern bot sich ein überraschendes Bild (Abb. 1): Die Wunderkerze brennt auch in Stickstoff ab, wenngleich nicht so heftig wie an der Luft. Es bildet sich ein graubrauner Rauch. Der charakteristische Funkenflug, der sonst an der Luft zu beobachten ist, ist deutlich abgeschwächt.

Dieser Versuchsaufbau ist zur einfachen Überprüfung der Hypothesen gut geeignet und kann in analoger Weise auch mit Kohlenstoffdioxid durchgeführt werden. Dennoch monierten die Schüler mit Recht, dass beim Hineinhängen der brennenden Wunderkerze Sauerstoff aus der Luft mit in den Standzylinder hinein gelangen könnte. Sie forderten, diese Fehlerquelle zu eliminieren. Ihre Überlegungen mündeten darin, den Standzylinder permanent mit Stickstoff zu spülen und eine sich darin befindliche Wunderkerze von außen elektrisch zu zünden.

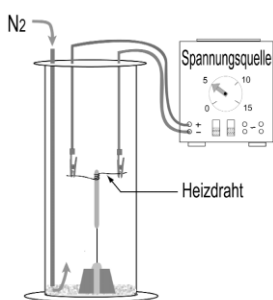


Abb. 2: Versuchsaufbau zu Vers. 1b

Versuch 1b: Verbrennen einer Wunderkerze im Stickstoffstrom

Geräte: Standzylinder ($h = > 30 \text{ cm}$, $\text{Ø} > 10 \text{ cm}$), Glasrohr ($l = \text{ca. } 35 \text{ cm}$, $\text{Ø } 0,5 \text{ cm}$), durchbohrter Stopfen, ein rundes Stück Pappe (z.B. ein Bierdeckel), Knetgummi, Spannungsquelle, Kabel, Krokodilklemmen, ca. 15 cm Heizdraht (z.B. Isa-Chrom 60 blank, $\text{Ø } 0,355 \text{ mm}$, 11,2 R/m)

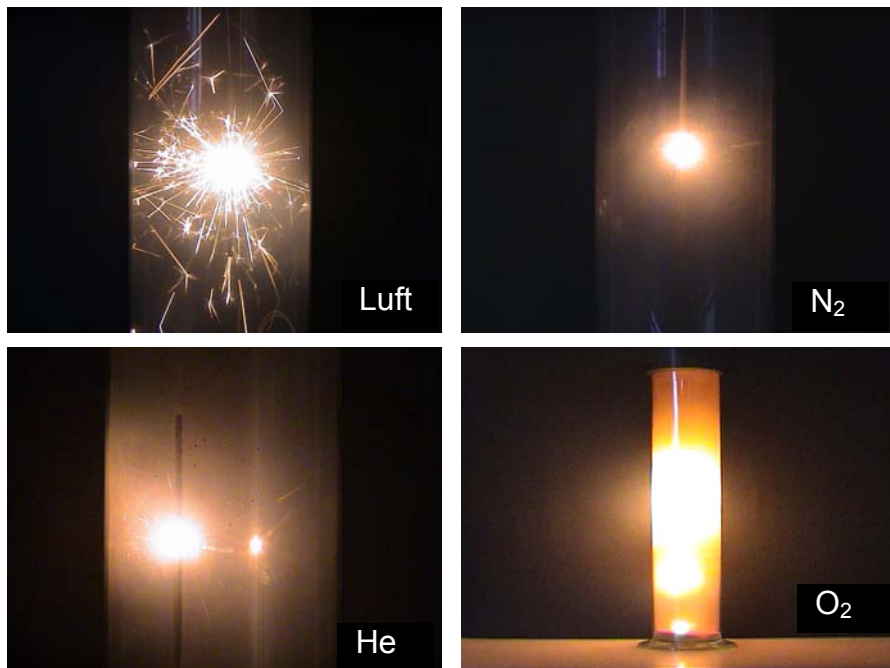


Abb. 1: Brennende Wunderkerzen in Luft, Stickstoff, Helium und Sauerstoff

Durchführung: Der Versuch wird nach Abb. 2 aufgebaut. Die Spannung wird nun **rasch** erhöht, bis der Heizdraht hell glüht und sich die Wunderkerze entzündet. Zu langsames Erhitzen kann zu einem Sintern des Wunderkerzenmaterials führen, so dass es nicht mehr zündet.

Beobachtung: vgl. Vers. 1a

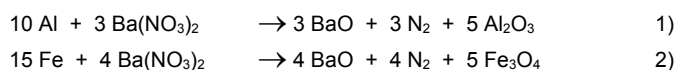
Versuch 2: Verbrennen einer Wunderkerze in Helium

Falls die Schüler Helium als Inertgas vorschlugen, so sind Versuchsaufbau und -durchführung noch einfacher. Da Helium leichter ist als Luft muss man einen Standzylinder umdrehen, wenn man ihn mit dem Gas befüllt. Eine Wunderkerze wird in einen durchbohrten, mit Knetgummi gefüllten Gummistopfen gesteckt und auf den Tisch gestellt. Sie wird entzündet und der gasgefüllte Standzylinder über die Wunderkerze gestülpt. Auch hier sind die Beobachtungen ähnlich denen aus Vers. 1b, vgl. Abb. 1). Es bietet sich an, diesen Versuch zu wiederholen und während des Abbrennens den Standzylinder einige Male etwas anzuheben und wieder abzusenken. Dadurch lässt sich sehr schön das unterschiedliche Abbrennverhalten der Wunderkerze in Helium und in Luft studieren.

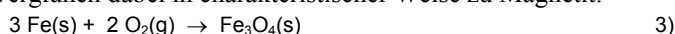
Welche Schlussfolgerungen lassen sich aus diesen Experimenten ziehen?

