

Schwarzpulver, aktuelle Anwendungen des ältesten Sprengstoffes der Menschheit

Black powder, relevant applications of the oldest explosive of manhood

von Jacek Knop

Die Geschichte des Schwarzpulvers von den Anfängen im 10. Jahrhundert bis zur Gegenwart wird beschrieben. Ausführlich erläutert werden die Bestandteile und die chemischen und physikalischen Vorgänge bei der Verbrennung. An Hand von Beispielen wird ein aktueller Überblick über die vielfältigen Anwendungsbereiche von Schwarzpulver, z. B. in der zivilen und militärischen Pyrotechnik, gegeben.

The history of black powder is described from the beginnings in the 10th century up until the present time. The components are described detailed as well as the chemical and physical reactions during the combustion. With examples a recent overlook of the multiple applications of black powder is given, e.g. in the civil and military pyrotechnics.

Schwarzpulver stellt den ältesten Sprengstoff der Menschheit dar, dessen Ursprung nicht genau bekannt ist und weit in die Vergangenheit reicht.

Nach den historischen Forschungen wurde das Schwarzpulver bereits vor dem 10. Jahrhundert in China erfunden. Das Geheimnis der Herstellung drang von China nach Indien und von dort über Arabien nach Europa. Die Beschreibung der Zusammensetzung und der Herstellung von Schwarzpulver findet man bereits in den Schriften von Roger Bacon (1242) und Albert Magnus (1280).

Die Behauptung, dass Berthold Schwarz der Erfinder von Schwarzpulver war, ist nach historischen Forschungen nicht begründet. Die eigentliche Verbreitung von Schwarzpulver beginnt erst in der Zeit, als die Schusswaffen erfunden wurden. In den arabischen Handschriften aus dem Jahre 1320 ist die Zeichnung einer Kanone zum Abschießen von Kugeln mit Schwarzpulver aufgeführt. Man findet auch Hinweise darauf, dass die Venezianer im Jahre 1326 und die Mauren bei der Belagerung von Alicante im Jahre 1331 Schusswaffen verwendet haben.

Zuerst verwendete man Schwarzpulver ausschließlich als Treibmittel, erst in den Jahren 1548 - 1572 wird es in Litauen bei Flussbettvertiefungen und ab 1627 in Ungarn bei Steinkohleabbau als Sprengstoff eingesetzt. Die ersten „Pulvermühlen“ wurden in Augsburg (1340), Spandau (1344), Liegnitz (1348) und Lübeck (1360) in Betrieb genommen. Die Herstellung beschränkte sich damals auf das Zermahlen und Mischen von Komponenten. Die mit dem Zermahlen zwischen den Mühlensteinen verbundene Gefahr führte bald zur Erfindung einer Stampfmühle. Solch eine Pulvermühle arbeitete bereits 1435 in Nürnberg (Abb. 1).

Das im 14. Jahrhundert verwendete Schwarzpulver hatte folgende Rezeptur:

- | | |
|---|-----------------|
| 4 | Teile Salpeter |
| 1 | Teil Schwefel |
| 1 | Teil Holzkohle. |

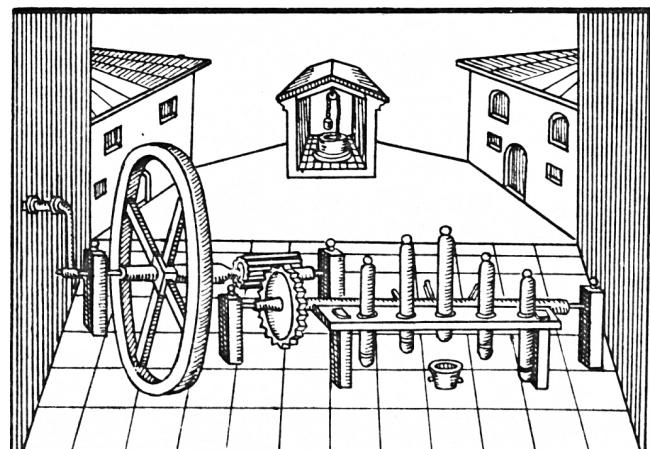


Abb. 1: Stampfmühle aus dem 16. Jahrhundert (Abgebildet sind die Stampfer und ein Mörser)

Die heutige Standardzusammensetzung lautet:

