

## **Historischer Überblick zu der chemisch-technischen Entwicklung von Zünd- und Anzündmitteln: Begriffsbestimmungen:**

Primärsprengstoff (Initialsprengstoff): Primärsprengstoffe lassen sich durch relativ schwachen mechanischen Stoß oder durch Funken zur Detonation bringen. Von einem Primärsprengstoff wird hohe Brisanz und Auslösegeschwindigkeit, sowie eine ausreichende chemische und thermische Stabilität gefordert. Die wichtigsten Vertreter sind Knallquecksilber, Blei- und Silberazid, Bleitrititroresorcinat (Trizinat), Diazodinitrophenol und als Zusatz in Anzündmitteln Tetrazen. Die Herstellung und Verarbeitung von Primärsprengstoffen gehört mit zu den gefährlichsten Tätigkeiten in der chemischen Industrie und erfordern einen hohen, sicherheitstechnischen Aufwand.

### **Anzündmittel:**

Gegenstände (z. B. Zündhütchen), die Explosivstoffe enthalten oder aus Explosivstoffen bestehen und die zum Auslösen eines Abbrandes oder einer Deflagration anderer Explosivstoffe bestimmt sind

### **Zündmittel:**

Gegenstände (z.B. Detonatoren), die Explosivstoffe enthalten oder aus Explosivstoff bestehen und die zum Auslösen einer Detonation anderer Explosivstoffe bestimmt sind.

Für den interessierten Leser möchten wir auch auf die beiden Bücher [EXPLOSIVSTOFFE](#) und [EXPLOSIVES](#) (Verlag WILEY-VCH GmbH) hinweisen, die von dem Firmeninhaber seit über 10 Jahren als Co-Autor betreut werden.

- 1608** Oswald Croll erwähnt in seiner „Basilica chimica“ das Knallgold-Ammoniak, welches den Namen „Aurum fulminans“ erhält. Seine Zusammensetzung wird 1700 von Kunckel angedeutet, von Bergmann (1769) und Scheele (1777) bestätigt, seine Konstitution von Dumas (1830) ermittelt.
- 1609** In den alchemistischen Schriften des Johann Thölde aus Frankenhausen wird Knallgold erwähnt.
- 1621** Aus den zuerst 1621 von Joachim Morsius aus England mitgebrachten, in Hamburg gedruckten „Tractatus de quinta Essentia“ soll sich nachweisen lassen, daß der Niederländer Cornelius van Drebbel Knallsäure-Salze, insbesondere Knallquecksilber, gekannt habe. Dgl. ist van Drebbel wahrscheinlich der Entdecker des Knallgoldes.
- 1690** Kunckel gibt die erste sichere Kunde von der Bildung des Knallquecksilbers (Kunckel: Laboratorium chymicum, S. 213)
- 1799** Howard (England) entdeckt, daß Knallquecksilber beim Übergießen eines Gemisches aus rotem Quecksilberoxid und Weingeist mit Salpetersäure entsteht und beschrieb erstmals detailliert die explosiven Eigenschaften dieser Verbindung.

- ca. 1800** Erste fabrikmäßige Darstellung des Knallquecksilbers in Frankreich durch Lulien Leroi; er wie sein Schwager kommen bei einer Explosion ums Leben.
- 1815** Der englische Büchsenmacher Josef Egg in London erfindet die kupfernen, mit Jagdschwarzpulver und Kaliumchlorat gefüllten Zündhütchen. Andere Quellen schreiben die Erfindung des Perkussionszündhütchens dem Schotten Alexander Forsyth (1807) zu.
- 1816** Das Knallquecksilber wird, mit Wachs oder alkoholischer Benzoetinktur vermengt, als Zündkraut verwendet.
- 1817** Deboubert in Paris stellt die erste Waffe her, bei der ein Zündhütchen durch einen Hahnschlag gezündet wird.
- 1821** Der Engländer Wright stellt die ersten mit Knallquecksilber gefüllten Zündhütchen her.
- 1836** In Frankreich werden innerhalb eines Jahres 800 Millionen Zündhütchen aus 15 – 16 Tonnen Knallquecksilber gefertigt.
- 1858** Peter Gries entdeckt die aromatischen Diazoverbindungen (-> Diazodinitrophenol)
- 1864** Alfred Nobel konstruiert die nach ihm benannten „Nobels-Patentzündler“. In einer inneren Röhre aus Glas oder Weißblech befindet sich Schwarzpulver, welches durch eine hineingesteckte Zündschnur zur Explosion gebracht wird und das in einer äußeren Patrone befindliche Nitroglycerin initiiert.
- 1867** In dem englischen Patent Nr. 1345 vom 7. Mai beschreibt A. Nobel die erste Knallquecksilbersprengkapsel mit einer Hülse aus Kupfer und Messing.
- 1888** Thiele erhält im Rahmen seiner Untersuchungen von Guanidinderivaten einen gelben, explosiven Stoff, der 40 Jahre später als Tetrazen erkannt wird.

