

Inhaltsverzeichnis

2	Trinitrotoluol
4	Hexogen
10	Nitropenta
12	Nitroglycerin
15	Guanidinnitrat
15	Nitroguanidin
17	Nitrocellulose
22	Schwarzpulver
24	Knallquecksilber
25	Bleiazid
25	Bleipikrat
26	Bleitrinitroresorcinat
27	Tetrazen

Trinitrotoluol

Erstmals wurde 2,4,6-Trinitrotoluol (TNT) im Jahre 1863 von WILBRAND synthetisiert, eine erste ausführliche Synthesebeschreibung wurde von BEILSTEIN und KUHMBERG 1870 publiziert. 1891 begann die TNT-Produktion in Deutschland, ab 1902 wurde TNT als Ersatzsprengstoff für Pikrinsäure eingeführt (KAYE 1980). Im 1. Weltkrieg wurden in Deutschland 202.000 t TNT hergestellt, dies entsprach 52,3 % der Gesamt-Sprengstoffproduktion (BA/MA RH 3/252). Während des 1. Weltkrieges und teilweise auch schon früher wurde TNT in Brandenburg-Plaue, Düren, Dömitz, Elsnig, Hallschlag, Hoechst, Köln-Wahn, Leverkusen-Schlebusch, Offenbach, Reinsdorf, Saarwellingen, Schönebeck, Thansau und Witten produziert (UBA 1992). 2,4,6-Trinitrotoluol (TNT) war auch der wichtigste während des 2. Weltkrieges hergestellte Sprengstoff. Die Gesamtproduktionskapazität für militärische Sprengstoffe lag 1945 bei 32.000 moto, wovon 20.600 moto auf TNT entfielen. Die größten Werke wurden in Stadtallendorf, Hessisch-Lichtenau, Clausthal-Zellerfeld, Dömitz, Dragahn, Elsnig, Güsen, Krümmel und Schlebusch errichtet (PREUSS/HAAS 1987). In jedem dieser Werke lag die Produktionskapazität bei mehr als 1.000 moto. Nach dem 2. Weltkrieg wurde TNT in der Fabrik Schönebeck hergestellt (UBA 1992). Boden- und Grundwasser-kontaminationen mit Sprengstoffrückständen sind an vielen ehemaligen TNT-Produktions- und Verarbeitungsstandorten in den letzten Jahren bekannt geworden. TNT wird durch dreistufige Nitrierung von Toluol hergestellt. Dabei wird die Mononitrierung zur besseren Kontrolle der Temperatur -die Mononitrierung ist der am stärksten exotherme Reaktionsschritt- in zwei Stufen durchgeführt. Im ersten Schritt, der Vornitrierung, laufen Toluol und Mischsäure (28 % Salpetersäure, 56 % Schwefelsäure und 16 % Wasser) im Verhältnis 1:2,5 in ein Nitratorgefäß ein. Durch einen Überlauf fließt das Gemisch in einen Hauptnitrator. Unter ständigem Rühren ist die Mononitrierung bei einer Temperatur von 30-40 °C nach fünf bis sechs Stunden beendet. Es entsteht ein Isomergemisch der Zusammensetzung 57 % o-Nitrotoluol, 40 % p-Nitrotoluol und 3 % m-Nitrotoluol. Die Mononitrotoluol-Phase scheidet sich nach Abkühlen der Lösung ab und wird durch Waschen mit Wasser von Säureresten befreit. Durch Waschen mit 1 %iger Natriumhydroxid-Lösung gehen die als Nebenprodukte entstandenen Nitrokresole als Kresolate in die wäßrige Phase über. Das Waschwasser wird destilliert, um gelöstes Mononitrotoluol zurückzugewinnen. Dieses Mononitrotoluol wird dem bereits abgeschiedenen zugegeben. Bis zur Weiterverarbeitung wird das Mononitrotoluol in einem Gebäude gelagert. Aus 100 Teilen Toluol werden 140-144 Teile Mononitrotoluol gewonnen. Die anfallende Abfallsäure hat die Zusammensetzung 70 % Schwefelsäure, 0,5 % Stickstoffdioxid und 29,5 % Wasser. Die Abfallsäure wird denitriert. Die Dinitrierung wird ebenfalls in zwei Schritten durchgeführt. Dabei wird im ersten Schritt zu der ca. 30 °C warmen Abfallsäure der Trinitrierung mit der Zusammensetzung 80 % Schwefelsäure, 4-5 % Salpetersäure, 3-4 % Stickstoffdioxid und 11-13 % Wasser Mononitrotoluol eingerührt. Die Temperatur steigt zunächst auf 60-65 °C an. Nach beendeter Zugabe des Mononitrotoluols wird in der zweiten Stufe 60-70 %ige Salpetersäure bis zur Beendigung der Dinitrierung zugegeben. Nachdem die Lösung nach ca. einer Stunde erkaltet ist, scheidet sich die Dinitrotoluol-Phase von der Säure, die eine Zusammensetzung von 78-80 % Schwefelsäure, 0,6 % Salpetersäure, 13,4-16,4 % Wasser und 5-6 % Schwefeldioxid besitzt. Nach Verdünnen mit Wasser scheidet sich weiteres Dinitrotoluol von der Abfallsäure ab, die eine Zusammensetzung von 74 % Schwefelsäure, 4 % Stickstoffdioxid und 22 % Wasser besitzt. Außerdem enthält die Abfallsäure ca. 0,2-0,3 % an Nitroverbindungen. Die Dinitrotoluol-Phase wird abgetrennt. Die Abfallsäure der Dinitrierung wird 4-5 Tage

in einem Zwischenbehälter gelagert, die gelösten Nitroverbindungen scheiden sich in dieser Zeit von der Abfallsäure. Sie werden abgetrennt und der Trinitrierung zugeführt. Die Abfallsäure geht zur Denitrierung. Die Dinitrotoluole liegen als Isomerengemisch der Zusammensetzung 78 % 2,4-Dinitrotoluol (aus o- und p-Nitrotoluol), 19 % 2,6-Dinitrotoluol (aus p-Nitrotoluol) sowie 1,7 % 3,4-Dinitrotoluol, 0,7 % 2,3-Dinitrotoluol und 0,6 % 3,6-Dinitrotoluol (aus m-Nitrotoluol) vor. Zur Trinitrierung wird das rohe Dinitrotoluol-Gemisch (sauer, tropfbar) mit einer Mischsäure der Zusammensetzung 24 % Salpetersäure, 70 % Schwefelsäure und 6 % Schwefeltrioxid im Verhältnis 1:2,5 in einem Nitratorgefäß 6 Stunden bei ca. 80 °C nitriert. Gegen Ende der Reaktion wird die Temperatur auf 96 °C erhöht. Das rohe Trinitrotoluol, das sich nach Erkalten von der Abfallsäure abscheidet, liegt als Isomerengemisch der Zusammensetzung 95 % 2,4,6-Trinitrotoluol (aus 2,4- und 2,6-Dinitrotoluol), 3 % 3,4,6-Trinitrotoluol, 1,5 % 2,3,4-Trinitrotoluol und 0,5 % 2,3,6-Trinitrotoluol vor. Ein weiteres Nebenprodukt der Trinitrierung ist die 2,4,6-Trinitrobenzoesäure, aus der durch Decarboxilierung auch 1,3,5-Trinitrobenzol entsteht. Weiterhin kann nach Abspaltung der Methylgruppe Tetranitromethan entstehen. Die Abfallsäure wird zur Dinitrierung verwendet. Zur Entfernung von Salpetersäure und nitrosen Gasen wird das rohe TNT zunächst mit warmer ca. 70 %iger Schwefelsäure gewaschen. Das gewaschene TNT enthält je 1-2 % an Schwefelsäure und Salpetersäure. Das saure TNT wird mit einer Natriumcarbonat-Lösung neutral gewaschen. Die asymmetrischen TNT-Isomeren werden dann durch eine Wäsche mit 70 °C heißer, 5-20 %iger Natriumsulfit-Lösung entfernt. Diese Isomeren reagieren mit Sulfit in einer Substitutionsreaktion unter Bildung von wasserlöslichen Dinitrotoluolsulfonsäure-Salzen, während 2,4,6-Trinitrotoluol praktisch nicht reagiert. Daneben können Nitroverbindungen zu aromatischen Aminen bzw. Azoverbindungen reduziert werden, die für die rote Farbe der TNT-Abwässer verantwortlich sind. Nicht abreagierte Dinitrotoluole, besonders die m-Isomeren, werden von Sulfit zu Nitrotoluolsulfonsäuren bzw. deren Salzen umgesetzt. Bei der Reinigung von 1 kg TNT fällt ca. 20-30 l Abwasser an (PREUSS 1990). Dieses rote Abwasser enthält verschiedene Nitroverbindungen, darunter etwa 3 % 2,4,6-TNT und 4 % Nitrosulfonsäuren (HAAS 1986, URBANSKI 1961). Das gewaschene TNT wird getrocknet, indem heiße Luft im Vakuum durch geschmolzenes TNT gesaugt wird. Aus der Luft werden nach Passage des TNT in einem Trennverfahren TNT-Stäube abgetrennt, die Luft danach über einen Schornstein abgeführt (PREUSS 1990). Das getrocknete TNT wird auf einer Walze mit einer Klinge aus Beryllium-Kupfer zerkleinert (Granulierung) und das granuliertes TNT in Mengen von je 50 kg in Holzkisten abgefüllt sowie zwischengelagert. Die Abfallsäuren der Mono- und Dinitrierung sowie der ersten Wäsche der Trinitrierung werden in den Säureaufbereitungs- und Denitrierungsanlagen regeneriert. Drei Arten von Abwasser sind bei der TNT-Produktion von besonderer Bedeutung: die Fabrikationswaschwässer, die Kondensate der Schwefelsäurekonzentration und die Gebäudereinigungswässer. Die Fabrikationswaschwässer der Monoreinigung enthalten neben den drei Mononitrotoluol-Isomeren auch Nitrokresole. Ebenso sind Di- und Trinitrokresole zu erwarten, da Kresole leichter nitriert werden als Toluole. Die roten Abwässer der TRI-Sulfitwäsche enthalten ca. 10 % an Nitroverbindungen. Dabei handelt es sich neben den zu wasserlöslichen Dinitrotoluolsulfonsäure-Salzen umgesetzten asymmetrischen Trinitrotoluolen um Nitrotoluolsulfonsäure-Salze, gelöstes 2,4,6-Trinitrotoluol, nicht abreagierte Dinitrotoluole sowie um reduzierte Nitroaromaten wie z.B. Nitrotoluidine und Diaminotoluole (aus Dinitrotoluolen) oder Reduktionsprodukte des Trinitrotoluols, z.B. Aminodinitrotoluole, Diaminonitrotoluole oder Triaminotoluole. Ebenfalls möglich sind

Reduktionsprodukte wie Nitroaminosulfonsäure-Salze. Die Kondensate der Schwefelsäurekonzentration sind mit Nitroverbindungen aller drei Nitrierungsstufen verunreinigt, d.h. es sind Isomeren des Mono-, Di- und Trinitrotoluols zu erwarten. Die sauren Abwässer werden in Neutralisationsanlagen mit "Ätzkalk" (Calciumoxid als 5-20 %ige Kalkmilchlösung) neutralisiert. Das neutralisierte Abwasser wird entweder direkt in den Vorfluter eingeleitet, nachdem in Absetzbecken die festen Neutralisationsrückstände abgetrennt wurden, oder einer zusätzlichen Abtrennung von Nitroverbindungen mit Aktivkohle unterzogen. Die Neutralisationsschlämme enthalten ca. 70 % Wasser und wurden in der Nähe der Neutralisationsanlagen abgelagert. Bei der Neutralisation mit Ätzkalk werden die Nitrosulfonsäuren als Calciumsalze ausgefällt, die reinen Sulfonsäuren gelangen mit dem Abwasser in den Vorfluter. Liegt bei der Neutralisation ein alkalisches Milieu vor, können Nitroverbindungen zu Stilbenen kondensieren. Zur Produktion von 1.000 kg TNT werden ca. 500 kg Toluol eingesetzt. Die Ausbeute beträgt bei der Mononitrierung 94-98 %, bei der Dinitrierung 98 % und bei der Trinitrierung 89 %. An Nebenprodukten fallen bei der Mononitrotoluol-Wäsche ca. 11-34 kg Mononitrotoluole und 4-11 kg weitere Nebenprodukte an. Bei der TNT-Wäsche fallen ca. 40 kg 2,4,6-Trinitrotoluol, 50 kg asymmetrische TNT-Isomere und ca. 115 kg weitere Nebenprodukte an, so daß insgesamt pro 1.000 kg produziertes TNT 220-250 kg an Nitroverbindungen entstehen (PREUSS et al. 1988).