75 %	Kaliumnitrat
10 %	Schwefel
15 %	Holzkohle

Kaliumnitrat fungiert als Sauerstoffträger. Schwefel erhöht die Entzündbarkeit, die Schlagempfindlichkeit und das Schwadenvolumen; zudem reduziert er die Bildung von Kohlenstoffmonoxid in Explosionsschwaden. Die Holzkohle ist die einzige Komponente mit veränderlichen Eigenschaften. Sie ist kein chemisch einheitlicher Stoff. Je nach Holzgattung und Herstellungsart der Holzkohle kann man Schwarzpulver mit verschiedenen Eigenschaften herstellen. Sehr wichtig ist die Wahl der geeigneten Holzart. Das Holz soll weich und nicht harzhaltig sein. Faulbaum-, Erlen-, Pappeln, Weiden-, Buchen- und Haselnussholz sind am günstigsten. Die Verkohlung wird nicht vollständig durchgeführt, so dass die Holzkohle 16 bis 25 % an flüchtigen Komponenten enthält.

Deren Anteil, in Verbindung mit der Porosität der Holzkohle, hat einen entscheidenden Einfluss auf die Entzündungstemperatur und Abbrandgeschwindigkeit des Schwarzpulvers. Die besondere Leistung des Schwarzpulvers auf Faulbaumbasis resultiert aus der Porosität und einem relativ hohen Gehalt von Schwefelverbindungen, die bei der trockenen Destillation zur Bildung von Thiocksatoaten führen. Abweichend zu dieser Standardzusammensetzung kann, je nach Pulversorte, die Komposition von ca. 50 - 85 % für Kaliumnitrat, bis zu 30 % für Schwefel und 5 - 50 % für Holzkohle variieren. Im erweiterten Sinne wird Schwarzpulver als der gesamte brennbare Bereich der drei Komponenten bezeichnet. Die Vielfältigkeit der angewandten Rezepturen veranschaulicht Abbildung 2.

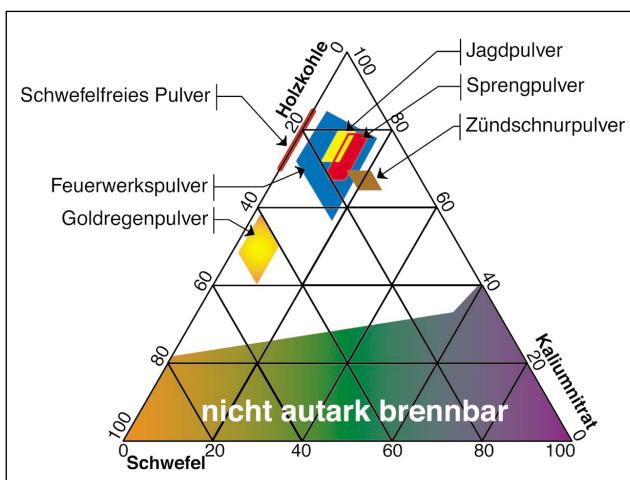
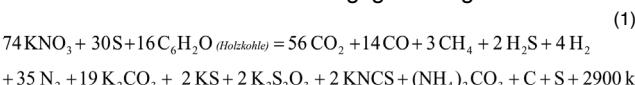


Abb. 2: Anwendungsabhängige Zusammensetzung des Schwarzpulvers

Innerhalb dieser Variationsbreite brennen die Schwarzpulverkompositionen mit steigendem Gehalt an Kaliumnitrat intensiver. Mit wachsendem Schwefelgehalt sind die Schwarzpulverarten energieärmer und langsamer im Abbrand. Eine besondere Art ist das schwefelfreie Schwarzpulver mit der Zusammensetzung 70 - 85 % Kaliumnitrat und 15 - 30 % Holzkohle. Diese Rezepturen werden dort verwendet, wo Schwefel mit Komponenten des pyrotechnischen Körpers reagieren kann, z. B. mit bleihaltigen Initialsprengstoffen oder dort, wo die schwefelhaltigen Verbrennungsprodukte eine erhöhte Erosion des Laufes hervorrufen können.

Die gewünschten Eigenschaften des Schwarzpulvers werden nicht nur durch Variationen der Zusammensetzung oder die Einstellung der Dichte, sondern auch durch die Oberflächenbehandlung, Korngröße und -verteilung sowie Zugabe von Modifikatoren wie z. B. Graphit, Dextrin erreicht.

