

DEUTSCHES REICH



AUSGEGEBEN  
AM 22. FEBRUAR 1922

REICHSPATENTAMT  
PATENTSCHRIFT

— № 289016 —

KLASSE 78<sup>e</sup> GRUPPE 2

Edmund Ritter von Herz in Charlottenburg.

Verfahren zur Herstellung von Zündsätzen für Perkussions- und Friktionszünder,  
Sprengkapseln, Detonatoren, Knallpatronen und Zündblättchen.

Patentiert im Deutschen Reiche vom 25. Juli 1913 ab.

Zur Füllung von Zündhütchen für Hand-  
feuerwaffen, Geschütze und Sprenggeschosse  
wurde bisher ausschließlich Knallquecksilber  
verwandt. Diese üblichen Zündsätze bestehen  
5 im allgemeinen aus Mischungen von Knall-  
quecksilber mit Sauerstoffträgern, wie Ka-  
liumchlorat, die Brisanz vermindern und  
zugleich die Intensität des Zündstrahles stei-  
gernden Mitteln, wie Schwefelantimon, und die  
10 innere Friktion erhöhenden Reibungsmitteln,  
z. B. Glaspulver. Die Verwendung von Knall-  
quecksilber birgt jedoch gewisse Nachteile in  
sich, von denen besonders der hohe Preis, die  
hygienisch nachteiligen Eigenschaften und die  
15 Gefährlichkeit der Darstellung und Laborie-  
rung dieser Zündsätze hervorzuheben sind.  
Weiterhin leiden sie an dem Übelstande, bei  
der Explosion Dämpfe metallischen Queck-  
silbers zu entwickeln, die durch Amalgambil-  
20 dung das Kapsellager und den Ambos der  
Patronenhülse korrodieren und dadurch eine  
wiederholte Benutzung derselben unmöglich  
machen. Man war infolgedessen schon seit  
langem bestrebt, das Knallquecksilber aus den  
25 Zündsätzen auszuschalten und es durch billi-  
gere und ungefährlichere Surrogate von  
gleicher Wirksamkeit zu ersetzen. So wurden  
beispielsweise Gemenge von Kaliumchlorat  
mit Schwefel, Schwefelantimon, Rhodanblei,  
30 Rhodanquecksilber, Ferrozyanblei und amor-

pher Phosphor vorgeschlagen, ohne jedoch  
dauernde Erfolge damit zu erzielen.

Gemäß der vorliegenden Erfindung wurde  
nun die Beobachtung gemacht, daß gewisse  
Metallsalze der unterphosphorigen Säure mit 35  
den entsprechenden Metallnitrat, Chlorat,  
Perchlorat usw. leicht schwerlösliche  
Komplexverbindungen eingehen, die sich  
durch große Explosibilität auszeichnen und  
zur Darstellung von Zündsätzen u. dgl. beson- 40  
ders geeignet sind. Obwohl die Salze der  
unterphosphorigen Säure an und für sich  
überhaupt nicht explosiv sind und Mischun-  
gen mit Sauerstoffträgern, wie solche in der  
Zündholzindustrie Verwendung finden, auch 45  
kaum zu den Sprengstoffen zu zählen sind,  
besitzen diese Komplexverbindungen auffal-  
lend explosive Eigenschaften. Beinahe alle  
Hypophosphite gehen derartige Komplexver-  
bindungen ein; als besonders geeignet für die 50  
vorliegenden Zwecke haben sich die Bleiver-  
bindungen erwiesen, und zwar kommen be-  
sonders die Komplexverbindungen des Blei-  
hypophosphites mit Bleinitrat, -chlorat und  
-perchlorat in Betracht. Diese Verbindungen 55  
entstehen alle beim Zusammenbringen der  
Komponenten in stark konzentrierter Lösung.

Das Ausgangsmaterial stellt das käufliche  
Kalziumhypophosphit dar. Man kann es direkt  
zur Darstellung der Komplexverbindungen 60

verwenden oder, was vorteilhafter ist, zunächst das Bleihypophosphit selber isolieren. Letzteres geschieht dadurch, daß man zu der heißgesättigten Lösung von Kalziumhypophosphit bei Siedetemperaturen die heißgesättigte Lösung der äquivalenten Menge Bleinitrat hinzufügt und erkalten läßt. Der abgeschiedene schwere Niederschlag von Bleihypophosphit wird von der Flüssigkeit getrennt, einige Male mit wenig Wasser gewaschen und getrocknet.

Zur Darstellung der Bleinitrat-Bleihypophosphitverbindung, des »Bleinitrathypophosphites«  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{Pb}(\text{H}_2\text{P O}_2)_2$ , verfährt man in folgender Weise: 30 g kristallisiertes Bleinitrat werden in 80 ccm warmem Wasser gelöst, die Lösung bis zum Sieden erhitzt und allmählich 14 g Bleihypophosphit bis zur vollständigen Lösung eingetragen. Man filtriert heiß durch einen Heißwassertrichter und läßt langsam erkalten. Die abgeschiedene Kristallmasse wird abfiltriert, scharf abgesaugt und getrocknet.

Geht man direkt vom Kalziumhypophosphit aus, so gestaltet sich die Herstellung folgendermaßen: 60 g Bleinitrat werden in 130 ccm warmem Wasser aufgelöst und in die zum Sieden erhitzte Lösung allmählich 10 g Kalziumhypophosphit eingetragen und in der oben angegebenen Weise weiterbehandelt. Zur Entfernung der noch verbleibenden Reste des hygroskopischen Kalziumnitrats löst man das erhaltene Produkt mit der gleichen Gewichtsmenge Bleinitrat in der drei- bis vierfachen Gewichtsmenge siedenden Wassers auf, filtriert und läßt kristallisieren.