Hexogen

Hexogen (Cyclo-1,3,5-trimethylen-2,4,6-trinitramin) wurde erstmals 1897 von LENZ synthetisiert, HENNING schlug in seinem Patent aus dem Jahre 1899 die Verwendung von Hexogen als Arzneimittel vor. 1916 wurde von HENNING der Einsatz von Hexogen in rauchlosen Pulvern vorgeschlagen. Die militärische Bedeutung von Hexogen wurde erst im 2. Weltkrieg erkannt (URBANSKI 1964, FEDOROFF/SHEFFIELD 1966). In Deutschland wurde Hexogen seit 1935 produziert. Gemeinschaftlich wurde von der IG Farbenindustrie und der Dynamit AG der sog. "W-Salz"-Prozeß, benannt nach Dr. Wolfram, 1934 entwickelt. Dieses "W-Salz" wurde in einer Hexogen-Versuchsanlage bei Hanau-Wolfgang ab 1935 (BAK R 3/1890) sowie später auch in Krümmel hergestellt (PB 925). Von Dr. Eble, Direktor der Rottweil-AG, wurde zwischen 1935 und 1938 der sog. "E-Salz"-Prozeß entwickelt. Anschließend an den "E-Salz"-Prozeß wurde von Dr. Knöffler, WASAG, der sog. "K-Salz"-Prozeß eingeführt. Diese drei Herstellungsmethoden für Hexogen waren jedoch schwierig im industriellen Maßstab zu handhaben. Sie wurden durch den sog. "SH-Salz"-Prozeß abgelöst, der 1938 von Dr. Schnurr in einer Pilotanlage in Uckermünde getestet wurde. Im industriellen Maßstab wurde Hexogen auch nach dem sog. "KA-Salz"-Prozeß, einer Kombination von "K-Salz"- und "E-Salz"-Prozeß, der ebenfalls von Dr. Knöffler entwickelt wurde, produziert (PB 925). Während des 2. Weltkrieges wurde Hexogen an den Standorten Bobingen (400 moto), Christianstadt (1.700 moto), Döberitz (500 moto), Elsnig (125 moto), Hanau-Wolfgang (100 moto), Krümmel (100 moto), Rottweil und Uckermünde produziert (PREUSS/HAAS 1987, BAK R 3/1890). Die maximale Produktionskapazität im ehemaligen Deutschen Reich wurde 1945 mit ca. 2.800 Monatstonnen erreicht (PREUSS/HAAS 1987). Abweichend von dieser Angabe gibt URBANSKI die Produktion von Hexogen in Deutschland gegen Kriegsende zu 7.000 Monatstonnen an (URBANSKI 1964). Oktogen (Cyclo-1,3,5,7-tetramethylen-2,4,6,8-tetranitramin) entsteht als Nebenprodukt bei der Hexogen-Herstellung. Die Mengen werden je nach Herstellungsverfahren zu 1-20 % des Hexogenanteils angegeben (CIOS XXXII-8, URBANSKI 1963).

W-Salz-Prozess:

Im PB-Report No. 925 und URBANSKI (1964) ist die Herstellung von Hexogen nach dem W-Salz-Prozeß beschrieben. In einer Gasphasenreaktion werden aus 5 Teilen Ammoniak und 3 Teilen Schwefeltrioxid eine Mischung von 60 % des Ammoniumsalzes der Aminosulfonsäure und 40 % des Ammoniumsalzes der Imminosulfonsäure erhalten. Diese Salze kondensieren als Feststoffe aus der Gasphase aus. Durch Umsetzung mit einer Calciumhydroxid-Lösung wird das Calciumsalz der Aminosulfonsäure erhalten. Dieses wird mit Formaldehyd umgesetzt. Die Reaktion verläuft exotherm. Die Temperatur wird bei 30 °C gehalten. Die Reaktion ist bei einem pH-Wert von pH 5 beendet. Das bei dieser Reaktion freiwerdende Ammoniak geht in den Umlauf zurück und steht für die Gasphasen-Umsetzung mit Schwefeltrioxid zur Verfügung. Nach Zugabe von Kaliumsulfat zu dieser Lösung fällt das schwerlösliche Kaliumsalz der Aminosulfonsäure, das sog. "Weiss-Salz", aus. Es liegt als cyclisches Trimer (Trikaliumsalz der 1,3,5-Triazocyclohexantrisulfonsäure) vor (PB 925, URBANSKI 1964). Dieses Salz muß aus der wäßrigen Lösung abgetrennt und getrocknet werden, da die nachfolgende Nitrierungsreaktion unter völlig wasserfreien Bedingungen ablaufen muß (in den o.g. Quellen nicht beschrieben). Das o.g. cyclische Trimer wird mit einer Nitriersäure der Zusammensetzung 80-81 % Salpetersäure, 4-5 % Schwefelsäure, 12-14 % Schwefeltrioxid und 1-2 % Distickstofftetroxid (hergestellt aus 80 Teilen 99 %iger Salpetersäure und 20 Teilen Schwefeltrioxid) zu Hexogen umgesetzt, wobei die Sulfonsäuregruppen durch Nitrogruppen substituiert werden. Die Reaktion ist exotherm, die entstehende Reaktionswärme wird über eine Kühlung abgeführt. Die Reaktionstemperatur wird bei 30 °C gehalten. Durch Zugabe von Wasser (etwa die Menge der eingesetzten Nitriersäure) zum Reaktionsgemisch fällt das entstandene Hexogen aus und wird über einen Vakuumfilter abgesaugt. Die Abfallsäure besitzt die Zusammensetzung 23 % Salpetersäure, 13-14 % Schwefelsäure, 10-11 % Kaliumhydrogensulfat und 52-54 % Wasser. Das Hexogen wird mit Wasser gewaschen und umkristallisiert. Die Umkristallisation wurde anfänglich mit Nitrobenzol durchgeführt, nach einer Explosion im "Werk Krümmel" der DAG im Jahr 1943 wurde die Umkristallisation mit Aceton vorgenommen. Die Abfallsäure wird denitriert und in der Säurehochkonzentration aufkonzentriert. Als Abfallprodukt fällt Kaliumhydrogensulfat an (PB 925, URBANSKI 1964). Die Ausbeute beträgt ca. 80 % der Theorie. Zur Produktion von 1.000 kg Hexogen nach dem W-Salz-Prozeß werden als Ausgangsstoffe benötigt (CIOS XXXII-8): 596 kg Ammoniak, 1.082 kg Schwefeltrioxid, 227 kg Kaliumsulfat, 935 kg Calciumhydroxid, 518 kg Formaldehyd, Mischsäure, aus 1.000 kg Schwefeltrioxid und 4.000 kg 99 %iger Salpetersäure, 7.000 l Wasser. Es fallen ca. 12.000 l Abfallsäure an, in der 3.100 kg Salpetersäure, 2.030 kg Schwefelsäure und 1.435 kg Kaliumsulfat enthalten sind. Bei der Hochkonzentration werden 3.000 kg Salpetersäure zurückgewonnen (CIOS XXXII-8).

E-Salz-Prozess:

Im folgenden wird das in Bobingen durchgeführte Verfahren des E-Salz-Prozesses zur Herstellung von Hexogen dargestellt (CIOS XXXII-8, URBANSKI 1963). Bei dem sog. E-Salz-Prozeß wird 500 kg Essigsäureanhydrid mit 0,4 % Bortrifluorid in einem Aluminium- bzw. Stahl-Reaktor mit einem Volumen von 1,8 m³ auf 60-65 °C erhitzt. Innerhalb von 6 Stunden werden 180 kg Ammoniumnitrat und 63 kg Paraformaldehyd chargenweise zugegeben. Nach Anlaufen der exothermen Reaktion wird die Temperatur durch Kühlung bei 60-65 °C gehalten. Nach Beendigung der Reaktion wird die Lösung auf ca. 20 °C abgekühlt, wobei das gebildete Hexogen ausfällt. Das Roh-Hexogen wird über einen Vakuumfilter aus der Lösung abgesaugt und zum Teil durch Umkristallisation aus Aceton gereinigt bzw. durch Druckkochen stabilisiert. Das gereinigte Hexogen enthält bis zu 10 % Oktogen, welches eine höhere Brisanz als Hexogen besitzt. Die Ausbeute an Hexogen beträgt ca. 63-65 %, berechnet auf Formaldehyd. Die anfallende verunreinigte Essigsäure wird durch Destillation aufkonzentriert und zu Essigsäureanhydrid weiterverarbeitet (CIOS XXXII-8, URBANSKI 1963). Die bei der Essigsäurekonzentration anfallenden sirupösen Rückstände (sog. "Honig") enthalten Hexogen und Oktogen. Durch Kochen mit Wasser wird der "Honig" von Essigsäure befreit und durch anschließende Extraktion mit Salzsäure Hexogen gewonnen (PB 925). Das Waschwasser des "Honigs" sowie die Reaktionslösung aus der Druckfiltration werden destilliert, es fällt verdünnte Essigsäure an. Die verdünnte Essigsäure wird mit einem Gemisch aus Benzol und Essigester extrahiert, das Wasser abgetrennt und Essigsäure, Benzol und Essigester durch Säulenchromatographie mit nachfolgender fraktionierter Destillation getrennt. Der Verlust an Essigester beträgt 1-2 kg pro 100 kg Hexogen. Es fällt wasserfreie Essigsäure, sog. Eisessig, an. Die Herstellung von Essigsäureanhydrid aus Essigsäure wird in einem separaten Gebäude durchgeführt. Der Eisessig wird mit Generatorgas verdampft und nach dem Wacker-Prozeß bei einer Temperatur von 700 °C und einem Druck von 600 Torr in geheizten Sicromal-Röhren (Bestandteile: Silicium, Chrom und Aluminium) in Gegenwart des Katalysators Triethylphosphat in Keten und Wasser gespalten. Das Keten wird in Essigsäure geleitet, es entsteht Essigsäureanhydrid. Das Anhydrid wird destilliert und für die weitere Hexogen-Produktion eingesetzt (IABG 1990). Zur Herstellung von 1.000 kg Hexogen nach dem E-Salz-Prozeß werden folgende Ausgangsstoffe benötigt (URBANSKI 1964): 630-650 kg Paraformaldehyd, 1.800 kg Ammoniumnitrat und 5.000-5.100 kg Essigsäureanhydrid mit ca. 19 kg Bortrifluorid. Aus der Abfallsäure werden ca. 110 kg sirupöses Hexogengemisch mit Nebenprodukten sowie 4.150-4.200 kg Acetanhydrid gewonnen (URBANSKI 1964).

K-Salz-Prozess:

Der K-Salz-Prozeß zur Herstellung von Hexogen ist im PB-Report No. 925 und in URBANSKI (1964) am Beispiel der Fabrik Elsnig der WASAG beschrieben. In einen Nitrator von 500 l Volumen wird Salpetersäure vorgelegt und Hexamethylentetramin und Ammoniumnitrat eingetragen. Die Mengenverhältnisse sind: 1 Teil Hexamethylentetramin, 10 Teile Ammoniumnitrat und 18 Teile Salpetersäure. Die Temperatur wird während des Mischungsvorgangs durch Kühlen bei 15 °C gehalten. Aus dem Nitrator wird das Gemisch nach beendeter Zugabe aller Komponenten über beheizte Rohre in einen Reaktor überführt, in dem eine Temperatur von 80 °C eingestellt wird. Nach 30 Minuten ist die Reaktion beendet. Das Gemisch wird in eine niedriger stehende Apparatur abgeführt und dort auf 20 °C abgekühlt. Hier kristallisieren ca. 90 % des entstandenen Hexogens aus. Dieses Hexogen wird von der Abfallsäure durch Kammerfilter abgesaugt, mit Wasser gewaschen, mit 5 %iger Natriumcarbonat-Lösung neutralisiert und aus Aceton umkristallisiert. Die übliche Aufarbeitung der Abfallsäure bereitet Schwierigkeiten, da bei der Destillation Ammoniumsalze auskristallisieren und Rohrleitungen, Ventile etc. verstopfen. Aus diesem Grund wird die Abfallsäure auf -12 °C abgekühlt, wobei "Ammoniumtrinitrat", eine Additionsverbindung aus einem Teil Ammoniumnitrat und zwei Teilen Salpetersäure, ausfallen. Das Ammoniumtrinitrat wird über eine Zentrifuge abgeschleudert, bei 300 °C geschmolzen, mit 99 %iger Salpetersäure vermischt und dem Produktionsprozeß beigegeben. Die restliche Abfallsäure enthält noch Ammoniumnitrat und Hexogen. Sie wird in einen Behälter mit 3 m³ Volumen gegeben und mit gasförmigem Ammoniak neutralisiert. Die Temperatur steigt auf 70 °C. Das restliche Hexogen fällt kristallin aus. Es wird über Vakuumfilter abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Die Lösung wird abgekühlt, wobei ca. 66 % des restlichen Ammoniumnitrats ausfallen. Das Ammoniumnitrat wird abgetrennt. Es wird zur Herstellung von Ammonsalpeter-Sprengstoffen eingesetzt. Die verbleibende Lösung wird eingedampft. Nach Eindampfen verbleiben Hexaminnitrat und Ammoniumnitrat im Rückstand, die man der folgenden Nitrierung zugibt (CIOS XXXII-8, PB 925, URBANSKI 1964). Zur Produktion von 1.000 kg Hexogen nach dem K-Salz-Prozeß werden als Ausgangsstoffe benötigt (URBANSKI 1964): 480-500 kg Hexamethylentetramin, 4.800 kg Ammoniumnitrat und 8.600 kg Salpetersäure. Durch Regeneration werden 3.600 kg Ammoniumnitrat und 7.200 kg Salpetersäure zurückgewonnen, so daß der Bruttoverbrauch bei 1.200 kg Ammoniumnitrat und 1.400 kg Salpetersäure liegt (URBANSKI 1964).