- 1890** Curtius entdeckt die Stickstoffwasserstoffsäure
- 1891** Wislicensus stellt Natriumazid aus Stickoxydul, sowie Natriumamid her und legt so den Grundstein für dessen industrielle Synthese.
- 1893** Versuche von Will-Lenze mit Silber-, Blei- und Quecksilber-Azid als Initialzündmittel. Es kam hier zu einer Reihe von schweren Unfällen, die, wie sich später durch die Untersuchungen von L. Wöhler herausstellte, hauptsächlich durch Kristallbrüche verursacht wurden. Nach einem tödlichen Unfall bei der Herstellung von Bleiazid in der Chemisch-technischen Reichsanstalt in Berlin, wurden diese Versuche, welche der Geheimhaltung unterlagen, vorerst eingestellt.
- 1900** Versuche zur Herstellung rostfreier, d. h. kaliumchloratfreier Anzündsätze. Dem Schweizer Major Ziegler gelang es durch die Verwendung von Bariumnitrat als Oxidationsmittel das erste „rostfreie Zündhütchen“ zu schaffen.
- 1900** Wöhler und Bielefeldt ersetzen gleichzeitig einen Teil des Knallquecksilbers in Sprengkapseln durch einen Nitrokörper. Zweiteiliger Aufbau einer Sprengkapsel („Sicherheitssprengkapseln“) durch Primär- und Sekundärladung.
- 1905** Fertigungsaufnahme der Troisdorfer Zündpille in der **Zündhütchenfabrik** in Troisdorf ([„Züfa“ bei Troisdorf im Bez. Köln](#)), mit einem, auf die elektrisch auszulösende Glühbrücke aufgetauchten Zündsatz. In Verbindung mit einer Sprengkapsel entstand so erstmalig die Form des Momentzünders.
- 1907** Wöhler und Matter untersuchen intensiv die Azide und deren Verwendungsmöglichkeit als Initialzündstoffe. (Wöhlers Patent auf Azide: D.R.P. 196 824)
- ab 1909** Beginn der ersten industriellen Fertigung von Azidsprengkapseln bei der [Züfa in Troisdorf](#) unter der Verwendung von dextriniertem Bleiazid.
- 1911** Fertigungsaufnahme des Explosivstoffs Tetryl bei der [Züfa in Troisdorf](#).

- 1914** [Edmund Ritter von Herz](#) stellt erstmalig das neutrale Bleisalz des Trinitroresorcins (Trizinat, Bleitrizinat) her und schlägt diese Substanz als Initialsprengstoff vor.
- 1919** [Edmund Ritter von Herz](#) erhält ein Patent (D.R.P. 373 426) auf die Verwendung von Diazodinitrophenol als Initialsprengstoff
- 1920** [Edmund Ritter von Herz](#) erhält ein Patent (D.R.P. 391 427) auf die Verwendung der Diazopolynitropolyhydroxy- benzole und deren Salze („Diazinate“) als Initialsprengstoff
- 1920** [Hans Rathsburg](#) erhält ein Patent (D.R.P. 356 398) auf die Verwendung des Dinitrobenzofuroxan und seiner Salze („Benzanate“) als Initialsprengstoff.
- 1921** [Hans Rathsburg](#) schlägt Tetrazen als Zündmittel und Sensibilisator (hohe Reib- und Schlagempfindlichkeit) vor.
- ab 1921** Einführung der Aluminiumhülse in der Sprengkapselfertigung durch Wilhelm Eschbach ([Züfa, Troisdorf](#)), sowie Einsatz eines sehr flammenempfindlichen Initialsatzes, bestehend aus 70% Bleiazid und 30% Bleitrizinat.
- 1922** Einführung des patentierten „Eschbach-Zünder“ als zündschnurloser und elektrisch auslösbaren Zeitzünder.
- ab 1923** W. Eschbach entwickelt die Brisanz- oder Briskakapsel, bei der als Sekundärladung ein stark verdichteter, hochbrisanter Sprengstoff (meistens Tetryl) verwendet wird. Weiterentwicklung und Einbau eines festen Verzögerungselements in die elektrische Sprengkapsel.
- 1928** [Edmund Ritter von Herz](#) meldet ein Patent (D.R.P. 571 219) über die Herstellung einer primärexplosivstoff-freien Sprengkapsel an.
- ab 1928** [Hans Rathsburg](#) und [Edmund Ritter von Herz](#) erhalten ein Patent (D.R.P. 518 885) auf einen universell einsetzbaren und rostfreien Zündsatz für die Verwendung in Randfeuer- und