Die Metalle der Wunderkerze reagieren direkt mit dem Bariumnitrat: Dabei wird das Aluminium und auch ein Teil des Eisens¹⁾ oxidiert und der Stickstoff des Nitrats reduziert, also eine typische Redox-Reaktion. Die entsprechenden Reaktionsgleichungen werden erarbeitet bzw. vorgegeben.

¹⁾ Die Aussage, dass auch ein Teil des Eisens bei der Verbrennung am Draht oxidiert wird, lässt sich experimentell bestätigen, indem man nach dem Abbrennen einer Wunderkerze etwas von den Verbrennungsrückständen vom Draht abnimmt, pulverisiert und anschl. einen Nachweis auf Eisen-Ionen führt.



Der Vergleich mit Luft zeigt aber, dass der typische Funkenflug in sauerstofffreier Atmosphäre nahezu ausbleibt. Folglich spielt auch der Sauerstoff der Luft eine Rolle. Der Funkenflug wird durch glühende Eisenpartikel verursacht, die bei der Verbrennung nach außen katapultiert werden [3]. Diese noch heißen Eisenpartikel reagieren dann mit Luftsauerstoff und verglühen dabei in charakteristischer Weise zu Magnetit:



Aus fachlicher Sicht ist es interessant, welche vielfältigen Faktoren diese Verbrennungsreaktion beeinflussen. So ist beispielsweise eine ausreichende Gasproduktion notwendig, damit die Eisenpartikel aus der Verbrennungszone herausgeschleudert werden. Diese Gase liefern u.a. die Reaktionen 1) und 2) sowie die Verbrennung des organischen Bindemittels [4]. Weiter müssen die Eisenpartikel groß genug sein, damit sie von der Verbrennungszone weggeschleudert werden und nicht schon an der Verbrennungszone reagieren. Auch darf das Oxidationsmittel (in diesem Falle das Metallnitrat) nicht zu reaktiv sein, da sonst das Eisen ebenfalls bereits am Draht reagieren würde [4, S. 148].

Der Metalldraht, an dem die Verbrennungsstoffe anhaften, besteht i.d.R. aus Eisen. Er dient nicht nur als Trägermaterial, sondern auch als Wärmeleiter: Der Draht speichert die freigesetzte Wärme, leitet sie in die benachbarten Bereiche weiter und sorgt dafür, dass auch diese sich entzünden [4, S. 117].

Betrachtet man ein Foto einer abbrennenden Wunderkerze an der Luft, so erkennt man, dass die Funken nicht nur radial-symmetrisch von der Verbrennungszone abfliegen, sondern dass viele sich darüber hinaus nach wenigen Zentimetern Flug nochmals sternförmig verzweigen (vgl. Abb. 3). Die notwendige Voraussetzung für dieses Phänomen ist ein Kohlenstoffgehalt des Eisens von etwa 1% [4, S.69]. Nach Shimizu sollen kohlenstoffreiche Phasen in diesen noch glühenden und z.T. geschmolzenen Eisenpartikeln explodieren und die „Sterne“ hervorrufen. Ähnliche sternförmige Verzweigungen lassen sich auch beim Schleifen von Metallen beobachten. Der kundige Metallfacharbeiter kann anhand der Farbe und Form der Funken beim Anschleifen des Werkstoffes auf die ungefähre Stahlsorte bzw. auf den ungefähren Kohlenstoffgehalt des Stahles schließen (sog. „Funkenprobe“) [5, S. 151]. Die genauen Ursachen und Mechanismen der sternförmigen Explosionen sind noch nicht völlig geklärt [3, S. 75].

Darüber hinaus sollen nach Angaben der Herstellerfirma Weco Wunderkerzen in geringen Mengen Holzkohlenstaub, Calciumcarbonat und Borax (alle <1%) enthalten. Zudem ist Eisen an seiner Oberfläche mit einer Schutzschicht überzogen, da es sonst in Verbindung mit Luftfeuchtigkeit und Sauerstoff sehr leicht korrodieren würde [6].

Vor dem Hintergrund der formulierten Reaktionsgleichungen spekulierten einige Schüler, dass die Verbrennung in reinem Sauerstoff noch viel besser ablaufen müsste. Auch diese Hypothese ließ sich leicht überprüfen:



Abb. 3: Typischer Funkenflug einer Wunderkerze

Versuch 3: Verbrennen einer Wunderkerze in Sauerstoff

In einen Standzylinder wird etwas Sand gegeben, um den Glasboden vor evt. herabtropfenden heißen Bestandteilen zu schützen. Der Standzylinder wird wie in Vers. 1a mit Sauerstoff gefüllt und eine brennende Wunderkerze hineingehängt.

Die Wunderkerze verbrennt mit gleißendem Licht (vgl. Abb. 1). Häufig ist die Reaktion sogar derart heftig, dass der gesamte Eisendraht verglüht und leuchtend in den Sand heruntertropft.

Was ist das für eine schwarze „Kappe“ vorne an den Wunderkerzen?

Bei den Experimenten mit den Wunderkerzen glaubten die Schüler bemerkt zu haben, dass sich der schwarze Bereich vorne immer als erstes entzündet und dass sich von dort aus der Brennvorgang fortsetzt. Tatsächlich besteht der schwarze Stoff aus einer Art Paste aus Schwarzpulver [7]. Ohne diese Paste lässt sich eine Wunderkerze oft nur mit großer Mühe entzünden. Aus chemischer Sicht ist es von Interesse zu erfahren, ob Schwarzpulver tatsächlich eine niedrigere Zündtemperatur als die Wunderkerze hat. Mit folgendem Versuchsaufbau lässt sich diese Frage untersuchen.

Versuch 4: Untersuchung der Zündtemperatur

Geräte und Chemikalien: Aluminiumblock (14x7x3 mm; Tiefe der Löcher: 13 mm, Ø 5 mm), Dreifuß, 2 Gasbrenner, Digital Multimeter mit Thermofühler (z.B. M-830T, ca. 8 €), Spatel, Schwarzpulver (z.B. aus einem Silvesterböller), Stoffprobe der Wunderkerze (möglichst nicht pulversiert und ohne die „schwarze Kappe“ !)