KA-Salz-Prozess:

Der E-Salz-Prozeß wurde durch den KA-Salz-Prozeß abgelöst, mit dem eine wesentliche Steigerung der Produktionskapazität möglich war. Die Herstellung von Hexogen nach dem KA-Salz-Prozeß in der Fabrik Bobingen ist im CIOS-Report No. XXXII-8 beschrieben. Beim KA-Salz-Prozeß wird als Ausgangsmaterial Hexamethylentetramindinitrat und eine Lösung von Ammoniumnitrat/konz. Salpetersäure 1:1 (sog. "Ammoniumdinitrat") sowie Essigsäureanhydrid eingesetzt. Das Hexamethylendinitrat wird durch Umsetzung von Hexamethylentetramin mit der doppelten molaren Menge Salpetersäure hergestellt. Bei einer Reaktionstemperatur von maximal 50 °C werden in einen Reaktionskessel aus Stahl zu 760 kg Essigsäureanhydrid 298 kg Ammoniumdinitrat und 262 kg Hexamethylentetramindinitrat zur Temperaturkontrolle der exothermen Reaktion in 28 Portionen unter Rühren zugegeben. Nach erfolgter Zugabe wird die Lösung 20 Minuten bei 20 °C gerührt, wobei das Hexogen ausfällt. Das Hexogen wird durch Druckfiltration abgetrennt, durch zweistündiges Kochen mit Wasser unter einem Druck von 2 atm stabilisiert und erneut durch Druckfiltration abgetrennt. Die Ausbeute liegt bei ca. 75-80 % an Hexogen. Die Essigsäure wird analog dem E-Salz-Prozeß zurückgewonnen. Zur Produktion von 1.000 kg Hexogen nach dem KA-Salz-Prozeß werden als Ausgangsstoffe benötigt (URBANSKI 1964): 400 kg Hexamethylentetramin, 430 kg Ammoniumnitrat, 680 kg 99 %ige Salpetersäure und 2.400 kg Essigsäureanhydrid. Durch Regeneration werden 1.950 kg Essigsäure zurückgewonnen.

SH-Salz-Prozess:

Der SH-Salz-Prozeß zur Herstellung von Hexogen ist in URBANSKI (1964) beschrieben. In einen temperierbaren Nitrator mit 1,5 m³ Volumen werden 83-84 kg Hexamethylentetramin und 710 kg 99 %ige Salpetersäure gegeben. Hexamethylentetramin wird mit Salpetersäure zu Hexogen umgesetzt. Die Reaktion verläuft exotherm. Durch Kühlung wird das Reaktionsgemisch bei 5-10 °C gehalten. Die Nitrierung ist nach einer Stunde weitgehend abgeschlossen. Das Nitriergut wird in eine Batterie von Reaktoren abgelassen, dort ist die Nachnitrierung nach einer Zeit von ca. 2 Stunden beendet. Die Temperatur in den Reaktoren wird auf 15-20 °C eingestellt. Das Reaktionsgemisch wird in eine weitere Batterie überführt, mit Wasser verdünnt und auf eine Temperatur von 70-75 °C aufgeheizt. In dieser Batterie werden nicht stabile Reaktionsnebenprodukte oxidativ umgesetzt, wozu die Anwesenheit von Stickoxiden in der Lösung (als Sauerstoffdonator) notwendig ist. Die Salpetersäure-Konzentration wird ständig bei 50 % gehalten. Das Hexogen fällt weitgehend aus. Die Hexogen-Säure-Suspension wird in Kühlbatterien stufenweise auf 20 °C abgekühlt. Durch Vakuumfiltration wird das Hexogen von der Abfallsäure getrennt. Das Hexogen wird durch Druckkochung stabilisiert und durch Filtration vom Wasser befreit. Die entweichenden Stickoxide aus der Verdünnungsbatterie werden abgesaugt, in Adsorptionstürme weitergeleitet und dort von 50 %iger Abfallsäure adsorbiert. Man gewinnt eine 60 %ige Abfallsäure, die in einer Hochkonzentrationsanlage auf 99 % aufkonzentriert wird. Zur Produktion von 1.000 kg Hexogen sind folgende Ausgangsstoffe notwendig: 830-840 kg Hexamethylentetramin und 7.100 kg 99 %ige Salpetersäure. Aus der Abfallsäure werden 5.200 kg Salpetersäure zurückgewonnen (URBANSKI 1964).

Umkristallisation und Phlegmatisierung

Hexogen, welches zur Füllung von Zündern und Zündkapseln vorgesehen war, mußte zur Abtrennung von Essigsäureresten umkristallisiert und phlegmatisiert werden. Hexogen, welches zur Füllung in Gemischen, z.B. mit TNT, vorgesehen war, wurde zur Stabilisierung einer Druckwäsche und Druckfiltration unterzogen. Über die anfänglich durchgeführte Umkristallisation mit Nitrobenzol liegt keine Verfahrensbeschreibung vor. Der Prototyp der Hexogen-Umkristallisationsanlage stand in der WASAG-Fabrik in Elsnig. In der "Fabrik Bobingen" der DAG trug die Umkristallisation den Namen "Elsnig-Fabrik" (IABG 1990). In URBANSKI (1964) ist die Umkristallisation mit Aceton am Beispiel der Fabrik Elsnig und die Phlegmatisierung wie folgt beschrieben: 110 kg Hexogen werden in einen 1.000 l-Kessel mit Rührwerk und einem eingebauten Flanellfilter geschüttet. Es werden 900 l Aceton, das eine Temperatur von 50 °C besitzt, zugegeben. Das Hexogen löst sich im Aceton. Die Lösung fließt über den Flanellfilter im Verlauf mehrerer Stunden in ein 3.000 l-Gefäß. Im Verlauf von 5 Minuten werden 1.350 l Wasser zu der Acetonlösung gegeben. Die Temperatur wird auf 25 °C eingestellt. Es fallen Hexogenkristalle aus, die überwiegend größer als 0,1 mm sind. Das abgeschiedene umkristallisierte Hexogen wird über einen Vakuumfilter abgesaugt. Die Acetondämpfe werden in einem Adsorber aufgefangen. Die Aceton-Wasser-Lösung wird filtriert und das Aceton durch Destillation vom Wasser getrennt. Der Verlust an Aceton beträgt ca. 60-70 l bezogen auf 100 kg umkristallisiertes Hexogen (URBANSKI 1964). Die Phlegmatisierung des Hexogens wird in einem temperierbaren Kessel mit Rührwerk durchgeführt. In diesen Kessel werden 450-500 l Wasser gegeben und auf 80-82 °C bzw. 88 °C erwärmt. In das warme Wasser werden 120 kg umkristallisiertes Hexogen geschüttet und 60-120 kg geschmolzenes Montanwachs zugegeben. Bei Verwendung von 5 % Montanwachs (bezogen auf Hexogen) wird die Temperatur auf 88 °C eingestellt, bei 10 % Montanwachs genügt eine Temperatur von 80-82 °C. Die Mischung wird gerührt und über einen Zeitraum von 2 Stunden abgekühlt (keine Endtemperatur angegeben). Das phlegmatisierte Hexogen wird über einen Vakuumfilter abgesaugt, getrocknet und gesiebt. Zur Unterscheidung von unphlegmatisiertem Hexogen und weiteren phlegmatisierten Zündersprengstoffen, z.B. Nitropenta, wird das Montanwachs blaugrün eingefärbt (URBANSKI 1964).

Nitropenta

Erstmals wurde Nitropenta im Jahre 1891 von TOLLENS und WIEGAND aus Acetaldehyd und Formaldehyd synthetisiert. Schon ab 1894 wurde es von der Rheinisch-Westfälischen Sprengstoff AG als Sprengstoff durch Nitrierung von Pentaerythrit hergestellt. Während des 2. Weltkrieges wurde es als Initialsprengstoff in Sprengkapseln und Nitropentapulvern eingesetzt (URBANSKI 1961). Während des 1. Weltkrieges wurde Nitropenta in Reinsdorf und Troisdorf hergestellt (UBA 1992). Nitropenta wurde während des 2. Weltkrieges in Geesthacht-Krümmel (375 moto), Geretsried (425 moto), Kraiburg, Ludwigshafen, Malchow (340 moto), Reinsdorf (180 moto) und Troisdorf (70 moto) produziert (PREUSS/HAAS 1987). Heute werden Nitropenta-Zündschnüre im Bergbau eingesetzt. Nitropenta wurde während des 2. Weltkrieges nach der sog. "Deutschen Methode" hergestellt. In einem halbkontinuierlichen Prozeß wurde Pentaerythrit mit Salpetersäure zu Nitropenta umgesetzt. Es liegen Produktionsbeschreibungen der Sprengstofffabriken in Krümmel (URBANSKI 1963, PB 925), Troisdorf (BIOS 1039, CIOS XXIV-3) und Geretsried (CIOS XXV-16) vor, die bis auf geringe Abweichungen identisch sind. In URBANSKI (1963) und im PB-Report No. 925 ist die Herstellung von Nitropenta nach der "Deutschen Methode" in Krümmel beschrieben. In einen Nitrator mit Rührwerk und Kühlvorrichtung werden 1.000 kg 98-99 %ige Salpetersäure und 200 kg Pentaerythrit eingefüllt. Die Salpetersäure wird aus einem Vorratsgefäß in einen Dosierer gesaugt, das Pentaerythrit wird mit Vakuum aus einem Lagerhaus in ein Vorrats- und Wiegehaus gesaugt, dort abgewogen und über eine Endlos-Schnecke in den Nitrator eingefüllt. Die Nitrierung dauert ca. 40 Minuten. Der Nitrator wird mit Natriumnitrat-Lösung (Temperatur -5 °C bis -10 °C) gekühlt, die Temperatur im Nitrator wird auf 15-20 °C eingestellt. Einige Minuten nach Beginn der Nitrierung wird eine weitere Charge Salpetersäure und Pentaerythrit vorbereitet und stufenweise in den Nitrator eingefüllt. Über einen Überlauf fließt kontinuierlich Reaktionslösung in einen zweiten Nitrator. Die Temperatur in diesem Nitrator wird durch Kühlung auf 10 °C eingestellt. Die im Nitrator frei werdenden nitrosen Gase werden abgesaugt und in einem Absorptionsturm mit Wasser berieselt. Es wird 20 %ige Salpetersäure gewonnen. Über einen Überlauf fließt kontinuierlich eine Suspension aus Nitropenta und 80 %iger Salpetersäure aus dem zweiten Nitrator in ein Verdünnungsgefäß mit Kühlvorrichtung. Es sind zwei Verdünnungsgefäße vorhanden. In einem dieser Verdünner wird durch Wasserzugabe die Salpetersäurekonzentration auf 30 % eingestellt. Die Temperatur wird auf 15-20 °C gehalten. Das Nitropenta wird periodisch durch Vakuumfiltration von der verdünnten Säure getrennt. Die verdünnte Säure wird mit der 20 %igen Salpetersäure aus der Absorption vereinigt und durch Hochkonzentration regeneriert. Das abfiltrierte Nitropenta wird mit Wasser vom Filter gespült und fließt über eine Rohrleitung in eine kontinuierliche Waschvorrichtung. In der Wasserwäsche wird das Nitropenta mit Wasser aufgeschwemmt und danach vom Wasser durch Vakuumfiltration getrennt. Das gewaschene Nitropenta wird 1,5 Stunden mit wäßriger Natriumcarbonat-Lösung gemischt und danach durch Vakuumfiltration abgetrennt. Das Filtrat muß alkalische Reaktion zeigen (URBANSKI 1963, PB 925). Die Ausbeute beträgt 96,8 % der Theorie. Aus 1.000 kg Pentaerythrit werden 2.250 kg Nitropenta gewonnen. Zur Produktion von 1.000 kg Nitropenta werden folgende Ausgangsstoffe benötigt: 444 kg Pentaerythrit, 2.240 kg 98-99 %ige Salpetersäure, ca. 900 l Wasser zur Verdünnung von Salpetersäure, Natriumcarbonat und Wasser für die Wäschen. Von den 2.240 kg Salpetersäure werden 800 kg für die Umsetzung benötigt, 1.280 kg fallen als 30 %ige Abfallsäure