Zentralfeuer-Munition. Dieser Satz wird erstmalig im [Werk Stadeln](#), Fürth (Bayern) der DNAG (Dynamit Nobel AG) industriell in Serie gefertigt und erhält den Markennamen „SINOXID“.

- 1929** Die Firma Josef Meißner in Köln entwickelt ein Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Bleiazid und Trizinat (D.R.P. 514 012).
- 1931** [Edmund Ritter von Herz](#) synthetisiert erstmalig das 5-Nitrotetrazol, sowie eine Reihe seiner Schwermetallsalze (z. B. Quecksilber-5-Nitrotetrazolat) und meldet diesen Hochleistungsinitialsprengstoff zum Patent an (D.R.P. 562 511).
- 1932** Einführung eines neuen, patentrechtlich geschützten, gaslosen und elektrisch auslösbaren Schnellzeitsprengzünders durch W. Eschbach, [Züfa in Troisdorf](#) (gasloser Eschbach-Zünder).
- ca. 1935** Die englische Marine führt erstmalig unter der Bezeichnung „R.D. Gaine“ einen primärsprengstoff-freien DDT- Detonator ( Deflagration to Detonation Transition) für die Navy A.P. (Armour Piercing) Shell ein. Dieses System bestand aus einer stark verdämmten, röhrenförmigen Tetryl-Ladung, die mit Schwarzpulver angefeuert wurde.
- ca. 1940** Einführung einer Mehrschichtzündpille, die in der ersten und damit direkt in Kontakt mit der Glühbrücke stehenden Tauchung eine thermisch besonders schnell ansprechende, pyrotechnische Mischung („first fire“) enthielten. Diese, in einen Nitrocelluloselack einsuspendierte Mischung bestand entweder aus 90% Bleipikrat und 10% Silizium oder aus 77% Bleipikrat, 18,5% Cer-Magnesium-Legierung („Mischmetall“) und 4,5% Holzkohlepulver. Diese Anzündpillen („A-Zünder“) bestanden aus bis zu drei, in der Zusammensetzung sich unterscheidenden Tauchungen bzw. Schichten.
- ca. 1943** Entwicklung des EBW (Exploding BridgeWire)-Detonator durch Luis Alvarez im Rahmen des Manhattan Projekts in den U.S.A.
- 1950 - 1960** In Großbritannien wird der Einsatz von streustromsicheren und primärsprengstoff-freien DDT-Detonatoren intensiv untersucht. Diese Arbeiten wurden hauptsächlich durch die militärischen Forschungsanstalten A.R.D.E. (Armament Research and Development Establishment) in Fort

Halstead, Sevenoaks Kent und auch zeitweise durch das E.R.D.E. (Explosives Research & Development Establishment) in Waltham Abbey, Essex unter der Leitung von M. Griffiths, H. Rowson und T.H. Quarry durchgeführt. Diese grundlegenden Entwicklungen wurden durch das MOD, London als „confidential“ eingestuft und damit nicht publiziert.

Ein Teil dieser Arbeiten wurden später in den U.S.A. durch R. H. Dinegar et. al. von den Los Alamos Labs in New Mexico fortgesetzt, in mehreren Berichten veröffentlicht und auch zum Patent (U.S. 4316412 von 1982) angemeldet.

**ca. 1960** Im Labor der Züfa in Troisdorf werden unter der Leitung von Dr. Prasnick nach neuen und nicht kolloidalen Kristallmodifikatoren für eine verbesserte Produktion von Bleiazid gesucht. Diese Arbeiten münden schließlich in einem Verfahren zu Herstellung von „o. D. Bleiazid“ (o. D. = ohne Dextrin), mit dem sich ein nicht hygroskopisches, fast kugelförmiges Produkt mit einem Reinheitsgehalt von bis zu 99% herstellen lässt.

**1965** Entwicklung des Slapper bzw. EFI (Exploding Foil Initiator)-Detonator durch John Stroud an den Lawrence Livermore National Laboratory, U.S.A.