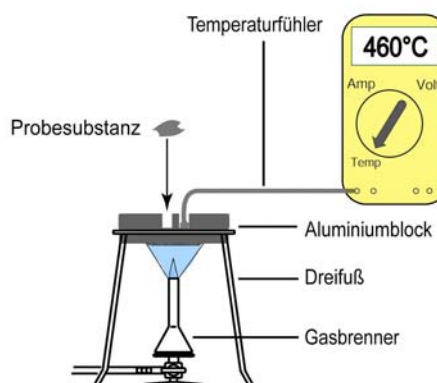


Abb. 4: Versuchsaufbau zur Ermittlung der Zündtemperatur

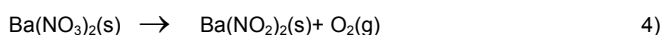
Durchführung: Der Versuch wird nach Abb. 4 aufgebaut. Der Aluminiumblock wird auf 480°C erhitzt und dann eine erbsengroße Stoffprobe der Wunderkerze mit dem Spatellöffel in eines der vorgebohrten Löcher gegeben. Nachdem sich die Stoffprobe entzündet hat, werden die Verbrennungsrückstände mit Druckluft weggeblasen. Der Versuch wird in der gleichen Art und Weise wiederholt, aber nun bei einer um 5-10°C niedrigeren Temperatur. Diejenige Temperatur bei der sich die Stoffprobe gerade noch entzündet, wird näherungsweise als Zündtemperatur betrachtet.

Beobachtung und Auswertung: Die Stoffprobe der Wunderkerze entzündet sich bei ca. 460°C, das Schwarzpulver bei ca. 270°C. Das zeigt, dass das Schwarzpulver tatsächlich als Zündhilfe dient.

Hinweise:

- Da Schülerexperimente mit Schwarzpulver nach den Empfehlungen der Kultusministerkonferenz vom 28.03.2003 untersagt sind, darf deren Zündtemperatur nur im Lehrer-Demonstrationsexperiment ermittelt werden [8].
- Wenn man das Wunderkerzenpulver kontinuierlich hoch heizt, sintert die Masse und ein Entzünden ist selten zu beobachten. Deshalb muss man sich bei der Ermittlung der Zündtemperatur „von oben“ langsam herantasten. Damit dieses Experiment nicht zu viel Zeit in Anspruch nimmt, bietet es sich an, den Schülern einen Temperaturintervall vorzugeben in dem die Zündtemperatur erwartet wird (z.B. im Bereich von 440-480°C). Auf die gleiche Weise sollte man mit Schwarzpulver verfahren (250-290°C).

Die Ermittlung der Zündtemperatur ist aber auch aus einem weiteren Grund interessant. In einigen fachdidaktischen Publikationen wird die Verbrennung der Wunderkerze als eine Zweistufen-Reaktion beschrieben [9, 10, 11]. Danach soll sich in der 1. Stufe das Bariumnitrat zersetzen nach:



Der so emittierte Sauerstoff soll dann in einer 2. Stufe mit Aluminium reagieren:



Eine schlechte Durchmischung des Wunderkerzenpulvers, verbunden mit der Anwesenheit von lokalen „Nestern“ aus Bariumnitrat, dürften eine solche Zweistufen-Reaktion begünstigen. Daher lässt sich eine solche Reaktionsfolge mit letzter Gewissheit nicht völlig ausschließen. Andererseits ist sie aber auch nicht sehr wahrscheinlich. Denn vergleicht man die Zersetzungstemperatur von Bariumnitrat von 592°C [vgl. 12]²⁾ mit der aus Vers. 4 ermittelten Zündtemperatur der Wunderkerze von 460°C, so stellt man eine deutliche Diskrepanz fest. Daraus folgt, dass die Wunderkerze bereits deutlich vor Erreichen der Zersetzungstemperatur zündet. Wir halten es daher für viel wahrscheinlicher, dass das Bariumnitrat nach 1) direkt mit dem Aluminium reagiert, also ohne den Umweg über die Freisetzung von molekularem Sauerstoff.

²⁾ Lazarini et. al. kommen bei ihren Untersuchungen zu niedrigeren Zersetzungstemperaturen von Bariumnitrat. Allerdings werden diese Werte nur erzielt, wenn die Gasatmosphäre über dem Bariumnitrat ständig ausgetauscht wird.

Für die direkte Reaktion spricht außerdem der experimentelle Befund, dass eine Wunderkerze auch bei starkem Unterdruck völlig abbrennt. Dazu wird eine Wunderkerze in einen Exsikkator gestellt, dieser mit einer Drehschieberölpumpe auf 50 mbar evakuiert und die Wunderkerze analog zu Vers. 1b elektrisch gezündet.

Welche Gase entstehen?

„Der Rauch sieht echt nicht so gesund aus!“, so drückte eine Schülerin bei Betrachtung der Standzylinder aus den Vers. 1a, 2 und 3 ihr Staunen aus. Diese spontane Äußerung aufgreifend, wurde das Augenmerk auf die möglicherweise entstehenden Gase gelenkt. Die Schüler vermuteten, dass in dem Rauch entweder ein braunes Gas enthalten sei oder dass der Rauch aus fein verteilten braunen Stäuben bestünde. Für genauere Aussagen müsste folglich der Rauch von evt. Feststoffpartikeln gereinigt werden. Im Zusammenhang von „Rauch reinigen“ dachten die Schüler schnell an Zigarettenfilter. Unter Vorgabe der Materialien wurde von den Schülern das nachfolgende Experiment erarbeitet:

Versuch 5: Reinigung von Rauchgasen

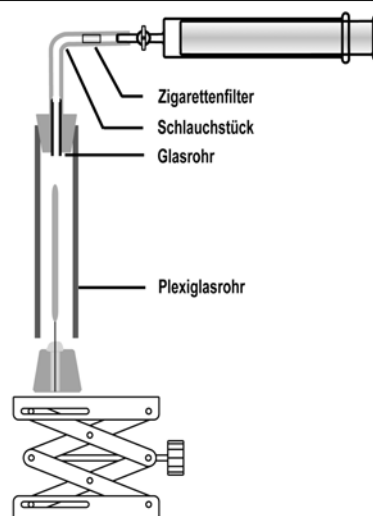


Abb. 5: Auffangen von Rauchgasen

Materialien:

Glasrohr (l = 200 mm, Ø = 35 mm) oder Plexiglasrohr, 2 durchbohrte Stopfen, Knetgummi, Stativmaterial, Wunderkerze, Laborlift, Zigarettenfilter, Schlauchstück (l = ca. 12 cm), Kolbenprober

Durchführung: Die Geräte werden nach Abb. 5 aufgebaut. Die im Gummistopfen befestigte Wunderkerze wird außerhalb des Rohres entzündet, in

das Rohr geführt und der Laborlift darunter geschoben. Während des Abbrennens wird langsam am Kolben des Kolbenprobers gezogen, so dass bei Erlöschen der Wunderkerze ca. 100 mL Gas eingesogen worden sind.

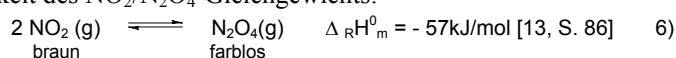
Beobachtung: Die der brennenden Wunderkerze zugewandte Filterseite überzieht sich mit einer schwarzen Staubschicht. Der Kolbenprober füllt sich mit einem klaren braunen Gas.

Da die Schüler nitrose Gase bereits im Rahmen des chemischen Gleichgewichts kennen gelernt hatten [13, S. 86], konnten sie dies leicht überprüfen, indem sie diesen Kolbenprober abkühlten:

Versuch 6: Temperaturabhängigkeit des Stickstoffdioxid-Stickstofftetraoxid-Gleichgewichts

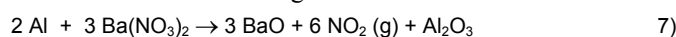
Zwei Kolbenprober mit gereinigtem „Abgas“ der Wunderkerze werden wie in Vers. 5 beschrieben hergestellt. Einer der Kolbenprober wird in eine Kühltruhe gelegt, der zweite wird bei Raumtemperatur aufbewahrt. Nach 15 min werden beide Proben optisch verglichen. Die charakteristische braune Färbung im gekühlten Kolbenprober ist deutlich schwächer geworden bzw. nahezu verschwunden. Sie kehrt nach der Erwärmung innerhalb kurzer Zeit wieder zurück. Der Versuch ist bei entsprechender Dichtigkeit der Kolbenprober wiederholbar.

Ursache der Farbverschiebung ist die Temperaturabhängigkeit des $\text{NO}_2/\text{N}_2\text{O}_4$ -Gleichgewichts:



Bei Temperaturniedrigung verschiebt sich das Gleichgewicht zugunsten der exothermen Reaktion, also zugunsten des farblosen Distickstofftetraoxids. Die Farbe des Gases liefert schon einen ersten Hinweis auf die Identität des Gases. Letzte Gewissheit gibt eine Überprüfung der gereinigten Gasprobe mit Hilfe von Träger-Röhrchen (Nitrose Gase – 100/a).

Es stellte sich die Frage der Herkunft der nitrosen Gase. Es ist naheliegend, als Quelle für das Stickstoffdioxid das Nitrat anzunehmen, da hier bereits eine „geknüpfte“ Stickstoff-Sauerstoff-Bindung vorliegt. Man kann davon ausgehen, dass ein Teil des Nitrat-Stickstoffs nicht vollständig bis zur Oxidationsstufe Null reduziert, sondern als Stickstoffdioxid freigesetzt wird. Daher ist auch mit folgender Reaktion zu rechnen:



Die gereinigte Gasprobe lässt sich leicht auf weitere Gase untersuchen. Ein den Schülern vertrautes Nachweis-Reagenz ist Kalkwasser bzw. Barytwasser.

Versuch 7: Nachweis von Kohlenstoffdioxid

Ein Kolbenprober mit gereinigtem „Abgas“ der Wunderkerze wird nach Vers. 5 hergestellt. Eine Gaswaschflasche mit Fritte wird zu einem Drittel mit Kalkwasser oder Barytwasser gefüllt. Anschließend wird die Gasprobe langsam eingeleitet. Die Reagenzlösung trübt sich nach kurzer Zeit. Als weiteres gasförmiges Reaktionsprodukt kann Kohlenstoffmonooxid in der Gasprobe nachgewiesen werden. Zur Identifizierung verwendet man wiederum Träger-Röhrchen (Kohlenstoffmonooxid – 0,3%/b). Die Quelle für die beiden Kohlenstoffverbindungen Kohlenstoffdioxid und Kohlenstoffmonooxid ist das organische Bindemittel Dextrin.

Auf den ersten Blick ist es erstaunlich, dass bei einer solchen Verbrennungsreaktion so viele verschiedenartige Verbindungen entstehen können. Aber genau das ist es auch, was bereits Fritz Seel bei seinen Untersuchungen zum Schwarzpulver festgestellt hat [14]. Allein beim Schwarzpulver, einem Gemisch aus Kaliumnitrat, Schwefel und Holzkohle geht Seel von mindestens 17 verschiedenen Teilreaktionen aus. In solchen Mehrkomponentensystemen können die auftretenden chemischen Reaktionen sehr komplex und vielfältig sein und gerade bei hohen Reaktionstemperaturen entstehen dann oft unerwartete Verbindungen, die z.T. weiterreagieren, z.T. aber auch freigesetzt werden.