an und 160 kg sind Verlust. Ein Teil dieser 160 kg Salpetersäure wird im Absorptionsturm in Form von nitrosen Gasen zurückgewonnen, der größere Teil geht als saures Abwasser bei der ersten Wasserwäsche verloren. Die 30 %ige Abfallsäure ist mit Nitropenta und weiteren Reaktionsnebenprodukten verunreinigt. Sie wird mit der verdünnten Salpetersäure aus der Absorptionsanlage vereinigt und durch Hochkonzentration regeneriert. Die Kondensate der Hochkonzentration sind mit diesen Produkten verunreinigt. Das erste Waschwasser ist sauer und enthält Salpetersäure, Nitropenta (Wasserlöslichkeit: 100 mg/l bei 50 °C) und weitere Reaktionsnebenprodukte. Das Abwasser der Carbonatwäsche ist basisch und enthält ebenfalls Nitropenta und Reaktionsnebenprodukte. Ob eine Neutralisation dieser Abwässer erfolgte, ist nicht bekannt. Das Nitropenta wird erneut mit Wasser gewaschen und mit Aceton umkristallisiert. Hierzu wird das Nitropenta mit einem Restwassergehalt von ca. 10 % in einen Stabilisator überführt, in 45 °C warmem Aceton gelöst und mit Natriumcarbonat versetzt. Für 200 kg eingesetztes Pentaerythrit werden 3 kg Natriumcarbonat und 1.000 l Aceton benötigt. Die Lösung wird auf 50 °C erwärmt und durch Filtration von festen Verunreinigungen befreit. Danach wird sie in einen Verdünner geleitet und dort bei einer Temperatur von 60 °C mit soviel Wasser versetzt, daß der Acetongehalt auf 50-55 % sinkt. Ein Teil des Nitropentas fällt aus und wird durch Filtration abgetrennt. Die filtrierte Lösung durchläuft sechs Destillationsapparaturen, in denen das Aceton bei Temperaturen von 85-100 °C stufenweise abdestilliert wird. Aus dem Wasser fällt Nitropenta aus, das durch Vakuumfiltration abgetrennt wird. Das bei der Destillation anfallende verdünnte Aceton wird durch fraktionierte Destillation aufkonzentriert und für die nächste Umkristallisation eingesetzt. Ein Teil des Nitropentas wird mit Montanwachs im Verhältnis 9:1 phlegmatisiert. In einem temperierbaren Phlegmatisierungskessel mit Rührwerk werden 1.200 kg auf 85 °C erwärmtes Wasser vorgelegt und 315 kg Nitropenta mit einem Wassergehalt von 10 %, 250 ml verdünnte Sudanrot-Lösung (zur Einfärbung des Produktes) sowie 28,5 kg Montanwachs zugegeben. Die Mischung wird bei einer Temperatur von 85 °C 10 Minuten gerührt. Durch Zugabe von kaltem Wasser wird die Temperatur auf 70 °C gesenkt und das phlegmatisierte Nitropenta durch Vakuumfiltration abgetrennt. Es wird mit kaltem Wasser gewaschen und zweistufig in Warmlufttrockenkammern bei einer Temperatur von 70 °C getrocknet. Das getrocknete, phlegmatisierte Nitropenta wird im Siebhaus mit einem Sieb von 2 mm Maschenweite gesiebt und in Lagerhäusern gelagert. Das nicht-phlegmatisierte Nitropenta wird mit einem Wassergehalt von 10-15 % gelagert (URBANSKI 1963, PB 925). Zur Umkristallisation und Phlegmatisierung von 1.000 kg Nitropenta werden folgende Ausgangsstoffe benötigt: 1.000 kg Nitropenta, 110 kg Montanwachs, 15 kg Natriumcarbonat, 5.000 l Aceton, 5.000 l Wasser zur Verdünnung von Aceton, 4.000 l Wasser zur Phlegmatisierung, 800 ml verdünnte Sudanrot-Lösung und Wasser für die Wäsche. Das Aceton wird durch fraktionierte Destillation zurückgewonnen. Die Verluste dürften insgesamt maximal ca. 10 % betragen. Das Abwasser aus der Umkristallisation ist mit Spuren von Aceton, Nitropenta und Reaktionsnebenprodukten belastet. Bei der Umkristallisation fallen feste Rückstände an (Reaktionsnebenprodukte), die eventuell deponiert wurden. Das Abwasser aus der Wäsche des phlegmatisierten Nitropentas ist gering mit Nitropenta belastet. Bei der Trocknung und Siebung des Nitropentas ist mit Austrag von staubförmigem Nitropenta über die Abluft zu rechnen.

Nitroglycerin

Nitroglycerin wurde erstmals im Jahr 1847 von SOBRERO durch Veresterung von Glycerin mit Salpetersäure und Schwefelsäure dargestellt. Er erkannte schnell den Sprengstoffcharakter der erhaltenen öligen Flüssigkeit. Die erste großtechnische Herstellung von Nitroglycerin wurde 1862 von NOBEL in Heleneborg bei Stockholm und 1863 von PETRUSCHEVSKIJ in Leningrad aufgenommen. Aufgrund der hohen Schlagempfindlichkeit des öligen Nitroglycerins, auch "Sprengöl" genannt, kam es in der Anfangszeit häufig zu ungewollten Explosionen, bis NOBEL im Jahr 1867 zufällig entdeckte, daß Nitroglycerin von Kieselgur adsorbiert wird und dann seine Schlagempfindlichkeit verliert. An Kieselgur adsorbiertes Nitroglycerin ist unter dem Namen "Dynamit" bekannt. Das nun handhabungssichere adsorbierte Nitroglycerin ("Dynamit") fand sehr schnell weltweite Verbreitung und ersetzte als ziviler Sprengstoff bald Schwarzpulver. Weitere von NOBEL entwickelte Nitroglycerin-Sprengstoffe sind die sog. Sprenggelatine (Mischung von Kollodiumwolle mit Nitroglycerin), verschiedene Dynamite (Sprenggelatine in Mischungen mit Natriumnitrat oder Ammoniumnitrat) und rauchloses Nitroglycerinpulver, das sog. "Ballisit". Nitroglycerin wird auch in Mischungen in gewerblichen Ammonsalpetersprengstoffen eingesetzt (URBANSKI 1963). Im 1. Weltkrieg und teilweise auch schon in der Zeit vor 1900 wurde Nitroglycerin bzw. Dynamit in den Fabriken in Bensberg, Brandenburg-Plaue, Coswig, Dömitz, Geesthacht-Krümmel, Hohenlimburg, Leverkusen, Neumarkt, Reinsdorf, Sythen und Würgendorf produziert (UBA 1992). Im Jahr 1936 wurden in Deutschland 6.600 t Nitroglycerin hergestellt, 2.600 t entfielen auf zivile und 4.000 t auf militärische Zwecke (BA/MA RH 3/252). Während des 2. Weltkrieges wurde Nitroglycerin bzw. Dynamit in Coswig, Dreetz, Forst, Geesthacht-Krümmel, Gnaschwitz, Klietz, Kraiburg, Leverkusen, Liebenau, Neumarkt und Reinsdorf hergestellt (UBA 1992). In Deutschland wurden bis zum Ende des 2. Weltkrieges im wesentlichen kontinuierliche Methoden zur Nitroglycerin-Herstellung im industriellen Maßstab eingesetzt. Im folgenden werden zwei kontinuierliche Methoden nach URBANSKI (1963) beschrieben, die im 2. Weltkrieg eingesetzt wurden.

Kontinuierliche Nitroglycerin-Herstellung nach der Methode von SCHMID-MEISSNER:

In SCHMID-MEISSNER-Anlagen konnte neben Nitroglycerin auch Diethylenglycoldinitrat (DEGN) hergestellt werden. Anlagen des SCHMID-MEISSNER-Typs wurden u.a. von der Fa. EIBIA zur Nitroglycerin- und DEGN-Herstellung eingesetzt (BIOS 1039). Der Produktionsablauf ist in URBANSKI (1963) beschrieben. Die Mischsäure wird über einen keramischen Filter von Verunreinigungen befreit und in einen Vorratsbehälter eingefüllt. Von diesem Vorratsbehälter wird die Mischsäure mit Druckluft in diskreten Mengen in den Nitrator gedrückt. Die Zusammensetzung der Mischsäure ist nicht angegeben. Das Glycerin wird in einem Vorratsbehälter erwärmt, mit einem Filter aus Bronzegeflecht gefiltert, in ein Dosiergefäß überführt und von dort in diskreten Mengen in den Nitrator geleitet. Die Mischung wird gerührt, es entsteht permanent Nitroglycerin. Die Oberphase der Reaktionsmischung wird kontinuierlich aus dem Nitrator in einen Separator geleitet, wo sich die Abfallsäure (Unterphase) von dem öligen Nitroglycerin (Oberphase) scheidet. Ebenfalls kontinuierlich wird Abfallsäure über einen Syphon am Boden des Nitrators in einen Abfallsäurebottich geleitet. Die Abfallsäure aus dem Separator wird auch in diesen Bottich geleitet. Von dort wird

sie mit Druckluft in ein Nachscheidegefäß gedrückt, in dem sich weiteres Nitroglycerin abscheidet. Die Nitroglycerinphasen werden vereinigt und das Nitroglycerin gewaschen. Bei Beginn der kontinuierlichen Produktion ist das entstandene Nitroglycerin mit Rückständen aus dem Nitrator und dem Separator verunreinigt, es ist trübe. Das trübe Nitroglycerin wird in die Hilfswäsche überführt. Die Waschkolonnen bestehen aus nichtrostendem Stahl bzw. Glasringen, die mit Stahlstangen zusammengehalten werden. Am Kopf der Kolonne liegt ein Entlüftungsrohr, der Boden ist gelocht. Die Wäsche wird ebenfalls kontinuierlich durchgeführt. In die erste Waschkolonne wird eine Emulsion aus Nitroglycerin und kaltem Wasser eingeführt und in den unteren Teil der Kolonne geleitet. Die Emulsion wird gerührt, zusätzlich wird durch den gelochten Boden Druckluft eingeblasen. Die Emulsion steigt nach oben und wird über einen Überlauf in einen Zwischenseparator geführt, in dem sich das Nitroglycerin vom Wasser scheidet. Dieses Nitroglycerin wird mit 3 %iger Natriumcarbonat-Lösung emulgiert und in einer zweiten Waschkolonne wie oben beschrieben gewaschen, in einen Separator geleitet und die Natriumcarbonat-Lösung vom Nitroglycerin getrennt. Das Nitroglycerin wird mit warmem Wasser emulgiert und in einer dritten Waschkolonne gewaschen. Nach der dreistufigen Wäsche wird das Nitroglycerin erneut mit verdünnter Natriumcarbonat-Lösung emulgiert. Die Emulsion wird über eine Schikane geleitet, wo die endgültige Trennung vorgenommen wird. Das Nitroglycerin wird im letzten Schritt mit Wasser stabil gewaschen (URBANSKI 1963). Als Ausgangsprodukte werden benötigt: Salpetersäure, Schwefelsäure, Glycerin, Natriumcarbonat und Wasser. Es fällt Abfallsäure an, die mit einigen Prozent Nitroglycerin sowie mit Dinitroglycerin und Estern der Schwefel- und Salpetersäure verunreinigt ist. Die Ester der Schwefel- und Salpetersäure setzen sich im Abfallsäurebottich teilweise zu Nitroglycerin um. Ein Teil der Abfallsäure wird zu Beginn der kontinuierlichen Nitrierung eingesetzt, der Rest wird durch Denitrierung und Hochkonzentration regeneriert. Die Verluste an Salpetersäure betragen ca. 8 %, die an Schwefelsäure ca. 1 %. Der Verlust an Glycerin beträgt ca. 2 % (URBANSKI 1963). Die Abwässer der Natriumcarbonat- und Wasserwäschen sind mit Nitroglycerin verunreinigt (Wasserlöslichkeit bei 20 °C: 1,8 g/l). Neben Nitroglycerin ist als Nebenprodukt in den Abwässern auch Dinitroglycerin vorhanden. Diese Abwässer sind sauer und können in Absetzbecken mit Kalk neutralisiert werden. In einem Patent der Dynamit AG aus dem Jahr 1918 wird die Neutralisation des Wassers mit Ammoniak und nachfolgender Eindampfung empfohlen. Es wird ein Gemisch erhalten, das Nitrate und Sulfate enthält. Der Einsatz dieses Gemisches als Düngemittel wird empfohlen (URBANSKI 1963).

Kontinuierliche Nitroglycerin-Herstellung nach der Methode von BIAZZI:

In URBANSKI (1963) ist die kontinuierliche Nitroglycerin-Herstellung nach der Methode von BIAZZI am Beispiel der Fabrik Schlebusch beschrieben. Die Mischsäure, bestehend aus je 50 % Salpetersäure und 50 % Schwefelsäure, wird 10 Tage vor Verwendung in einem Behälter angesetzt. In dieser Zeit setzen sich Verunreinigungen ab, die entfernt werden. Die Mischsäure wird über einen Gewebefilter in einen Nitrator mit Rührwerk und Kühlmantel, der ein Volumen von 250 l besitzt, gedrückt. Die Kühlung wird mit sogenannter "Sole", einer wässrigen Natriumnitrat-Lösung, vorgenommen. Das Glycerin und die Mischsäure werden im Verhältnis 1:5 in den Nitrator eingeführt. Zur Vermeidung von Explosionen (bei starker Temperaturerhöhung des Reaktionsgemisches) ist am unteren Ende des Nitrators ein Glasring angebracht, der sich mit einem Hammer pneumatisch