**ab 1970** Die schwedische Firma Nitro Nobel AB bringt erstmalig für die Verwendung in der industriellen Sprengtechnik das nichtelektrische Zündsystem NONEL auf den Markt. Bei dem NONEL-Verfahren handelt es sich um ein Stoßrohrsystem, das auf die Entwicklungsarbeiten von Pers Anders Persson zurückgeht.

**1971** Im Werk Stadeln b. Fürth der DNAG werden auf der Grundlage der Entwicklungsarbeiten von Uwe Brede, Heinz Gawlick und Peter Röh erstmalig Metallschichtzündmittel mit einem Isolierkörper aus Glas oder Keramik und einer Schichtzündbrücke aus Tantal/Tantalnitrid produziert.

**1970 - 1977** Im britischen E.R.D.E. (Explosives Research & Development Establishment) in Waltham Abbey, Essex werden unter der Leitung von J. M. Jenkins und J. R. White intensiv, aber letztendlich erfolglos nach neuen Ersatzstoffen für das Bleiazid gesucht. Diese Arbeiten münden aber in einer grundlegenden Verbesserung der Synthese der Quecksilber- und Silber-Salze des 5-Nitrotetrazols. (U.S. 4094879 von 1978) Ähnliche Arbeiten, die sich mit der verbesserten Darstellung des Quecksilber-5-Nitrotetrazols beschäftigen, werden in den U.S.A. durch W. Gilligan und M. Kamlet am NSWC (Naval Surface Weapons Center) in Silver Spring, Maryland durchgeführt.

**1978 - 1979** Im Entwicklungslabor der DNAG Stadeln in Fürth, Bayern wurde, basierend auf den ersten

Arbeiten von Werner Siegelin und Wolfgang Spranger, durch die beiden Chemiker [Rainer Hagel](#) und [Klaus Redecker](#) mit der Entwicklung atoxischer, d. h. blei- und barium-freier Anzündsätze für Handfeuerwaffenmunition begonnen. Hintergrund dieser Arbeit waren, bedingt durch die Verfeinerung analytischer Methoden (z. B. Eingang der AAS in die Routineanalytik), arbeitsmedizinische Untersuchungen in den U.S.A. bei dem Stand- und Aufsichts- personal von gedeckten Behördenschießständen. Hier wurden zum Teil sehr hohe Bleiwerte im Blut festgestellt, die auch durch eine verbesserte Absaugung und komplette Ummantelung des Geschosß nur geringfügig reduziert werden konnten. Die Hauptemissionsquelle für das Blei war hier das verwendete Trizinat in den klassischen SINOXID-Anzündhütchen.

Diese Arbeiten konnten 1979 erfolgreich mit der Einführung des „SINTOX“-Anzündhütchens abgeschlossen werden (DE 2952069 von 1979).

**ab 1980** Einführung der NME-Sprengzünder (nichtmassenexplosiv) durch die DNAG, Köln unter Verwendung eines 88%igen „o. D. Bleiazids“ (ohne Dextrin), dass in eine separate Schutzhülse einlaboriert wurde. Auslieferung der weltweit ersten, schadstoffreduzierten „SINTOX“-Munition im Kaliber 9 mm Parabellum an die deutsche Polizei durch das Werk Stadeln der DNAG.

**ab 1987** In den Sandia National Laboratorien, USA wird durch die Mitarbeiter R.W. Bickes, Jr. und A.C. Schwarz ein Patent über einen Halbleiter-Brücken-Zünder (SCB) angemeldet (U.S. 4,708,060 von 1987). Die Besonderheit an diesem Schichtzündmittel ist eine, bereits durch einen geringen Stromimpuls hervorgerufene, relativ kurze Reaktionszeit von einigen zehntel Mikrosekunden, wobei sich das Glühbrückensubstrat in einem Plasma umsetzt und damit ein hoher Energiefluß in den umgebenen Explosivstoff/pyrotechnische Mischung stattfindet. Die Halbleiter-Brücken-Zünder weisen eine hohe Unempfindlichkeit gegenüber statischer Elektrizität und Streuströmen auf. Diese Halbleiter-Brücken-Zünder werden durch die nordamerikanische Firma SCB Technologies, Inc. in Albuquerque gefertigt.

**ab 1993** Zulassung des elektronischen Zündsystems DYNATRONIC der Firma Dynamit Nobel AG, Köln (Troisdorf). Grundlage dieser Technologie waren die Entwicklungsarbeiten an der militärischen Zündelektronik für die Antitankmine 2 (TA 2).

Quelle: <http://www.pyrochemie.com/historie.htm>