4. Warum ist der Rauch gesundheitsschädlich?

Das Bundesgesundheitsamt hat in einer Pressemitteilung vor einigen Jahren davor gewarnt, mehrere Wunderkerzen in unzureichend belüfteten Räumen abzubrennen. Es schreibt: „Die freiwerdenden chemischen Verbrennungsprodukte können u.U. zu Augen-, Schleimhaut- und Atemwegsreizungen führen. Bei Personen mit stärkerer Empfindlichkeit, z.B. bei Asthmatikern oder Kleinkindern, können diese Verunreinigungen der Innenraumluft u.U. sogar zu erschwerter Atmung und sonstigen Befindlichkeitsstörungen führen.“ Damit wird auch deutlich, warum Wunderkerzen entsprechend den Verpackungshinweisen nur im Freien abgebrannt werden sollten. Zu den emittierten Gasmengen heißt es weiter: „Beim raschen Abbrennen von 10 Wunderkerzen hintereinander in einem 50 m^3 großen unbelüfteten Wohnraum können kurzfristig 5 ppm Stickstoffdioxid in der Raumluft entstehen. ... 5 ppm NO_2 ist der für gewerbliche Arbeitsplätze maximal zulässige MAK-Wert“ [15].

Vor diesem Hintergrund wird auch verständlich, warum viele Veranstalter von Musikkonzerten das Abbrennen von Wunderkerzen in ihren Konzerthallen verboten haben, denn zusätzlich zur Brandgefahr würde die sonst meist ohnehin „stickige Luft“ durch das Abbrennen von Wunderkerzen noch weiter verschlechtert werden.

Im Unterricht kann man je nach Altersstufe auf die Toxizität der verschiedenen Gase eingehen, indem die Schüler beispielsweise anhand eines Steckbriefes die unterschiedlichen Eigenschaften der Gase NO_x , CO und CO_2 herausarbeiten. Für jüngere Schüler lässt sich die Giftigkeit des beim Abbrennen entstehenden „Gas-Cocktails“ mit einem Modellexperiment veranschaulichen.

Versuch 8: Modellexperiment zur Toxizität der „Wunderkerzenabgase“

Materialien: 2 Bechergläser (400 mL), Haushaltsfolie, Gummibänder, eine frische Gartenkresse-Kultur (ca. $6 \times 12 \text{ cm}$, käuflich in Lebensmittelmärkten), Gasprobe aus Vers. 5

Durchführung: Die Gartenkresse wird vorsichtig zweigeteilt und jeweils eine Hälfte in ein Becherglas gegeben. Beide Bechergläser werden mit Haushaltsfolie abgedeckt und mit einem Gummiband versehen. Ein Becherglas dient als Vergleichsansatz. Vom anderen Becherglas wird die Abdeckung ein wenig angehoben und 100 mL der Abgasprobe eingespritzt. Das Becherglas wird wieder verschlossen. Beide Bechergläser werden auf eine lichte Fensterbank gestellt, wobei direkte Sonneneinstrahlung möglichst zu vermeiden ist.

Beobachtung und Auswertung: Bereits nach 2-3 Tagen zeigen sich deutliche Unterschiede. Die mit den Abgasen versetzte Kresskultur weist deutliche Braunfärbungen an den Blättern auf. Darüber hinaus ist die Gartenkresse im Wachstum zurückgeblieben (vgl. Abb. 6).

Allgemein können Pflanzen durch die Luftverunreinigung direkt über die oberirdischen Pflanzenteile sowie indirekt über die Wurzeln geschädigt werden. Die Wirkung von NO_2 auf oberirdische Pflanzenteile ähnelt nach Scholz denen des SO_2 [16]. Dieses bewirkt eine Spaltöffnungsstarre, wodurch die Regulation des Gaswechsels und der Transpiration ausfällt.



Abb. 6:
Modellexperiment zur Toxizität der „Wunderkerzenabgase“
linkes Becherglas: „Luft“, rechtes Becherglas: „Abgas“ der Wunderkerze

Rechtes Bild: Ergebnis nach 2 bis 3 Tagen

Einflüsse auf die Biomembranen der Zellen und somit auf den Stoffaustausch, auf die Feinstruktur der Zellorganellen und damit auf ihre Funktion sowie auf Enzymaktivitäten führen zu Funktionsstörungen des Stoffwechsels; die Assimilationsleistung ist eingeschränkt. Der Vers. 8 demonstriert die Schädlichkeit des Gasgemisches auf lebende Pflanzenzellen.

Mit den Schülern wurden Übertragbarkeit und Grenzen des Modellexperiments diskutiert.

Weitere Gefahrenquellen

Im Vorfeld dieser Unterrichtskonzeption hatten wir bei 110 Oberstufenschülern die nachfolgende Befragung zum Thema Wunderkerzen durchgeführt:

1.) Haben Sie schon einmal zu Hause <i>innerhalb</i> der Wohnung Wunderkerzen abgebrannt?	Ja 86 %	Nein 14 %
2.) Haben Sie schon einmal Wunderkerzen auf Kuchen abgebrannt oder miterlebt, dass dies gemacht wurde?	Ja 71 %	Nein 29 %

Im Unterricht trägt es zur Identifikation der Schüler mit dem Unterrichtsgegenstand bei, ebenfalls diese Befragung in der Klasse (ggf. anonym) durchzuführen und die Ergebnisse anschließend mit den unsrigen zu vergleichen. Mit Blick auf die 2. Frage berichteten die Schüler gerne über eigene Erlebnisse bei Geburtstagsfeiern und von Eiscafes, wo Wunderkerzen auf Kuchen oder auf besonders dekorierten Eisbechern abgebrannt wurden. Zwangsläufig stellte sich den Schülern die Frage nach möglicherweise herabrieselnden Partikeln.

Zur Überprüfung schlugen sie vor, mehrere Wunderkerzen nacheinander auf weißem Untergrund abzubrennen und dann die herabfallenden Stoffe näher zu untersuchen. Um Material zu sparen, wird folgende Versuchsvariante vorgeschlagen.