Dieses so erhaltene Bleinitrathypophosphit ist eine in weißen seidenglänzenden Nadeln kristallisierende Verbindung. Sie ist in kaltem Wasser schwer löslich, verhältnismäßig leicht löslich in heißem Wasser. Das Bleinitrathypophosphit ist ausgezeichnet, durch Schlag und direkte Zündung mit der größten Heftigkeit zu detonieren und äußert ähnliche brisante Wirkungen wie Knallquecksilber und Bleiazid. Es schlägt beispielsweise eine Menge von 0,5 g Bleinitrathypophosphit freiliegend ein 1 cm starkes Holzbrettchen glatt durch. Außer zur Darstellung von Zündsätzen eignet sich das Bleinitrathypophosphit infolge des außerordentlich scharfen und durchdringenden Knalles vorzüglich zur Darstellung von Knallpatronen für Eisenbahn oder andere Knallsignale. Es bedarf keines festen Einschusses wie Schwarzpulver, keiner Sprengkapsel wie Schießwollknallpatronen und ist viel billiger und ungefährlicher als Knallquecksilberknallpatronen. Außerdem eignet es sich auch bei Verwendung in größeren Mengen als Initialzündler für andere Sprengstoffe.

Zur Füllung von Zündhütchen für Hand-

feuerwaffen, Geschützen und Sprenggeschossen kann es sowohl allein als auch im Gemisch mit anderen Substanzen Verwendung finden, z. B. Schwefelantimon, Kaliumchlorat, Bariumnitrat, Glaspulver usw. Die dergestalt erzeugten Zündsätze sind auch rostfrei.

#### Ausführungsbeispiele:

I. Bleinitrathypophosphit	95 Prozent,	70
Schwefelantimon	5 -	
II. Bleinitrathypophosphit	85 -	
Schwefelantimon	5 -	
Glaspulver	10 -	
III. Bleinitrathypophosphit	60 -	75
Bariumnitrat	25 -	
Schwefelantimon	15 -	
IV. Bleinitrathypophosphit	50 -	
Bariumnitrat	25 -	80
Schwefelantimon	15 -	
Glaspulver	10 -	

Diese Mischungen müssen naturgemäß den jeweiligen Verhältnissen angepaßt werden. Maßgebend ist dabei die Waffengattung, Art und Dimensionierung des zu zündenden Pulvers, der in der Waffe herrschende Druck und die zu erzielende Anfangsgeschwindigkeit.

Zur Darstellung von Knallpatronen usw. ist es nicht notwendig, das Bleinitrathypophosphit in kristallisiertem Zustande rein herzustellen, es genügt vielmehr die äquivalenten Mengen Bleinitrat und Bleihypophosphit in fein gepulvertem Zustande nach Zusatz einer geringen Menge Wasser innig miteinander zu verarbeiten und den erhaltenen steifen Brei zu kornen und zu trocknen. Die abgeseibten Körner werden dann in eine geeignete Papier-, Papp- oder Metallhülle eingepreßt oder auch nur lose eingefüllt.

Die anderen Komplexverbindungen des Bleihypophosphites mit Bleichlorat und Bleiperchlorat, das Bleichlorathypophosphit und Bleiperchlorathypophosphit, werden ähnlich dem Bleinitrathypophosphit hergestellt. Man löst in wäßriger Chlorsäure oder Perchlorsäure von bekanntem Gehalte die berechnete Menge Bleioxyd auf und trägt bei Siedetemperatur in die konzentrierte Lösung das Bleihypophosphit allmählich ein, und zwar nimmt man auf 2 Mol. Bleioxyd 1 Mol. Bleihypophosphit. Nach Filtrieren und Erkalten kristallisieren die Verbindungen aus, die kurz gewaschen und getrocknet werden. Das Bleichlorathypophosphit bildet kleine, schwere, in kaltem Wasser schwer lösliche Kristallkörner. Das Salz besitzt eine sehr große Sensibilität. Schon durch stärkeres Reiben auf Papier kommt es zur Detonation. Zur Füllung von Zündhütchen ist es dadurch nicht geeignet, wohl aber kann es als guter Ersatz von Knallsilber bei der Herstellung der sogenannten

Knallbonbons, Knallerbsen und anderer derartiger Spielartikel Verwendung finden.

- Durch vorsichtiges Verrühren des feuchten Salzes mit einer dicken Gummilösung erhält man eine Mischung, die sich zur Darstellung von Zündblättchen eignet. Vor der üblichen Kaliumchloratphosphormischung besitzt das Bleichlorathypophosphit den Vorteil großer Stabilität.
- 10 Das Bleiperchlorathypophosphit schließt sich in den Verwendungsmöglichkeiten dem Bleichlorathypophosphit an.

PATENT-ANSPRUCH:

15 Verfahren zur Herstellung von Zündsätzen für Perkussions- und Friktionszündler, Sprengkapseln, Detonatoren, Knallpatronen und Zündblättchen, dadurch gekennzeichnet, daß die Komplexverbindungen der Metallsalze der unterphosphorigen Säure mit den Metallsalzen der Sauerstoff abgebenden anorganischen Säuren Verwendung finden. 20