zertrümmern läßt. Der Inhalt des Nitrators fließt nach Zertrümmerung des Glasringes in einen mit 95 %iger Schwefelsäure gefüllten Sicherheitsbottich. Drei bis vier Minuten nach Beginn der Nitrierung wird die überstehende Emulsion über einen Überlauf aus dem Nitrator in einen zylindrischen Separator aus nichtrostendem Stahl geleitet. Durch die tangentielle kontinuierliche Zuführung der Emulsion wird eine schnelle Trennung von Nitroglycerin (Oberphase) und Abfallsäure (Unterphase) erreicht. Die Phasentrennung erfolgt bei Anwendung der BIAZZI-Methode innerhalb von 10 Minuten. Die Abfallsäure fließt kontinuierlich durch einen Syphon am Boden des Separators in einen zweiten Separator, in dem sich weiteres Nitroglycerin abscheidet. Nach der zweiten Nitroglycerin-Abscheidung wird die Abfallsäure in ein Verdünnungsgefäß geleitet und dort mit 3-4 % Wasser verdünnt. Die verdünnte Abfallsäure wird in ein Nachscheidegefäß geleitet, wo die letzte Nitroglycerin-Abscheidung erfolgt. Aus 1.000 kg Abfallsäure werden in der Nachscheidung 6 kg Nitroglycerin gewonnen. Die Abfallsäure besitzt die Zusammensetzung 11 % Salpetersäure, 73,7 % Schwefelsäure, 14 % Wasser und 1,3 % Nitroglycerin. Die abgeschiedenen Nitroglycerin-Phasen werden vereinigt. Das Nitroglycerin läuft in das erste Waschgefäß aus nichtrostendem Stahl, in dem es unter Rühren mit Wasser gewaschen wird. Die wäßrige Lösung wird in einen Separator geleitet, wo sich das Nitroglycerin vom Wasser scheidet. Das Washwasser enthält 10,6 % Salpetersäure, 11 % Schwefelsäure und 0,7 % Nitroglycerin. Es wird zur Nachscheidung in einen Separator geleitet. In der zweiten Wäsche wird das Nitroglycerin mit einer 15 %igen Natriumcarbonat-Lösung in einem Gefäß aus nichtrostendem Stahl mit Rührwerk neutralisiert. Die Emulsion wird nach Beendigung der Wäsche in einen Separator geleitet, in dem das Nitroglycerin von der Natriumcarbonat-Lösung getrennt wird. Das gewaschene Nitroglycerin wird in einen Aluminiumtankwagen geleitet und im Nitroglycerinlager in Aluminiumtanks in Chargen von 600 kg gelagert. Das gewaschene Nitroglycerin enthält ca. 1,5 % Wasser, das sich im Verlauf einiger Tage an der Oberfläche des Nitroglycerins abscheidet und abgesaugt wird. Mit dieser kontinuierlichen Methode können 800-1.000 l Nitroglycerin pro Stunde produziert werden. Aus 1.000 kg Glycerin gewinnt man 2.320 kg Nitroglycerin. Der Energieverbrauch liegt bei 75 m³ Druckluft, 7,5 kWh Strom und 7,5 m³ Wasser. Als Ausgangsprodukte werden benötigt: Salpetersäure, Schwefelsäure, Glycerin, Natriumcarbonat, Natriumnitrat und Wasser. Es fällt eine Abfallsäure der Zusammensetzung 11 % Salpetersäure, 73,7 % Schwefelsäure, 14 % Wasser und 1,3 % Nitroglycerin an. Die Abfallsäure wird durch Denitrierung und Hochkonzentration regeneriert. Das Abwasser der ersten Wäsche ist sauer. Es enthält 10,6 % Salpetersäure, 11 % Schwefelsäure und 0,7 % Nitroglycerin. Ein Teil des Nitroglycerins wird durch Nachscheidung zurückgewonnen. Das Abwasser der Natriumcarbonatwäsche enthält ebenfalls Nitroglycerin, von dem ein Teil bei der Nachscheidung zurückgewonnen wird. Neben Nitroglycerin ist in den Abwässern als Nebenprodukt auch Dinitroglycerin vorhanden (URBANSKI 1963).

Guanidinnitrat

Guanidinnitrat ist ein wichtiges Zwischenprodukt für die industrielle Herstellung von Nitroguanidin und Aminoguanidin. Es wurde als Komponente in gießbaren Sprengstoffgemischen auf der Basis von Ammoniumnitrat verwendet. Schon im Jahr 1890 schlug GAENSA den Einsatz von Guanidinnitrat als Komponente von rauchschwachen Pulvern vor. GERARD machte 1904 den Vorschlag, Guanidinnitrat in Gießgemischen mit Ammoniumnitrat als Sprengstoffkomponente zu verwenden (URBANSKI 1963). Während des 2. Weltkrieges wurde Guanidinnitrat in Leverkusen und Piesteritz produziert (UBA 1992). In URBANSKI (1963) ist die Herstellung von Guanidinnitrat, wie sie in deutschen Fabriken während des 2. Weltkrieges durchgeführt wurde, beschrieben. In einen Autoklaven wird eine Mutterlaugenlösung aus der vorangegangenen Umsetzung eingefüllt, die 600 g/l Ammoniumnitrat und 40 g/l Ammoniak enthält. Über einen Vorratsbehälter werden pro Liter Lösung 500 g Calciumcyanamid zugegeben. Der Autoklav wird verschlossen und mit Wasser gekühlt. Die Reaktionstemperatur wird unterhalb von 100 °C gehalten. Danach wird so lange Kohlendioxid eingeleitet, bis dieses nicht mehr von der Lösung absorbiert wird. Nach Sättigung der Lösung mit Kohlendioxid wird das Reaktionsgemisch mit Dampf auf 160 °C erwärmt. Über ein Verbindungsventil wird das entweichende Ammoniak in einen zweiten Autoklaven geleitet, in dem wäßrige Ammoniumnitratlösung vorgelegt ist. Nachdem das Ammoniak im zweiten Autoklaven von der Ammoniumnitratlösung absorbiert worden ist, wird die Reaktionsmasse (Calciumcarbonat-Suspension und gelöstes Guanidinnitrat) in einen Vorratsbehälter überführt und dort mit Mutterlauge aus der vorherigen Umsetzung im Verhältnis 1:1 verdünnt. Das Calciumcarbonat wird mit einem Trommelvakuumfilter abgetrennt und mit Wasser ausgewaschen. Die Reaktionslösung und das Waschwasser werden vereinigt, in einem Vorwärmer erwärmt und in einem Verdampfer soweit eingedampft, daß die Lösung eine Konzentration von 300 g Guanidinnitrat pro Liter Wasser besitzt. Die heiße Lösung wird durch einen Plattenfilter gedrückt und über einen Vorratsbehälter in den Kristallisationsbehälter überführt. Dort läßt man die Lösung auf 20-25 °C abkühlen. Das Guanidinnitrat fällt kristallin aus. Es wird zusammen mit der Mutterlauge in eine Zentrifuge überführt, in der das Guanidinnitrat abzentrifugiert wird. Das abzentrifugierte Guanidinnitrat wird in einem Trockenraum getrocknet. Die verbleibende Mutterlauge wird in den ersten Autoklaven eingefüllt und dort mit Ammoniumnitrat auf eine Konzentration von 600 g/l und mit Ammoniak auf eine Konzentration von 40 g/l eingestellt. Die Ausbeute wird zu 50-55 % der Theorie angegeben (URBANSKI 1963).

Nitroguanidin

Erstmals stellte JOUSSELIN in den Jahren 1877 bis 1879 Nitroguanidin durch Einwirkung von wasserfreier Salpetersäure oder Schwefelsäure auf Guanidinnitrat her. Aus der Herstellung von Nitroguanidin durch Einwirkung von Schwefelsäure wurde die industrielle Methode entwickelt. Schon seit Anfang dieses Jahrhunderts besteht für Nitroguanidin als Explosivstoff Interesse, so wurde es als Komponente verschiedener Sprengstoffgemische, z.B. schmelzbarer Dreistoff-Gemische, die außer Nitroguanidin auch Ammoniumnitrat und Guanidinnitrat enthalten (das sogenannte "Albit"), vorgeschlagen. Vor dem 1. Weltkrieg diente das Nitroguanidin als Füllung von Sprengschnüren in französischen Gruben, jedoch fand es als Sprengstoff keine breitere Verwendung (URBANSKI 1964). In Deutschland wurde Nitroguanidin in Mischungen mit Ammoniumnitrat und Paraffin als Füllungen in

Minen eingesetzt (FEDOROFF 1974). Erst während des 2. Weltkrieges, als man verstärkt rauchschwache und wenig erosive Nitroglycerin- und Diethylenglycoldinitrat-Pulver mit einem Zusatz von Nitroguanidin verwendete, erlangte das Produkt große Bedeutung. Ebenso wurde es Anfang des zwanzigsten Jahrhunderts aufgrund seiner Eigenschaft geringer Erosionswirkung als Komponente für Schießmittel aktuell. Die Umsetzung in die Praxis gestaltete sich jedoch schwierig, da das Nitroguanidin mit der kolloiden Nitrocellulose keine feste Lösung bildet und als Komponente, die sich mit dem Kolloid verbindet, das Pulver bröckelig macht (das betrifft hauptsächlich Nitrocellulosepulver). RECCHI machte 1906 darauf aufmerksam, daß das Nitroguanidin, um einen Verlust des Produktes an Elastizität und mechanischer Festigkeit zu vermeiden, in rein kolloidem Nitroglycerinpulver verwendet werden könnte. Diese Überlegung gewann jedoch erst praktische Bedeutung, als das Nitroguanidin aus Luftstickstoff über Cyanamid hergestellt wurde, und als man Diethylenglycoldinitrat als Komponente von vollkommen kolloiden Pulvern, die sich durch größere Elastizität und höhere mechanische Festigkeit als Nitroglycerinpulver auszeichnen, verwendete (URBANSKI 1964). Während des 2. Weltkrieges wurde Nitroguanidin an den Standorten Christianstadt, Döberitz, Geesthacht-Düneberg (200 moto), Hohensaaten (600 moto), Leverkusen und Uckermünde (250 moto) hergestellt. An den Standorten Klietz, Reinsdorf (150 moto) und Torgelow wurde während des 2. Weltkrieges Nitroguanidin-Pulver produziert (UBA 1992). In URBANSKI (1964) wird die Herstellungsmethode von Nitroguanidin beschrieben, die in Deutschland während des 2. Weltkrieges angewandt wurde. Sie beruht auf der Dosierung von Guanidinnitrat in einem Reaktor, in dem 98 %ige Schwefelsäure vorgelegt ist. Die Reaktionstemperatur wird durch Kühlung bei maximal 45 °C gehalten. Im Verlauf der Reaktion bildet sich sehr schnell das Sulfat des Nitroguanidins. Nachdem man die Charge aus dem Nitrator in den Verdünner abgelassen hat, scheidet sich das Nitroguanidin ab. Das im Verdünner vorgelegte Wasser wird, ebenso wie die Mutterlauge und das Waschwasser, auf 0 °C abgekühlt. Die Suspension von Nitroguanidin in 20 %iger Schwefelsäure wird zentrifugiert, danach wird das Produkt mit Wasser ausgewaschen und auf einen Feuchtigkeitsgehalt von etwa 25 % abzentrifugiert. In einem Gemisch aus heißem Wasser und Mutterlauge aus der vorhergehenden Kristallisation wird das saure Rohnitroguanidin gelöst, dabei verwendet man auf 1 Teil Nitroguanidin 14 bis 16 Teile Lösungsmittel. Nachdem die Lösung mit Ammoniak neutralisiert worden ist, wird sie filtriert und bei einer Temperatur von etwa 100 °C in einen evakuierten Apparat gesaugt, wodurch die Temperatur der Lösung auf 45 °C erniedrigt wird. Nun entsteht ein Kristallbrei, der zentrifugiert wird, wobei Nitroguanidin mit 6 % Wasser gewonnen wird. Die Mutterlaugen werden in den Produktionsprozeß zurückgeführt. Das kleinkristalline Nitroguanidin ist in dieser Form für die Pulverherstellung günstig. Soll das Nitroguanidin als Sprengstoff zum Pressen verwendet werden, wird die Nitroguanidin-Lösung bei erniedrigtem Druck rasch eingedampft, wodurch ein feinkristallines Produkt entsteht. Will man Nitroguanidin in einem schmelzbaren Gemisch mit TNT verwenden, läßt man das Produkt aus einer Lösung unter Zugabe eines Schutzkolloids langsam auskristallisieren. Dabei entsteht Nitroguanidin in Form von verhältnismäßig großen, regelmäßigen Kristallen (URBANSKI 1964). Die Ausbeute beträgt 91 % der Theorie. Zur Produktion von 1.000 kg Nitroguanidin werden folgende Ausgangsstoffe benötigt: 1.360 kg Guanidinnitrat, 3.000 kg 98 %ige Schwefelsäure, Ammoniak und Wasser. Nach der beschriebenen Methode fallen saure Abwässer aus der Wäsche an.

Nitrocellulose

Ausgangsstoff für die Nitrocellulose ist die Cellulose, wobei die der Baumwolle am geeignetsten ist. Als bestes Rohmaterial sind Abfälle aus den Baumwoll- und Garnspinnereien zu nennen (BAK R25/132, KEDESDY 1909). Sie bildeten im 1. Weltkrieg die Rohstoffbasis zur Produktion von Nitrocellulose. Daneben wurde Rohbaumwolle (Linters) sowie Holzcellulose (Sulfitcellulose) eingesetzt. Letztere wurde auch schon im 1. Weltkrieg benutzt. Sie fand ab den 30er Jahren im steigenden Maße Verwendung (BA/MA RH 3/252, BAK R25/132, VOIGT 1913). Die zweite wesentliche Komponente ist die Nitriersäure. Sie besteht aus einer Mischung von Salpetersäure und Schwefelsäure. In Abhängigkeit vom benötigten Stickstoffgehalt muß bei höher nitrierten Nitrocellulosen die Schwefelsäure durch Oleum ersetzt werden (BA/MA RH 3/252). Oleum ist eine Lösung von Schwefeltrioxid in konzentrierter Schwefelsäure. Während die Herstellung von Collodiumwolle nur den Einsatz konzentrierter Schwefelsäure verlangte, war bei der Erzeugung von Schießbaumwolle die Verwendung von Oleum erforderlich. Im Gegensatz zu den Nitrierungen anderer organischer Körper trat hierbei ein starker, z. T. sogar restloser Verlust des eingesetzten Oleums auf, der durch die große Verdünnung der Schwefelsäure beim Waschprozess bedingt war, die eine Wiederkonzentration der Säure unwirtschaftlich machte (BA/MA RH 3/252).