Versuch 9: Emission von Stäuben beim Abbrennen von Wunderkerzen

Geräte und Chemikalien: Becherglas (1000 mL, hohe Form), durchbohrter Stopfen, Knetgummi, Papiertuch, Filterpapier ($\varnothing = 11\text{cm}$), Wunderkerze

Versuchsdurchführung: Die mit Knetgummi im durchbohrten Stopfen fixierte Wunderkerze wird mittig auf ein ausgebreitetes Papiertuch gestellt und angezündet. Sobald sie entzündet ist, stülpt man kopfüber das Becherglas darüber. Nach dem Abbrennen wartet man noch eine Minute, damit sich schwebende Staubteilchen absetzen können (vgl. Abb. 7).

Beobachtung und Auswertung: Das Becherglas füllt sich während der Verbrennung mit graubraunem Rauch. Daneben sind dunkle Partikel an der Innenwand des Becherglases zu beobachten. Nach Entfernen des Becherglases ist eine deutliche Schwarzfärbung des Papiers zu erkennen (vgl. Abb. 7). Es handelt dabei überwiegend um Magnetit, der durch verglühende Eisenpartikel entstanden ist (siehe Gl. 3). Daneben darf man annehmen, dass sich weitere Bestandteile aus der Wunderkerze in geringen Spuren nachweisen lassen. Das Ergebnis dieses Experiments fällt durch das Becherglas drastischer aus als dies ohne der Fall wäre. Beim „normalen“ Abbrennen einer Wunderkerze auf einem Kuchen würden sich die Stäube teilweise im Raum verteilen, diese könnten dann natürlich auch eingeatmet werden. In den Stäuben selbst lassen sich leicht Nitrit-Ionen nachweisen:

Versuch 10: Nachweis von Nitrit-Ionen in von Wunderkerzen emittierten Stäuben

Materialien: Nitrit-Teststäbchen (Merckoquant, 1.10020); Trichter, Becherglas (100 mL), Stativmaterial, Rundfilter

Durchführung: Vers. 9 wird wiederholt, wobei die Wunderkerze auf einen Rundfilter gestellt wird. Nach dem Versuch wird der Rundfilter gefaltet und in einen Trichter gegeben, der an ein Stativ befestigt ist. Anschließend wird ein wenig Wasser (ca. 2-3 mL) auf das Filterpapier gespritzt. Die entstehende Lösung wird in einem Becherglas aufgefangen und mit Teststäbchen auf Nitrit geprüft.

Beobachtung und Auswertung: Es ist eine deutliche Verfärbung des Teststreifens festzustellen. Als Quelle für das Nitrit kommen mehrere Reaktionen in Frage. So ist es sehr wahrscheinlich, dass bei der Verbrennung des organischen Bindemittels Wasserdampf entsteht, dass dann in einer Folgereaktion mit Stickstoffdioxid zu salpetriger Säure und Salpetersäure reagieren könnte [17]:



Gleichzeitig ist aber auch, wie bereits erwähnt, die Thermolyse von Bariumnitrat zu Nitrit und Sauerstoff in geringem Maße nicht völlig auszuschließen (siehe Gl. 4).

Bei einer toxikologischen Bewertung der realen Gesundheitsgefahren gilt auch hier der Grundsatz von Paracelsus: „Allein die Dosis macht das ein Ding kein Gift ist.“ Ungeachtet dieser Tatsache sind wir der Meinung, dass die beschriebenen Verbrennungsrückstände nicht ins Essen gehören und dass man



Abb. 7: Emission von Stäuben beim Abbrennen von Wunderkerzen

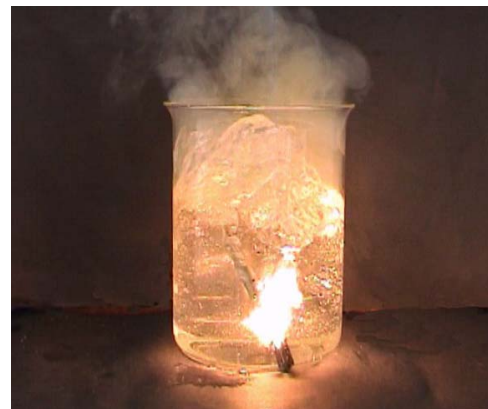
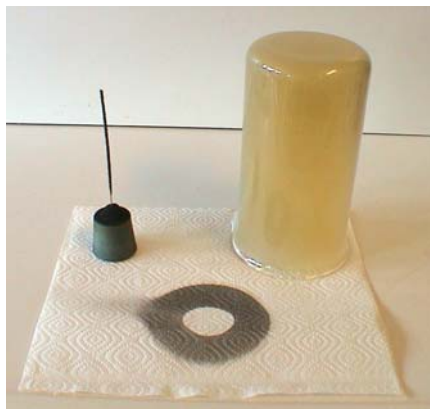


Abb. 8: Die Unterwasserfackel

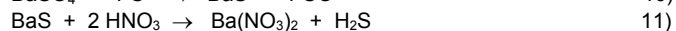
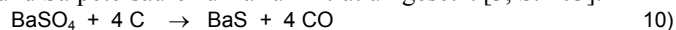
den Schülern dringend von solchem „Brauchtum“ abraten sollte. Sie waren über die Menge der herabrieselnden Staubpartikel erstaunt bzw. erschrocken und gaben an, in Zukunft davon Abstand zu nehmen, allein schon aus ästhetischen Gründen. Hinzu kommt, dass es sich bei den in der Wunderkerze verwendeten Komponenten um Industriechemikalien für die Pyrotechnik handelt, deren Reinheitsgrad im Vergleich zu Lebensmittelzusätzen eher gering ist. Verunreinigungen der Komponenten sind daher durchaus wahrscheinlich. So lassen sich beispielsweise Sulfide in der Wunderkerze nachweisen.