Beim Verbrennen des Schwarzpulvers entstehen etwa 43 % gasförmige und 57 % feste Verbrennungsprodukte. Die klassische Kast'sche Umsetzungsgleichung lautet:



Die Explosionswärme und das spezifische Gasvolumen hängen von der Zusammensetzung sowie der Art des Einschlusses ab. So beträgt das normale Gasvolumen 190 dm³/kg bis 360 dm³/kg, die Explosionswärme 2.160 kJ/kg bis 3.500 kJ/kg und die Explosionstemperatur 2.100 °C bis 2.600 °C. Ebenfalls kann es durch unterschiedliche Druck- bzw. Temperaturentwicklungsverhältnisse zu einer unvollständigen Umsetzung oder/und zu Rekombinationsreaktionen kommen. So findet man in den Zersetzungprodukten Spuren von anderen Verbindungen wie Stickoxide und Blausäure. Die Bedingungen beim Zünden und die Verdämmung haben einen starken Einfluss auf den Verlauf der Reaktionen und die freiwerdende Energie.

Anhand der Differentialthermoanalyse und Thermogravimetrie kann man den Hauptreaktionsmechanismus in folgende Stadien aufteilen:

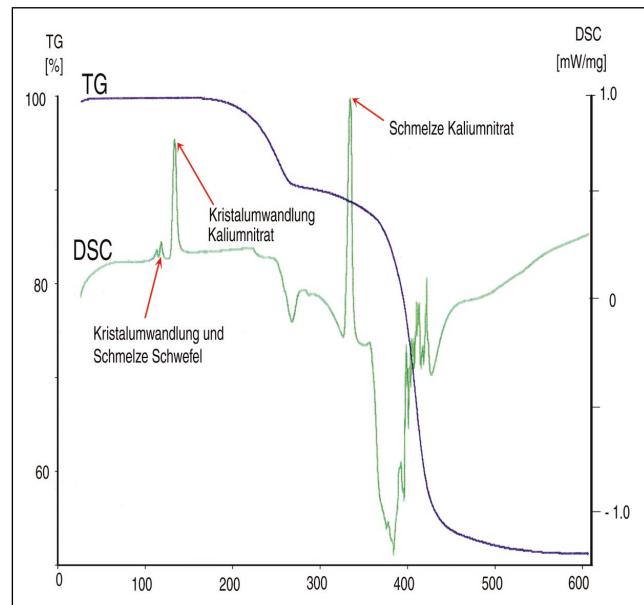
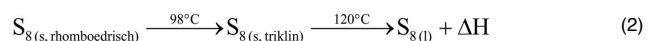
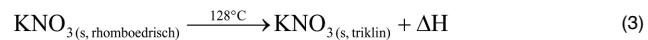


Abb. 3: Differentialthermoanalyse und Thermogravimetrie des Schwarzpulvers (Beispiel)

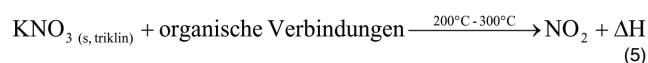
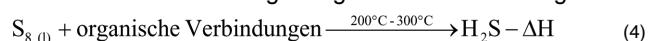
Zuerst bei 89 °C wandelt sich endothermisch rhomboedrischer Schwefel in seine trikline Modifikation um und schmilzt bei 120 °C:



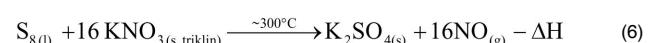
Kaliumnitrat vollzieht diese Modifikationsänderung bei 128 °C:



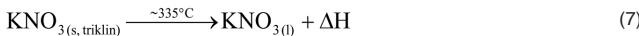
Jetzt reagieren Schwefel und Kaliumnitrat mit den in der Holzkohle enthaltenen flüchtigen organischen Verbindungen:



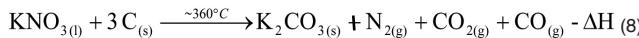
Fast zeitgleich reagiert der geschmolzene Schwefel mit dem noch festen Kaliumnitrat zu Kaliumsulfat und Stickstoffmonoxid:



Die entstehende Wärme bringt das Kaliumnitrat bei 335 °C zum Schmelzen:



Oberhalb 335 °C kommt es zur heftigen Reaktion des geschmolzenen Kaliumnitrats mit dem Kohlenstoff der Holzkohle unter Bildung von Kaliumcarbonat, Stickstoff, Kohlenmonoxid und Kohlendioxid:



Im Schwarzpulver sind keine autokatalytischen Reaktionen möglich; unter normalen Bedingungen finden keine Modifikationen der kristallografischen Formen statt. Soweit die Komponente Kaliumnitrat keine wesentlichen Verunreinigungen durch Natrium-, Magnesium-, Eisen- oder Calciumsalze aufweist, ist Schwarzpulver nicht hygrokopisch. Aus diesen Eigenschaften ergibt sich die besondere Stellung des Schwarzpulvers unter den Explosivstoffen; das Schwarzpulver ist unter normalen Bedingungen, soweit keiner extremen Feuchtigkeit ausgesetzt, unbegrenzt haltbar. Es ist einer der zündwilligsten pyrotechnischen Sätze. Bereits der geringste Funke kann ausreichen, um eine Reaktion einzuleiten. Die elektrostatische Empfindlichkeit schwankt je nach Zusammensetzung, Korngröße und Politur von 0,125 J bis 2 J, es ist also höher als die aus der Kapazität des menschlichen Körpers lieferbare Energie. Schwarzpulver ist nicht reibempfindlich (bei 360 N - keine Entzündung), jedoch mittelmäßig schlagempfindlich - schon eine Beaufschlagung von 7,5 J kann eine Reaktion auslösen. Die Verpuffungstemperatur liegt zwischen 290 °C - 340 °C, die relative Dichte beträgt von 1,5 g/cm³ bis 1,9 g/cm³ und die Schüttdichte 0,8 g/cm³ bis 1,2 g/cm³.

Bei atmosphärischem Druck brennt das Schwarzpulver mit einer Geschwindigkeit von wenigen cm/s, die Geschwindigkeit und die Brennart hängen bei erhöhtem Druck von der Dichte des Pulvers ab. Bis zur einer Dichte von 1,75 cm/s brennen die Schwarzpulverkörper in der ganzen Masse; bei größerer Dichte verläuft die Verbrennung in parallelen Schichten, wobei die Brenndauer nur von Form und Größe der Körner abhängig ist. Schwarzpulver bedarf nur eines geringen Einschlusses, um den Abbrand exponentiell zu beschleunigen. In einem Stahlrohr wurden Umsetzungsgeschwindigkeiten bis zu 500 m/s gemessen. Dabei handelt es sich jedoch nur um die Explosion - eine Übergangsstufe zwischen Deflagration und Detonation.

Ab Mitte des XIX. Jahrhunderts wurde Schwarzpulver durch Nitrocellulosepulver als Treibmittel und Dynamit als Sprengstoff systematisch verdrängt. Aufgrund seiner pyrotechnischen Eigenschaften, hervorragenden Stabilität und hohen Handhabungssicherheit wird es jedoch bis heute in einigen Nischengebieten - sehr oft unersetzbbar - in relativ großen Mengen benutzt bzw. verarbeitet.

Die Umsetzung von Schwarzpulver erfolgt, im Gegensatz zu den brisanten Gesteins-sprengstoffen, nicht detonativ, sondern in Form einer schnellen Verbrennung, wodurch die Wirkungsweise nicht zerstümmernd, sondern schiebend ist.

Dies macht es zum idealen Sprengstoff für die Gewinnung wertvoller Gesteine wie z. B. Schiefer, Marmor und anderer Werksteine, die man in möglichst vollständigen und rissfreien Stücken gewinnen möchte. Heute noch ist das Verfahren, trotz des Aufkommens moderner Sägemethoden, weit verbreitet. Den europäischen Verbrauch von Sprengpulver schätzt man gegenwärtig auf etwa 1000 t/a. Auch Sprengarbeiten bei Gewinnung von Edelsteinen werden mit Schwarzpulver oder schwarzpulverähnlichen Stoffen durchgeführt. Bis auf Deutschland wird sonst das Sprengpulver in seiner klassischen Rezeptur hergestellt. Die deutsche Zusammensetzung 70 % Kaliumnitrat, 12 % Schwefel und 18 % Holzkohle stammt noch aus den Zeiten, als man es unter Tage verwendet hat; um Kohlenmonoxid in Explosionsschwaden niedrig zu halten, wurde in den Sicherheitsvorschriften der Schwefelgehalt auf mindestens 12 % festgelegt.