Aufarbeitung von Baumwolle

Sowohl die Rohbaumwolle als auch die Baumwollabfälle bedürfen vor der Nitrierung einer Reinigung. Die Rohbaumwolle enthält eingetrocknete Zellstoffreste, Protoplasma und deren Zersetzungsprodukte, Pflanzenleime und -fette etc., die entfernt werden müssen. Bei der Abfallbaumwolle kommen noch Verunreinigungen wie Maschinenöl, Schweiß, Staub etc. hinzu (VOIGT 1913). Werden diese Verunreinigungen nicht entfernt, so können z. B. Selbstzersetzungen und Brände beim Nitrieren auftreten und die Lagerbeständigkeit der Nitrocellulose wird herabgesetzt bzw. der Aufwand zum Stabilisieren wird beträchtlich größer. Auch die Anwesenheit von Metallteilchen ist zu vermeiden, da sie sich nur schwer von der Faser auswaschen lassen und dann katalytische Zersetzungs Vorgänge einleiten können (VOIGT 1913). Zur Reinigung der Baumwollen sind unterschiedliche Methoden in Gebrauch. Üblicherweise wird die Baumwolle in Chargen von 3.000 kg in einem Autoklaven unter Druck mit einer 1 - 3 %ige Natriumhydroxidlösung etwa 2 - 6 Stunden lang gekocht. Die Temperatur beträgt 105 - 140 °C. Die enthaltenen Fette und harzartigen Verbindungen werden unter diesen Bedingungen gelöst (URBANSKI 1965). Zusätze von Rizinusöl oder Türkischrotöl verbessern diesen Vorgang. Unter Türkischrotöl oder Sulforicinat wird ein Gemenge aus verschiedenen Verbindungen, insbesondere aus Ricinusöl, Ricinolsäure und Dihydroxystearinsäure sowie deren Schwefelsäureester und aus Lactonen, Anhydriden und Polymeren der Ricinolsäure verstanden (RÖMPP 1989/92). Daneben werden Calciumchloridhypochlorid (sog. Chlorkalk) oder Natriumhypochlorid eingesetzt. Zur Entfernung von Mineralölverunreinigungen auf der Baumwolle wird auch das sog. Tetrapol, ein Mittel, das i. w. aus Tetrachlormethan und Tetrachlorethen besteht, verwendet (KEDESDY 1909, VOIGT 1913, ULLMANN "Gespinstfaser, Chemische Veredelung" 1919). Nachdem dieser Vorgang abgeschlossen ist, wird der Autoklav entleert. Die behandelte Baumwolle wird anschließend mit Wasser gewaschen, um Reste der Lauge zu entfernen. Der Wasserverbrauch beträgt 150 m³ pro Tonne Baumwolle (URBANSKI 1965).

Aufarbeitung von Holzzellstoff

Bei der Verwendung von ungebleichtem Holz- bzw. Sulfitzellstoff als Rohstoffbasis ist eine Bleichung erforderlich. Eine Möglichkeit besteht darin, Calciumdisulfit-Lösungen einzusetzen (sog. Sulfit-Bleiche). Der Behandlungsvorgang wird für ca. 7 - 30 Stunden bei einer Temperatur von 120 - 145 °C durchgeführt (URBANSKI 1965). Bei der sog. Sulfat-Bleiche wird eine Bleichlösung von Natriumhydroxid, Natriumsulfid und Natriumcarbonat in einem Verhältnis von 65 : 15 : 20 verwendet. Die Konzentration der Lösung beträgt 10 - 12 % bezogen auf die Natronlauge. Die Temperatur wird auf 170 - 175 °C eingestellt. Der Bleichvorgang dauert ca. 6 Stunden (URBANSKI 1965). Weiterhin können Chlorkalk oder sog. elektrolytische Bleichlaugen eingesetzt werden (BAK R25/132). Elektrolytische Bleichungen werden auf elektrochemischem Weg hergestellt. Als reaktive bzw. bleichende Komponente dient auch hier Natriumhypochlorid (ULLMANN "Chlorbleichungen" 1916). Nach dieser Vorbereitung der Rohstoffe, die in Apparaten unterschiedlicher Ausführungsform durchgeführt wird (vgl. hierzu ECKELT 1926), erfolgt ein gründliches Waschen in den Apparaten. Anschließend wird das überschüssige Wasser abgeschleudert. Die geschleuderte Cellulose wird in einer Naßzupfmaschine in kleine Flocken zerteilen und gelangt dann zur Trocknung. Diese erfolgt unter Vakuum in Zylindern oder Trockenschränken, bis die Cellulose nur noch einen Restfeuchtigkeitsgehalt von 1 % enthält (VOIGT 1913, ECKELT 1926). Während des 2. Weltkrieges wurden in Deutschland auch sog. pneumatische Trockner entwickelt, wie sie auch aus anderen Industriezweigen schon bekannt waren. Das Prinzip beruht darauf, daß die Cellulose in einen Strom heißer Luft eingespeist und mit ihr bewegt wird. Die Temperatur beträgt bei dem Trocknungsvorgang ca. 80 - 110 °C. Der Restfeuchtigkeitsgehalt beträgt ca. 2 % (URBANSKI 1965).

Nitrierung der Cellulose

In dem sogenannten Nitrierwerk erfolgt die eigentliche Nitrierung der Cellulose mit der Nitriersäure. Diese wird in Abhängigkeit vom gewünschten Stickstoffgehalt der Nitrocellulose durch Mischen von Schwefelsäure, Salpetersäure und Wasser eingestellt. In der Praxis beträgt das Mischungsverhältnis ca. 2,5 - 3 Schwefelsäure zu Salpetersäure (URBANSKI 1965). VOIGT beschreibt die ursprüngliche Verfahrensweise folgendermaßen (VOIGT 1913): "Anfänglich wurde die Nitrierung in Anlehnung an die Laboratoriumsversuche in Töpfen oder in gußeisernen Kästen vorgenommen. Die Baumwolle wurde mittels eiserner Gabeln in die Säure eingetaucht und dann wurde die überschüssige Säure auf einem Rost wieder abgepreßt, so daß die Säure in den Kasten zurückfloß. Die ausgedrückte Baumwolle wurde in Chargen zu je 1 kg in Tontöpfe gefüllt, in denen sie 12 bis 24 Stunden verblieb, um "nachzunitrieren". War ungefähr die Hälfte der Mischsäure im Kasten verbraucht, so wurde frische Säure nachgefüllt, bis ein bestimmter Wassergehalt erreicht war, worauf dann die "Abfallsäure" denitriert, d. h. auf Schwefel- und Salpetersäure verarbeitet wurde. Diese Arbeitsweise ergab ein gut durchnitriertes Produkt, allerdings wurde die erwünschte Gleichmäßigkeit in der Qualität nicht immer erreicht. Andererseits aber war das Verfahren sehr kostspielig, weil es nicht zu vermeiden war, daß zuweilen beim Nachnitrieren Zersetzungen vorkamen, die sich auf den ganzen Vorrat von Töpfen ausdehnten und die gesamte Tagesproduktion vernichteten. Bei einer anderen Arbeitsweise wurde wie folgt verfahren: Die Baumwolle wurde in Chargen zu je 1 kg mit 25 kg Säure in eiserne

Töpfe eingetragen, gründlich untergetaucht und von Zeit zu Zeit eingedrückt, um einer Entmischung der Säure möglichst vorzubeugen. Nach 1/2 bis 3/4 Stunde wurde die ganze Topfbeschildung in eine Zentrifuge gestürzt, die Säure abgeschleudert und die abgeschleuderte Schießbaumwolle wurde in die Vorwaschbottiche entleert. Auch dieses Verfahren war wenig rationell, erforderte viele Arbeitskräfte und großen Materialverschleiß, sowie eine intensive Beaufsichtigung, um ein einigermaßen gleichmäßiges Fabrikat zu erzielen." Aus diesen Vorgehensweisen entwickelten sich i. w. drei verschiedenartige Einrichtungen zur Durchführung der Cellulosenitrierung: Nitriertöpfe und Nitrierzentrifugen sowie das sog. Thomsenverfahren (KAINER 1950, URBANSKI 1965).

Nitriertöpfe

Sie sind aus besonders widerstandsfähigem Material gegossen und fassen etwa 700 - 750 kg Säure. Zum Durchmischen dienen zwei Rührer mit ineinander greifenden Armen. Zur Durchführung der Nitrierung wird der Topf etwa zur Hälfte mit Säure gefüllt. Auf die hierfür vorgesehene Öffnung wird ein Trichter aus Aluminiumblech gesetzt. Die Temperatur liegt zwischen 20 - 25 °C. Unter weiterem Säurezulauf wird dann 10 - 12 kg getrocknete Cellulose eingetragen. Hierbei werden die Rührer eingeschaltet, um die Cellulose sofort unter die Säure zu tauchen. Nach beendeter Zugabe von Cellulose und Säure wird noch einige Minuten gerührt, bis ein gleichmäßiger Brei entstanden ist, der jedoch nicht zu dünn werden darf. Die Mischung bleibt dann ruhig stehen. Etwa vorhandene Klumpen, die sich leicht aus Baumwollstaub bilden und auf der Säure aufschwimmen, werden abgeschöpft, da sie schlecht durchnitrieren und die Löslichkeit der Nitrocellulose beeinträchtigen. Nach einer Nitrierzeit von 30 - 60 Minuten, je nach der Arbeitsweise des Betriebes und der angewendeten Temperatur, wird das Nitriergemisch in die im unteren Stockwerk befindliche Zentrifuge eingelassen.

Nitrierzentrifugen

Während die Nitriertöpfe lediglich zur Durchführung der chemischen Reaktion dienen und das Abschleudern der verbrauchten Säure in einer besonderen Zentrifuge erfolgt, dienen die Nitrierzentrifugen sowohl zur Umsetzung der Cellulose mit der Mischsäure als auch zur Entfernung der überschüssigen Säure. Sie bestehen aus einem eisernen Gehäuse auf Steinfundament, in dem sich mit senkrechter Achse eine durchlochte Trommel von z. B. 130 cm Durchmesser dreht. Ähnlich wie bei den Nitriertöpfen sind Rohrleitungen für den Zu- und Ablauf der Säure und ein Deckel zum Einfüllen der Cellulose sowie ein Ventilatorenanschluß vorgesehen. Trommel und Gehäuse werden mit Säure gefüllt. Die Temperatur beträgt ca. 20 - 30 °C. Bei langsamer Drehung wird dann getrocknete Cellulose (z. B. 11 - 15 kg) mit Aluminiumgabeln in die Säure getaucht. Die Zentrifuge wird geschlossen. Während der Nitrierung läuft die Zentrifuge mit einer Geschwindigkeit von 20 bis 30 Umdrehungen pro Minute. Die Nitrierzeit beträgt 20 - 60 Minuten. Die nach außen gedrängte Säure läuft über den Rand der gelochten Trommel nach unten, dann unterhalb der Trommel in die Mitte, steigt dort hoch und tritt durch die dort angebrachten Öffnungen wieder in das Innere der Trommel. Die Cellulose wird also ständig radial von der Säure durchströmt. Die Nitrierzeit und die Nitriertemperatur richten sich nach der Art der herzustellenden Nitrocellulose. Nach

beendeter Einwirkung läßt man die Säure abfließen und schleudert mit einer Geschwindigkeit von etwa 800 Umdrehungen pro Minute die Nitrocellulose ab.

Thomson-Verfahren

Im Unterschied zu den Nitrierzentrifugen wird die überschüssige Säure nicht abgeschleudert, sondern nach Beendigung der Nitrierung durch langsames Zufließen von Wasser verdrängt. Die Nitriergefäße sind hierbei von verhältnismäßig flacher Form (Pfannen mit Deckel). Die Cellulose ruht auf einem Sieb und ist von einem weiteren Sieb bedeckt. Nach beendeter Nitrierung läßt man die Säure langsam nach unten abfließen und gleichzeitig von oben her Wasser mit so geringer Geschwindigkeit zufließen, daß sich Säure und Wasser nicht mischen. Die verbrauchte Säure bleibt längere Zeit unverdünnt, dann folgt für kurze Zeit verdünnte Säure, und schließlich saures Washwasser. Diese Arbeitsweise zeigt neben dem Vorzug der Säureeinsparung auch verschiedene Nachteile. So dauert das Verdrängen der Säure sehr lange, da sich bei zu schnellem Wasserzufluß die Säure mit Wasser mischt, was zu einer Denitrierung der Nitrocellulose führt. Außerdem ist die Aufarbeitung der großen Mengen an verdünnter Säure sehr umständlich. Man ist daher von der Benutzung der Thomson-Anlage wieder abgekommen.

Abschleudern der Nitrocellulose

Nach Beendigung des Nitriervorganges wird die Nitrocellulose, wie schon erwähnt, in Zentrifugen von der überschüssigen Säure so weit wie möglich befreit. Hierzu dienen entweder die Nitrierzentrifugen selbst oder besondere Schleudertrommeln, in die das Nitriergemisch langsam eingelassen wird. Die Säuren haften so hartnäckig an der Faser, so daß trotz vielfältiger Verfahrensvarianten eine erhebliche Menge Säure verloren geht. Um dies zu vermeiden, wurden Zentrifugen entwickelt, in die während des Laufens Schwefelsäure eingespritzt werden kann. Die anhaftende Säure wird aus den bereits abgeschleuderten Fasern verdrängt. Durch Einspritzen von Wasser kann auch die Schwefelsäure wieder gewonnen werden, allerdings nur in verdünnter Form (KAINER 1950). Während des 2. Weltkrieges wurde in Krümmel und Aschau ein verändertes Verfahren angewandt (URBANSKI 1965). Hierbei wurde die Cellulose in Papierform (Krepp) nitriert. Die Nitrierung erfolgte in einem Rührkesselreaktor. Die Temperatur der Säure betrug 30 °C (Krümmel) bzw. 18 °C (Aschau). In Krümmel wurden Chargen von 25 kg 30 Minuten lang, in Aschau Chargen von 21 kg 40 Minuten lang nitriert. Die Temperatur nach der Nitrierung betrug 25 °C. Nach der Nitrierung wurde der Inhalt des Reaktors einer Zentrifuge zugeleitet und die Säure abgeschleudert. Die Abfallsäure wurde der Säureregeneration zugeführt (BIOS 1039, CIOS XXVII-73, URBANSKI 1965).