Versuch 11: Nachweis von Sulfiden [18]

Das Material einer Wunderkerze wird pulverisiert und in ein Reagenzglas gegeben, mit etwas verdünnter Salzsäure versetzt und über einer Brennerflamme gelinde erwärmt. Beim Erwärmen bildet sich der charakteristisch riechende Schwefelwasserstoff. Ein mit Bleiacetat getränktes Filterpapier färbt durch die Bildung von Bleisulfid glänzend schwarzbraun:



Die Ursache für die Anwesenheit des Sulfids ist möglicherweise im Herstellungsprozess des Bariumnitrats zu suchen. Das in der Natur vorkommende Schwerspat BaSO_4 wird mit Kohle und Salpetersäure zu Bariumnitrat umgesetzt [3, S. 103]:



Schauversuch

Zum Abschluss der Unterrichtsreihe wurde gemeinsam mit den Schülern ein Schau-Experiment erarbeitet [19]. Die Schüler wussten, dass die Verbrennung der Wunderkerzen ohne Sauerstoff aus der Luft auskommt. Die Verbrennung müsste folglich auch unter Wasser gelingen, so dass man aus ihnen eine Unterwasserfackel bauen könnte.

Taucht man einzelne Wunderkerzen brennend in Wasser, so erlöschen sie sofort, weil Wasser die Wärme rasch abführt. Frage: Wie lässt sich die Zündtemperatur von 460°C auch unter Wasser aufrecht erhalten? Mit zwei einfachen Tricks ließ sich dieses Problem lösen: Man erhöht zum einen die Anzahl der Wunderkerzen, weil dadurch die freiwerdende thermische Energie an der Zündfront stark erhöht. Zum anderen müssen Zündfront und Wasser räumlich voneinander getrennt werden, damit das Wasser die Wärme nicht so schnell ableitet.

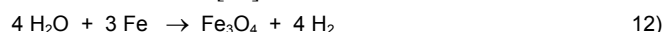
Versuch 12: Eine Unterwasserfackel aus Wunderkerzen

Geräte und Chemikalien: Becherglas (2000 mL, weite Form), Tesa®-Film kristallklar, eine Packung Wunderkerzen, Leitungswasser, Schutzbrille, Schutzhandschuhe

Durchführung: Das Becherglas wird zu $\frac{3}{4}$ mit kaltem Wasser gefüllt. Zehn Wunderkerzen einer Packung werden mit Tesa®-Film vollständig umwickelt, so dass sich die Nahtstellen überlappen. Dabei lässt man lediglich an der Spitze einen halben Zentimeter frei. Die Wunderkerzen werden an der Spitze entzündet. Da sich einige Wunderkerzen in dem Bündel schneller entzünden als andere, lässt man sie einige Sekunden durchbrennen. Sobald alle Wunderkerzen entzündet sind, lässt man die Fackel kopfüber in das wassergefüllte Becherglas tauchen.

Beobachtung: Für ca. 10-15 Sekunden bietet sich ein spektakuläres Bild (s. Abb. 8). Die an der Luft brennende Wunderkerzen-Fackel brennt unter Wasser goldgelb leuchtend weiter. Das Wasser brodeln heftig. Es steigen deutlich sichtbar Gasblasen auf und es kommt zu erheblicher Raumentwicklung. Bisweilen entzünden sich die aufsteigenden Gase an der Wasseroberfläche (*Vorsicht!*). Mit zunehmender Versuchsdauer trübt sich das Wasser teilweise grau bis weiß. Die Fackel brennt völlig durch und erlischt schließlich. Zurück bleibt eine abgebrannte Fackel und eine trübe wässrige Lösung.

Auswertung: Es laufen die bereits beschriebenen Redox-Reaktionen ab. Der Tesa®-Film verbrennt zumeist an der Feuerfront. Die im Wasser aufsteigenden Blasen bestehen aus Wasserdampf und gasförmigen Pyrolyseprodukten des Tesa®-Films. Außerdem reagieren diverse Metalle mit Wasserdampf zu Metalloxiden und Wasserstoff. Daher ist auch hier die Bildung von Wasserstoff durch Reaktion von Eisen mit Wasserdampf nicht auszuschließen [20]:



Hinweise:

- Der verwendete Kunststoffilm enthält nach Herstellerangaben keine chlorhaltigen Verbindungen, die evt. Bildung von Dioxinen kann mit Sicherheit ausgeschlossen werden. Aus Sicherheitsgründen sollten Schutzhandschuhe und Schutzbrille getragen werden.
- Zur Entsorgung wird das Wasser zum Ausfällen evt. gelöster Barium-Ionen mit etwas Natriumsulfat versetzt und anschließend in den Abguss gegeben.

- Möchte man zeigen, dass die Gase brennbar sind, kann man vor dem Versuch das Wasser mit Spülmittel versetzen und nach Beendigung des Versuchs die Blasen entzünden.

5. Ziele und Ausblick

Mit dieser Reihe kann das für die Chemie so fundamentale Konzept von Redox-Reaktionen erweitert werden. Es wird gezeigt, dass Redox-Reaktionen nicht nur zwischen Metallen und Metalloxiden möglich sind, sondern auch zwischen Metallen und Molekül-Ionenverbindungen.

Darüber hinaus sollen diese einfachen Experimente zu so einem beliebten Feuerwerksartikel natürlich auch Spaß machen, sich mit Chemie zu beschäftigen. Die bisherige Resonanz der Schüler auf diese Experimente war ausgesprochen positiv. Das kann man auch daran erkennen, dass einige Eltern uns berichteten, ihre Kinder hätten ihnen das Experiment zu den herabrieselnden Stäuben zu Hause noch einmal mit Einweckgläsern vorgeführt.

Zu guter Letzt möchten wir über mögliche Gefahrenquellen im Umgang mit Wunderkerzen aufklären. In diesem Zusammenhang wollen wir aber keineswegs Widerwillen oder gar Angst bei Kindern und Eltern gegenüber Wunderkerzen erzeugen. Wir wollen jedoch erreichen, dass Kinder verantwortungsvoll mit diesem Feuerwerk umgehen und sie die Wunderkerzen nicht gerade dann in Räumen abbrennen, wenn ihre jüngeren Geschwister beispielsweise im Kinderwagen anwesend sind. Allein der letzte Punkt zur gesundheitlichen Aufklärung rechtfertigt u.E. die Behandlung dieses Themas im Chemieunterricht.