Nach der Einführung von rauchlosen Pulvern hat das Schwarzpulver an Bedeutung als Schießpulver verloren. Bis heute findet es jedoch Verwendung als Treibmittel: in loser Form oder als Pressling in Vorderladerwaffen. Sportschützen und - in einigen Ländern (USA, Skandinavien) - auch Jäger benutzen bis heute Schwarzpulverpatronen in Wiedeladerwaffen. Wegen des im Vergleich zu rauchlosen Pulvern relativ langsamen Druckaufbaus wird Schwarzpulver als Ausstoßladung auch dort eingesetzt, wo das Geschoss keine starke mechanische Beanspruchung erfahren kann - wie z. B. in der Leuchtmunition oder dort, wo das Projektil keine lethale Wirkung aufweisen darf - wie z. B. bei Gummigeschossen. In der Unterhaltungs-pyrotechnik wird Schwarzpulver in gepresster Form als Antriebsmittel in Raketenmotoren verwendet. Auch einige Treiber der Seenotpyrotechnik beinhalten Schwarzpulver als Treibstoff. Nicht zu unterschätzen ist ebenfalls der handhabungssichere Einsatz des Schwarzpulvers als Ausstoßladung in Großfeuerwerken und als „Krachmacher“ beim Böllern.

Dank der hohen Zündwilligkeit sowie der partikelreichen und heißen Flamme gehört das Schwarzpulver zu den besten und effizientesten Anzündmitteln. Das Material wird als Anzündverstärker und Anzündübertrager sowohl in der zivilen als auch in der militärischen Pyrotechnik eingesetzt. Da sich Schwarzpulver gegen fast alle anderen Treibmittel inert verhält und zudem eine hohe thermische und chemische Stabilität aufweist, ist es bis heute als Anzündmittel im militärischen Bereich unersetzbar. In der Munitionstechnik wird das Schwarzpulver sehr oft in gepresster Form gleichzeitig als Treibstoff, Anzündmittel und Verzögerung eingesetzt. Auch in Sicherheitsanzündschnüren, Feuerwerk-zündschnüren, Anzündlizen und Stopppinen sorgt es für sekundengenau temperierte Brennzeit und zuverlässige Anzündung.

Außerdem wird es als Komponente in pyrotechnischen Sätzen wie z. B. beim Knallsatz verwendet. Besondere Komposition stellt das sog. Goldregenpulver dar. Es ist eine Schwarzpulverart mit hohem Holzkohlegehalt, die beim Abbrand das Erscheinungsbild eines Goldschweifes liefert.

Vorträge Siegen 2008

Erwähnenswert ist auch eine etwas exotische Verwendung von Schwarzpulver zur Hervorrufung von künstlichem Regen. In eine Wolke werden Ladungen des mit Silberjodid gesättigten Schwarzpulvers geschossen; das Silberjodid wird zerstäubt und bildet Kondensationskeime für die Wassertropfen.

In der goldenen Ära des Schwarzpulvers arbeiteten in Europa über einhundert Schwarzpulvermühlen verschiedener Größe. Bis heute haben nur wenige überlebt. Die Mühlen der letzten deutschen Schwarzpulverfabrik drehen sich schon bereits seit über 300 Jahren und wie man aus diesem Vortrag entnehmen kann, werden sie noch lange nicht zum Stillstand verurteilt sein.

Literatur

- [1] Escales, Richard: Schwarzpulver und Sprengsalpeter, Verlag von Veit & Comp., Leipzig 1914
- [2] Glaskova, A. P.: Katalis gorjenija vsryvtschatych vieschtschestv, Isdatielstvo Nauka, Moskwa UdSSR 1976
- [3] Holleman, Arnold Frederik: Lehrbuch der Anorganischen Chemie, Walter de Gruyter & Co, Berlin, New York 1955
- [4] Korzun, Mikolaj: 1000 Słów o materialach wybuchowych, Wydawnictwo Ministerstwa Obrony Narodowej, Warszawa PL 1986

Anzeige

- [5] Schidlowskij, A. A.: Osnovy pirotehniki, Gosudarstvennoje isdatielstwo oboronnoj promyschlennosti, Moskwa UdSSR 1954
- [6] Shimusu, Takeo: Feuerwerk vom physikalischen Standpunkt aus, Hover Verlag Hamburg 1976
- [7] Smolenski, Dionizy: Spalanie materialów wybuchowych, Wydawnictwo Ministerstwa Obrony Narodowej, Warszawa PL 1979
- [8] Urbanski, Tadeusz: Chemia i technologia materialów wybuchowych, Wydawnictwo Ministerstwa Obrony Narodowej, Warszawa PL 1955

Anschrift der Autoren:

Jacek A. Knop

WANO Schwarzpulver GmbH
Kunigunde
38704 Liebenburg

sprewa