Waschen und Stabilisierung

Die Nitrocellulose enthält nach dem Abschleudern noch einen Säuregehalt von etwa 1 %. Sie wird in sog. Vorwaschbottichen mehrmals mit kaltem Wasser gewaschen. Aus den Vorwäschern gelangt das Nitrirgut in die Kocher, in denen es mit Dampf unter fünf- bis achtmaliger Wassererneuerung stabil gewaschen wird. Die Kocher besitzen ein Fassungsvermögen von 2 - 50 m³. Dieser Kochvorgang kann bis zu mehreren Tagen dauern. In der Fabrik in Krümmel wurde z. B. zum Kochen der Nitrocellulose Kocher von 14 m³ Fassungsvermögen benutzt. Die Kochdauer betrug zwischen 3 und 8 Stunden. In Aschau wurde beim Kochen noch eine 0,5 %ige Schwefelsäure-Lösung zugefügt. Der Vorgang dauerte zwischen 8 und 10 Stunden. In beiden Fabriken wurde mit Druck gearbeitet (BIOS 1039, CIOS XXVII-73, URBANSKI 1965). Zur Entfernung der letzten Säurereste und besonders der instabilen Nebenprodukte, die sich besonders im Inneren der Fasern befinden, wird das Nitrirgut in sog. Mahl-Holländern gemahlen. Aus den Holländern gelangt die zerkleinerte Nitrocellulose in Koch- und Rührgefäße, in denen sie stabil gekocht wird. Sie wird anschließend in Zentrifugen bis auf etwa 30 % Wassergehalt entwässert. In dieser Form ist die Nitrocellulose lagerfähig und ungefährlich (VOIGT 1913, ECKELT 1926). In der Regel wird die Nitrocellulose direkt zu Pulvern weiterverarbeitet. Zur Zwischenlagerung werden große, hölzerne, mit Deckel versehene Kisten verwendet, die innen mit Blei oder Aluminum ausgeschlagen sind, um eine Infizierung mit Bakterien zu verhindern (VOIGT 1913). ESCALES gibt in diesem Zusammenhang an, daß in Deutschland zum Schutz gegen Schimmelwucherungen eine Behandlung mit Quecksilbersublimat-Lösung (Quecksilber(II)chlorid (Hg₂Cl₂)) durchgeführt wird (ESCALES 1905). VOIGT weist ebenfalls auf diesen Sachverhalt hin. Die Nützlichkeit dieser Desinfizierung wird von VOIGT jedoch eher als gering eingeschätzt (VOIGT 1913). Aufgrund der vorliegenden Quellenlage ist nicht auszuschließen, daß zumindest bis zum Beginn bzw. während des 1. Weltkrieges eine solche Behandlung durchgeführt wurde.

Schwarzpulver

Besonders in älteren Schwarzpulverfabriken muß damit gerechnet werden, daß die benötigte Holzkohle durch Verkokungsvorgänge selbst hergestellt wurde (ESCALES 1914, GUTTMANN 1900). Der Verkokungsprozeß wird in geschlossenen, eisernen Zylindern bzw. Retorten durchgeführt. Die Heizung erfolgt entweder durch Steinkohle oder durch überhitzten Wasserdampf. Dieser durchströmt das Holz und führt gleichzeitig die Teerprodukte mit sich fort (STETTbacher 1919). Die Ausgangsstoffe (Schwefel, Kaliumnitrat, Holzkohle) werden in Kugelmühlen auf die gewünschte Feinheit hin zerkleinert. Häufig wird Kaliumnitrat mit Schwefel und Holzkohle mit Schwefel zerkleinert. Die Mahldauer beträgt mehrere Stunden. Nach dem Zerkleinern werden die Rohstoffe in dem gewünschten Verhältnis und unter Berücksichtigung anhaftender Feuchtigkeit genau in die Mischtrommel eingewogen. Diese ist entsprechend den vorigen Kugelmühlen aufgebaut, jedoch sind keine Eisenteile vorhanden. Die Holzteile sind mit Leder ausgeschlagen oder der Rotierzylinder besteht nur aus starkem Sohlleder, das in einem hölzernen Gerippe mit Messingnägeln befestigt ist. Der Satz wird in Mengen von 100 bis 150 kg mit dem gleichen Gewicht Bronze-, oder besser Pockholzkugeln verarbeitet; die Laufzeit beträgt 1 bis 3 Stunden bei 12 bis 14 Umdrehungen pro Minute. Diese Arbeit erfolgte vor dem 1. Weltkrieg allgemein in Stampfmühlen, wobei das Mischen und Dichten in einer einzigen Operation ausgeführt wurde. Der Pulversatz wurde mit 15 % Wasser angefeuchtet und durch schwere, mit bronzenen Füßen (Schuhe) versehene Stempel, die von einer Hubhöhe von 40 cm etwa 60 mal minütlich fielen, in halbkugelförmige Eichenholzlöcher gestampft. Die Stampfarbeit bewirkte neben gründlicher Durchmischung der Bestandteile auch noch eine starke Verdichtung des Satzes. Aufgrund der häufigen Unglücksfälle durch die heftige Schlagarbeit ist man von diesem Verfahren abgekommen und benutzt sog. Kollergänge oder Läuferwerke. Ein Läuferwerk besteht aus einem gußeisernen Walzteller und zwei Läufern von je 5.500 kg Gewicht, die, aus bestem Hartguß hergestellt, an einer mit dem Zapfen im Kreuzkopf der Königswelle gelagerten Kurbelachse derart angeordnet sind, daß sie unabhängig voneinander bewegt werden können. Zweckmäßig angeordnete Pflüge und Kratzer aus Phosphorbronze oder Messing sorgen dafür, daß die Pulvermasse gleichmäßig unter die Laufwalzen gebracht wird und daß sich keine feste Krusten ansetzen können. Die Beschickung beträgt 50 bis 75 kg; der Satz wird mit 5 % Wasser angefeuchtet und bei 9 - 10 Umdrehungen pro Minute geläufert. Die so erhaltene Mischung heißt Mehlpulver und wird in diesem Zustand nur in der Feuerwerkerei zum Füllen von Zündschnüren und ggf. für Sprengpulver verwendet. Um daraus haltbares Kornpulver herzustellen, muß der geläuferte Satz in Pressen weiter verdichtet werden. Diese Operation kann durch Walzenpressen oder besser durch hydraulische Pressen ausgeführt werden. Die hierzu verwendeten Apparate sind Wasserdruckpressen, bestehend aus dem unteren Holm, den Säulen und dem Zylinder mit Kolben und Kolbenaufsatz. Das von den Läuferkuchen zerkleinerte Pulver wird zwischen Bronze- und Ebonitplatten in Schichten von 2 bis 5 cm Höhe gepreßt. Die Preßdauer beträgt 30 bis 40 Minuten, der Druck mindestens 25 Atmosphären und die Preßdichte des Pulvers $1,7 \text{ g/cm}^3$. Die ganze Anordnung steht auf einer fahrbaren Tischplatte, die zusammen mit dem Aufbau unter die Presse geschoben wird. Nach dem Pressen werden die harten Pulverkuchen mit Holzhämmern zerschlagen und gelangen dann in das Körnwerk, wo sie zwischen gezahnten Bronzewalzen zerquetscht und auf Schüttelsieben in Grob- und Feinkorn gesondert werden. Leistungsfähig sind die Walzenkörnmaschinen, in denen zwei oder drei Walzenpaare übereinander angeordnet und derart gestellt sind, daß sie von oben nach unten enger werden und

alles Grobkorn zerkleinern. Das Korngut fällt dann auf Siebe, die für grobkörniges Pulver eine Maschenweite von 9 mm, für Gewehrpulver eine solche von 1,2 mm haben. Was durch das unterste Feinsieb durchgeht ist Staub, der durch Lederschläuche ständig abgeführt und zu Kuchen verpreßt werden kann. Eine Walzenkörnmaschine bricht täglich 4.000 kg Pulverkuchen, wobei sich die Ausbeute auf 40 % Geschützpulverkorn, 20 % Gewehrpulverkorn und 40 % Staub beläuft. Falls, wie oft beim Jagdpulver, ein rundes Korn gewünscht wird, läßt man die scharfen Ecken und Kanten sich gegenseitig abschleifen. Dieses Runden der Körner bewirkt gleichzeitig ein Polieren und wird in Poliertrommeln, die ähnlich den Mengtonnen mit Leder ausgeschlagen sind, durch bloßes Herum- und Durcheinandergleiten des Inhalts ohne Kugeln ausgeführt. Die Trommeln werden mit 150 kg frisch gekörntem, also noch feuchtem Pulver beschichtet und laufen bei 16 Umdrehungen pro Minute für Gewehrpulver 4 Stunden, für Jagdpulver 12 bis 18 Stunden. Während etwa vor 1900 das Trocknen auf Hürden an der Sonne ausgeführt wurde, werden danach Trockenräume zur Erzielung eines gleichmäßigen Pulvers benutzt, die durch Dampfheizung auf eine Temperatur von 35 bis 60 °C gebracht werden. Das gekörnte Pulver und auch die Preßlinge werden auf flachen Rahmen, deren Boden ein Leinwandbezug bildet, in 4 bis 6 cm hoher Schicht ausgebreitet und in der Vortrockenstube etwa 5 Stunden lang bei 35 °C entfeuchtet. Darauf gelangt es in die Trockenkammer, wo es in 10 bis 12 Stunden bei 55 bis 60 °C fertig trocknet und den Wassergehalt bis auf 0,5 % verliert. Trocknet das Pulver zu schnell, so bilden sich Risse und Sprünge und es kann sich die Kornoberfläche mit auskristallisiertem Salpeter beschlagen, wodurch das Pulver entmischt und als Treibmittel untauglich wird. Nach dem Trocknen wird das Pulver entstaubt. Zu diesem Zweck wird es entweder in staubdurchlässige Säcke gefüllt, die an der Außenseite einer Mengtonne rotieren, oder es wird in schnell gedrehte Haarsiebe gegeben, die auf einem zylindrischen Gestell aufgezogen sind. Durch die Schleuderbewegung wird der Staub aus den Poren des Sackes oder Siebes geschüttelt und das Korn gleichzeitig poliert. Dabei kann dem Inhalt 0,01 bis 0,02 % feinstes Graphitpulver zugesetzt werden. Zum Abschluß folgt ein nochmaliges Sortieren des entstaubten Pulvers, indem dieses durch verschiedenmaschige, mehrfach übereinander geordnete Zylindersiebe geschüttelt wird, wobei das grobe Material zuoberst, das feine auf dem unterem Sieb zurückbleibt. Das Mischen des fertigen Pulvers hat den Zweck, kleinere Unterschiede in der Tagesproduktion, die auch bei der sorgfältigsten Fabrikationsweise nicht zu vermeiden sind, auszugleichen und damit große Produktionsmengen von hoher Gleichmäßigkeit herzustellen. Das fertige Pulver wird in besonderen Räumen zum Versand bereit gehalten. In der Regel wird es in dichte Jute-(Zwillich-)Säcke zu 50 kg abgefüllt und in Holzfässern eingesetzt. Zweckmäßiger, sowohl hinsichtlich der Transportsicherheit als auch des Schutzes gegen Feuchtigkeit sind Kisten mit doppelten Holzwänden, die mit Zinkblech ausgeschlagen sind. Militärpulver wird meist in metallenen Gefäßen aufbewahrt, deren Deckel oder Füllöffnung mit einem Messinggewinde versehen und verschraubbar ist. Feucht gewordenes Pulver ändert nämlich beim Trocknen seine ballistischen Eigenschaften: die Brisanz kann erhöht werden, wenn das Produkt locker und rissig geworden ist, es kann aber auch die Entzündfähigkeit und die Triebkraft beeinträchtigt werden, wenn bereits eine Entmischung der Komponenten stattgefunden hat. Gut verpacktes und trocken gelagertes Pulver ist von unbegrenzter Haltbarkeit.