Der Ausblick betrifft nicht mehr unmittelbar die Unterrichtsreihe, sondern bezieht sich in erster Linie auf fachwissenschaftliche Untersuchungsziele. Wir halten weitere experimentelle Untersuchungen für sinnvoll:

- So sollten zum einen mit Hilfe hochauflösender Gaschromatographen die emittierten Gase weiter untersucht werden. Mit Blick auf die Untersuchungsergebnisse von Seel [14] halten wir es für sehr wahrscheinlich, weitere gasförmige Reaktionsprodukte zu finden.
- Zum anderen halten wir eine Differenzthermoanalyse für aufschlussreich. Möglicherweise erhält man so nähere Einzelheiten über den Reaktionsverlauf.
- Nicht zuletzt ist es von Interesse, die herabfallenden Stäube genauer zu untersuchen, um festzustellen, wie und in welchem Verhältnis sie zusammengesetzt sind. Leider können die Nachfolgeinstitute des Bundesgesundheitsamtes darüber derzeit keine Aussagen treffen.

6. Schlussbetrachtung

Bei der Verbrennung von Wunderkerzen handelt es sich um ein raffiniert abgestimmtes Arrangement aus verschiedenen Inhaltsstoffen. Erst bei näherer Betrachtung offenbart sich, dass die ablaufenden chemischen Reaktionen weitaus komplexer sind als man gemeinhin vermuten könnte. Aber gerade das macht sie auch für den Chemieunterricht so interessant. Die Gesamtheit der vorgestellten Experimente wird wohl nur im Rahmen einer Projektarbeit, Chemie-AG oder Facharbeit

durchzuführen sein. Ausgewählte Experimente können unter anderem sehr gut im Themenbereich Redox-Reaktionen (Vers. 1 und 2) oder chemisches Gleichgewicht (Vers. 5 und 6) in das Curriculum integriert werden.

Darüber hinaus sind die Experimente in der letzten Woche vor Weihnachten in hervorragender Weise dazu prädestiniert, den Chemieunterricht zu einem unvergesslichen Highlight werden zu lassen. Mit Blick auf das vergangene Weihnachts- und Silvesterfest kann diese Reihe dazu beitragen, dass dieses besonders für Kinder faszinierende Feuerwerk auch zukünftig „ohne Risiken und Nebenwirkungen“ bleibt.

Dank

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit sowie Herrn Tischer von der Firma Comet, Bremerhaven, und Herrn Lohmann von der Firma Weco für die freundliche Auskunft.

Literatur

- [1] T. de Vries, C. Martin, Die Chemie der Wunderkerze – Ein funken-sprühendes Thema für die Sek. I, PdN-ChiS in Vorbereitung
- [2] Römpp Lexikon Chemie, Stichwort Dextrine und Wunderkerzen, Stuttgart 1999¹⁰
- [3] T. Shimizu, Fireworks – The Art, Science and Technique, Pyrotechnica Publications 2302 Tower Drive, Austin, Texas 78703 USA, 1981
- [4] J. A. Conkling, Chemistry of Pyrotechnics, Marcel Dekker Inc., 1985
- [5] G. Würtemberger (Hrsg.), Fachkunde Metall, Nourney 1985⁴⁷
- [6] Pers. Mitteilung: E. Lohmann, Forschung & Entwicklung, Störfallbeauftragter der Firma Weco, Bogestrasse 54-56, 53783 Eitorf/Sieg
- [7] Pers. Mitteilung: Herr Tischer, Firma Comet, Bremerhaven
- [8] <http://www.stmuk.bayern.de/imperia/md/content/pdf/schulen/39.pdf> Stand: 10.11.03
- [9] R. Blume, Herstellen von Wunderkerzen <http://dc2.uni-bielefeld.de/dc2/haus/v144.htm> ; Stand: 08.10.02
- [10] A. Keeney, C. Walters, R. Cornelius, Making Sparklers – An introductory Laboratory Experiment, J. Chem. Educ. 72/7 (1995) 652-653
- [11] P. Zilles: Verborgenes in der Pyrotechnik, PdN-Ch. 52/5 (2003)
- [12] F. Lazarini, B. S. Brcic, Die thermische Zersetzung der Erdalkalimetalle, Monatshefte Chemie, Bd. 97/5 (1966) 1318-1325
- [13] W. Asselborn, M. Jaekel, T. Risch, Chemie heute – Sekundarbereich II, Hannover 1998
- [14] F. Seel, Geschichte und Chemie des Schwarzpulvers, ChiuZ 22/1 (1988) 9-16
- [15] Anonymus, Innenraumluftbelastungen durch abbrennende Wunderkerzen vermeiden, Bga-pressdienst, 55/1988, 22.12.1988
- [16] F. Scholz: Bericht über Wirkungen säurebildender und anderer Luftverunreinigungen auf Wälder, in: Mitteilungen der Bundesforschungsanstalt für Forst- und Holzwirtschaft, Heft Nr. 143, Hamburg 1984, S. 16-19
- [17] W. Jansen (Hrsg), Saurer Regen, Stuttgart 1987, S. 20
- [18] J. Stähle, E. Schweda, Jander/Blasius: Einführung in das anorganisch-chemische Praktikum, Stuttgart Leipzig 1995¹⁴, S. 119
- [19] T. de Vries, C. Saueremann, Feuer unter Wasser – Eine Unterwasserfackel aus Wunderkerzen, CHEMKON 10/1 (2003)
- [20] Holleman-Wiberg, Lehrbuch der Anorganischen Chemie, Berlin 1995¹⁰¹, S. 252

Eingegangen am 01. Oktober 2003

