

Anzündhütchen

1. Weltkrieg: Messing, Zinn

Knallquecksilber	10	28	40	49	-	-	39	36	25	20
Kaliumchlorat	37	35	24	24	49	50	-	-	-	-
Antimonsulfid	40	28	-	26	25	20	9	20	15	20
Bariumnitrat	-	-	-	-	-	-	41	-	25	40
Bleiperoxid	-	-	-	-	-	25	-	-	35	10
Bleichromat	-	-	-	-	-	-	-	40	-	-
Glaspulver	13	9	31	-	17	-	6	4	-	-
Bindemittel	0,6	0,5	5	0,6	-	-	-	-	-	-
Schwefel	-	-	-	-	8,8	-	-	-	-	-
Trinitrotoluol	-	-	-	-	-	5	-	-	-	-
Pikrinsäure	-	-	-	-	-	-	5	-	-	-
Kaliumsilicid	-	-	-	-	-	-	-	-	-	10

2. Weltkrieg: Stahl

Tetrazen	3 %		2 - 3 %	-
Bleitrinitroresorcinat	40 %		30 - 35 %	25 %
Bariumnitrat	42 %		40 - 45 %	33 %
Bleioxid	5 %		-	24 %
Kaliumsilicid	10 %		6 - 12 %	-
Bleiperoxid	- 5		- 8 %	-
Antimonsulfid	- 6		- 9 %	-
Silicon	-		-	15 %
Glas	-		-	3 %

Sprengkapseln

1. Weltkrieg: Kupfer, Messing, Zink, verzinktes Eisen

Knallquecksilber	100 %	80 %	38,5 %		38,5 %	50 %
Kaliumchlorat		20 %				
Bleiazid				10 %	18,5 %	
Tetranitromethylanilin			61,5 %	74 %	63 %	50 %
Trinitrotoluol					61,5 %	
Bleitrinitroresorcinat				16 %		
Bleithiocyanat					18,5 %	

2. Weltkrieg: Aluminium, Zink, phosphatierter Stahl

70 % Bleiazid + 30 % Bleitrinitroresorcinat / 100 % Tetryl

92,5 % Bleiazid + 7,5 % Tetrazen / 100 % Nitropenta

80 % Bleiazid + 20 % Bleitrinitroresorcinat / 100 % Nitropenta

Elektrische Zünder

1. Weltkrieg: Papier, Messing

Für Zünder mit hohem Widerstand:

Antimonsulfid: 44 % Kaliumchlorat: 44 % Molybdänsulfid: 12 %

Für Zünder mit mittlerem Widerstand:

Antimonsulfid	44 %	47 %	50 %
Kaliumchlorat	44 %	47 %	50 %
Kaliumnitrat	6 %		
Knallquecksilber			87 % 25 %
Kupferstaub			75 %
Retortenkohle	6 %	6 %	13 %

Für Zünder mit niedrigem Widerstand:

Kaliumchlorat: 22 % Kupfer(I)sulfid: 64 % Kupferphosphid: 14 %

2. Weltkrieg: 58 % Kupfer 40 % Zinn 2 % Blei

Schnelle Zündung

1. Mischung:

Basisches Bleipikrat:	77 %	Bleipikrat:	90%
Cer-Magnesium-Legierung:	18,5 %	Silikon:	10%
Aktivkohle:	4,5 %		

2. Mischung:

Bleiperoxid:	43,8 %	Bleipikrat:	50%
Aluminiumpulver:	25,0 %	Bleichromat:	35%
Cer-Magnesiumlegierung:	25,0 %	Silikon:	15%
Aktivkohle:	6,2 %		

Lange Verzögerung

1. Mischung

Bleiperoxid: 43% Aluminium: 28,5% Cer-Magnesium: 28,5%

2. Mischung: Bleichromat: 90% Silikon: 10%

Verzögerungssatz: Antimon: 64% Kaliumpermanganat: 36%

Geschosszünder:

Verzögerungssätze

Kaliumpermanganat		70 %		64 %
Antimon		30 %		36 %
Bleioxide			25 %	
Bleichromat	82 %		50 %	
Bariumchromat				86 %
Zirkon				14 %
Silicium			25 %	
Nitrocellulose	15,5 %			
Kieselgur	2,5 %			

Brand- und Abfeuerungssätze

Kaliumperchlorat		25 %		
Bleioxide	25 %		77 %	69 %
Bleichromat	50 %	50 %		
Silicium	25 %	25 %	19 %	18 %
Nitrocellulose			4 %	13 %

Knallquecksilber, $\text{Hg}(\text{CNO})_2$

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. Knallquecksilber-Herstellung; 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 Mutterlauge 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, $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$

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.

Bleitrinitroresorcinat, $\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_8\text{Pb}$

Es 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. $25-30^\circ \text{C}$. 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).

Tetrazen, C₂H₆N₁₀.H₂O

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 Sprengereigenschaften zu erzielen. Die Ausbeute an Tetrazen beträgt pro Reaktionsansatz ca. 2,5 - 3,0 kg. Tetrazenrückstände (u. a. Filtermaterial) werden gesammelt und durch Dampfinkjektion 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).

Bleipikrat, Pb(C₆H₂N₃O₇)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).