Knallquecksilber

Die technische Erzeugung von Knallquecksilber ($\text{Hg}(\text{CNO})_2$) hat sich im Verlauf der Zeit nur wenig geändert (KREUTER 1962). Anhand der vorliegenden Quellenlage ist davon auszugehen, daß der i. w. nach ESCALES beschriebene Prozeß ohne wesentliche Verfahrensänderungen auch im 2. Weltkrieg entsprechend durchgeführt wurde (ESCALES 1917). Verfahrensvarianten bestehen in der Wahl der Temperaturführung (URBANSKI 1985). Sie ist jedoch für das Kontaminationspotential unerheblich und somit werden diese Varianten nicht weiter berücksichtigt. Als Ausgangsstoffe werden im wesentlichen Quecksilber, Alkohol und Salpetersäure verwendet. Die Mischungsverhältnisse der Ausgangsstoffe differieren in den einzelnen Produktionsstätten. In der Regel werden zunächst zwischen 500 - 1.000 g Quecksilber in Salpetersäure aufgelöst, die ggf. vorher noch filtriert wird, um Verunreinigungen zu entfernen. Nachdem das Quecksilber aufgelöst ist, wird die Lösung in eine größere Glasretorte gegeben, die eine entsprechende Menge Alkohol (Ethanol) enthält. Die Umsetzung zum Knallquecksilber setzt nach einiger Zeit unter heftigem Schäumen und Sieden ein. Dabei entweichen leichtflüchtige Verbindungen, u. a. Stickoxide, Ethylnitrit, Blausäure, Alkohol und Quecksilberverbindungen (ESCALES 1917). Über einen Abzug werden die Gase entweder direkt ins Freie geleitet oder aber in Kondensationseinrichtungen niedergeschlagen. Eine weitere Möglichkeit besteht darin, die Reaktionsgase durch einen Filter aus Aktivkohle zu führen, in dem die schädlichen Bestandteile (u. a. Quecksilber) dann adsorbiert werden (URBANSKI 1985). Das Knallquecksilber setzt sich nach der Reaktion in Form von graugefärbten Kristallen in den Retorten ab. In den Fabriken werden mehrere Reaktionsretorten parallel betrieben. Das auskristallisierte Knallquecksilber wird vor den weiteren Verarbeitungsschritten zunächst in Tontöpfen gesammelt und von der Mutterlauge abgetrennt. Danach werden die Kristalle in Tontöpfen zwischengelagert, abfiltriert und gewaschen. Hierzu wird ggf. Spiritus (sog. Waschspiritus) oder aber Wasser eingesetzt. Die Mutterlaugen und die ersten Waschlösungen werden einer gesonderten Nachbehandlung unterzogen. Knallquecksilberreste, die an den Reaktionsretorten oder Tontöpfen anhaften, werden der Quecksilberaufbereitung zugeführt. Das gewaschene Knallquecksilber wird durch Sieben von größeren Verunreinigungen befreit, die z. T. durch die vorangegangenen Aufarbeitungsschritte eingetragen werden (Glas-/Ton-/Holzstückchen aus Reaktionsretorten, Lagerbehältnissen und Arbeitswerkzeugen). Das gesäuberte Knallquecksilber muß - bevor es weiterverarbeitet werden kann - noch homogenisiert bzw. zerrieben werden. Hierdurch wird eine gleichmäßige Korngröße erzielt, um gleichmäßige Zündeigenschaften zu erhalten. Dabei wird immer Wasser zugeführt, um ein Trocknen der Kristalle zu verhindern und damit die Explosionsgefahr herabzusetzen. Abschließend wird das Knallquecksilber in Steinguttöpfen im sog. Knallquecksilberkeller eingelagert. Hier verfestigt es sich und das überstehende Wasser wird von Zeit zu Zeit abgegossen. Zur Herstellung von 100 kg Knallquecksilber werden theoretisch 70,4 kg Quecksilber benötigt. In der Praxis liegt der Bedarf höher (76,9 kg), da zum einen nicht das gesamte Quecksilber umgesetzt wird und zum anderen Knallquecksilber-Verluste bei Wasch- und Filtriervorgängen auftreten (6,5 kg) (ESCALES 1917, HAGEN 1911, SOLONINA 1910).

Bleiazid

Das Bleiazid ($\text{Pb}(\text{N}_3)_2$) wird ähnlich wie das Knallquecksilber in einem diskontinuierlichen Produktionsprozeß im Kilogrammaßstab pro Charge gewonnen (BIOS 1247, CIOS XXVII-38, CIOS XXIV-3, URBANSKI 1985). Wird zugrundegelegt, daß i. d. R. zwei Reaktionsbehältnisse gleichzeitig benutzt werden, ist bei einem durchschnittlichen Zeitbedarf von 2 Std. für die Herstellung und die Aufarbeitung mit einer Tagesproduktion (10 Stunden) von ca. 40 - 50 kg Bleiazid auszugehen. Zur Vorbereitung werden aus den angelieferten kristallinen Ausgangsstoffen Bleinitrat und Natriumazid chargenweise Lösungen (ca. $1,5 \text{ m}^3/\text{Charge}$) angesetzt. Die notwendige Basizität der Natriumazidlauge wird ggf. durch Zugabe von Natriumhydroxid eingestellt. Die für die Reaktion erforderliche Bleinitratlösung wird aus dem Vorratstank in einen beheizbaren Rührkesselreaktor eingeleitet. Der Rührkesselreaktor ist so ausgelegt, das er 4,5 kg Bleinitrat als eine 9-10 %ige Lösung aufnehmen kann. Die Bleinitratlösung wird erwärmt und durch Zugabe von Natriumhydroxid ein pH-Wert von 4 eingestellt. Zur besseren Stabilisierung des Produktes wird ggf. Kartoffelstärke zugeführt. Die 1,5 kg Natriumazid werden als 2,7 - 3,0 %ige Lösung in den Rührkesselreaktor langsam unter ständigem Rühren eingeleitet. Die Temperatur wird bei 50°C gehalten. Bei der stattfindenden Reaktion wird das Bleiazid gebildet. Nach etwa einer Stunde ist die Umsetzung beendet und man läßt das Bleiazid absetzen und dekantiert die überstehende Flüssigkeit. Der Niederschlag wird auf einen Filter gegeben und mehrmals mit Wasser gewaschen. In den Mutter- und Waschlösungen sind noch Bleiazidreste enthalten. Sie werden durch eine Behandlung mit Salpetersäure und Natriumnitritlösung zerstört. Das gewaschene Bleiazid wird in Plastikbehälter eingefüllt und (zwischen-)gelagert, bevor es weiterverarbeitet wird. Zur Herstellung von 100 kg Bleiazid werden entweder 111,6 kg Bleiacetat und 44,6 kg Natriumazid, oder, wie es im 2. Weltkrieg gebräuchlich war, 136,4 kg Bleinitrat und 45,5 kg Natriumazid benötigt (STETTbacher 1916, CIOS XXVII-38). Neben diesen chargenweisen Verfahren wurden auch kontinuierlich arbeitende Verfahren erprobt, z. B. bei der DAG in Troisdorf. Das Verfahren galt jedoch als sehr gefährlich. Das Bleiazid war von schlechter Qualität. Das Verfahren wurde daher in der Produktion nicht angewendet (BIOS 833).

Bleipikrat, $\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_2\text{N}_3\text{O}_7)_2$

Bleipikrat wird in kleinen Rührkesseln aus rostfreiem Stahl chargenweise hergestellt. Zur Reaktion werden als Ausgangsstoffe Pikrinsäure und Bleinitrat eingesetzt. Zunächst wird eine Lösung aus 1,44 kg Bleinitrat gelöst in 15 l Eiswasser in einen Rührkesselreaktor eingeleitet. 15 l einer Lösung, die 1,5 kg Pikrinsäure enthält, wird anschließend zugefügt. Die Reaktionstemperatur wird zwischen 6 und 10°C gehalten. Wenn das Bleipikrat ausfällt und die Temperatur ansteigt, müssen mehrere Liter Eiswasser zugefügt werden. Nach 4 Stunden ist die Reaktion beendet und die Mutterlauge kann dekantiert werden. Pro Charge werden ca. 2,2 kg Bleipikrat erzeugt. Das Produkt wird mit Alkohol (10 l) auf einem Filtertuch gewaschen, dem eine wäßrige Lösung von Bleinitrat zugesetzt wird, um eine Auflösung des Bleipikrats beim Waschen zu vermeiden. Die Reaktionsbehälter werden vor der erneuten Benutzung mit Salpetersäure gereinigt. Das Bleipikrat wird anschließend 4 Tage lang erst bei 40°C und dann bei 60°C getrocknet. Abschließend wird es gesiebt und steht dann zum Einsatz bereit (URBANSKI 1985).

Bleitrinitroresorcinat

Die Herstellung des Bleitrinitroresorcinats ($C_6H_3N_3O_8Pb$) erfolgt in einem Rührkesselreaktor, der dem der Bleiazidherstellung gleicht (BIOS 1074, CIOS XXVII-38, CIOS XXXIII-48, URBANSKI 1985). Zum Teil werden vor Ort für beide Herstellungsverfahren die gleichen Apparaturen eingesetzt, da in der Regel Bleiazid und Bleitrinitroresorcinat in Mischungen später zur Zündsatzherstellung weiterverarbeitet werden. Die Kapazität liegt bei etwa 8 kg/Charge (CIOS XXVII-38), so daß die Tagesleistung zwischen ca. 80 - 110 kg Bleitrinitroresocinat gelegen haben dürfte, wenn ein Arbeitstag von 10 Stunden und zwei Reaktoren zugrundgelegt werden, die pro Charge ca. 1,5 - 2 Stunden benötigen. Als Ausgangsmaterialien werden Magnesiumoxid, Trinitroresorcin und Bleinitrat gelagert. Zunächst wird eine Lösung von Magnesiumtrinitroresorcinat hergestellt. Hierzu werden 20 kg Magnesiumoxid-Suspension in 120 kg Trinitroresorcin und 350 l Wasser gelöst. Bei der spontanen Reaktion entsteht Magnesiumtrinitroresorcinat. Die Temperatur wird auf 60 °C gehalten. Die Lösung wird gefiltert und in einen Vorratstank eingeleitet, wo sie ca. 10 Stunden verbleibt. Die Temperatur fällt hierbei auf ca. 25-30 °C. Die für die Reaktion erforderliche 34 %ige Bleinitratlösung wird durch Lösung des Bleinitratsalzes in Wasser hergestellt und zwischengelagert. Von der so vorbereiteten Magnesiumtrinitroresorcinatlösung, werden 86,4 l dekantiert, wobei die untere Phase mit dem Sediment gesammelt wird. Die Lösung wird auf 60 °C aufgeheizt und unter Rühren werden 22,7 l der 34 %ige Bleinitratlösung zugeführt. Die Zudosierung erfolgt über einen Zeitraum von 25 - 30 Minuten. Die Temperatur wird bei 60 °C gehalten. Nach dem Mischen wird die Reaktionslösung so schnell wie möglich auf 25 °C abgekühlt. Der Rührer wird abgestellt und das Bleitrinitroresorcinat setzt sich am Boden des Reaktors ab. Nach der Fällung wird die überstehende Reaktionslösung dekantiert, der Niederschlag abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Das Bleitrinitroresorcinat wird anschließend feucht eingelagert. Die Reaktionslösungen und Waschwässer werden zunächst mit Natriumcarbonat behandelt und danach einer Abwasserbehandlungsanlage zugeführt. Diese besteht z. B. aus drei Absetzbecken (BIOS 1074). Im ersten Becken sedimentiert Bleicarbonat. Im zweiten Becken werden Nitrokomponenten durch Zugabe von Eisenspänen und Schwefelsäure reduziert. Zum Abschluß der Behandlung wird im dritten Becken Calciumhydroxid zur Neutralisation eingeleitet. Den sich bildenden Kalkschlamm läßt man absetzen und leitet die überstehende Flüssigkeit in die Kanalisation. Die Schlämme werden von Zeit zu Zeit aus den Becken ausgeräumt und deponiert. Zur Herstellung von 100 kg Bleitrinitroresorcinat werden 66,7 kg Trinitroresorcinat, 12,2 kg Magnesiumoxid und 111,1 kg Bleinitrat benötigt (CIOS XXIV-3). Hinweise auf eine Produktion von Bleitrinitroresorcinat durch ein kontinuierliches Verfahren in Deutschland liegen für den betrachteten Bearbeitungszeitraum nicht vor.

Tetrazen

Das Tetrazen wird aus Aminoguanidinsalzen und Alkalinitriten gewonnen (BAK R25/132). Der Produktionsprozeß ist ähnlich angelegt, wie schon zuvor beim Bleiazid und Bleitrinitroresorcinat dargestellt (BIOS 1074, CIOS XXVII-38, CIOS XXXIII-48, URBANSKI 1985). Aus den kristallinen Ausgangsstoffen Aminoguanidinsulfat und Natriumnitrit werden zunächst Reaktionslösungen hergestellt. Ihre Konzentration beträgt 8 % (Natriumnitritlösung) bzw. 12,5 % (Aminoguanidinsulfatlösung). Der pH-Wert der Aminoguanidinsulfatlösung wird mit Essig- oder Schwefelsäure eingestellt. In einen Rührkesselreaktor werden 50 l der Natriumnitrit-Lösung (4 kg Natriumnitrit) eingeleitet und auf eine Temperatur von 50-55 °C aufgeheizt. Zu der warmen Lösung werden 40 l der Aminoguanidinsulfat-Lösung in einer Zeit von 1-2 Stunden zugeführt (5 kg Trockensubstanz). Durch die Dauer der Zudosierung kann die Kristallgröße beeinflusst werden. Gegebenenfalls wird noch eine Stärkelösung hinzugeführt, um gleichmäßigere Kristalle zu erhalten. Nachdem die Aminoguanidinsulfat-Lösung zugeführt ist, wird die Reaktionslösung noch 30 Minuten weitergerührt. Danach wird der Rührvorgang abgebrochen und die Tetrazenkristalle sedimentieren. Die überstehende Flüssigkeit wird dekantiert, das Tetrazen gewaschen und filtriert. Bei Tetrazenchargen, die vor dem Gebrauch getrocknet werden, schließt sich ein Waschvorgang mit Alkohol an, um beim Trocknen gleichmäßige Kristallstrukturen und damit gleichmäßige Sprengeneigenschaften zu erzielen. Die Ausbeute an Tetrazen beträgt pro Reaktionsansatz ca. 2,5 - 3,0 kg. Tetrazenrückstände (u. a. Filtermaterial) werden gesammelt und durch Dampfinjektion zerstört (Hydrolyse). Hinweise auf eine gesonderte Abwasserbehandlung für die Reaktionslösungen und Waschwässer sind nach derzeitigem Erkenntnisstand nicht gegeben. Zur Herstellung von 100 kg Tetrazen werden 148,1 - 153,8 kg Natriumnitrit sowie 185,2 - 192,3 kg Aminoguanidinsulfat benötigt (CIOS XXVII-38).