POLITECHNIKA ŚLĄSKA WYDZIAŁ CHEMICZNY KATEDRA APARATURY CHEMICZNEJ I PROCESOWEJ

mgr inż. Janusz Bełzowski

# **ROZPRAWA DOKTORSKA**

# Koordynacyjne związki metali przejściowych jako materiały wybuchowe specjalnego przeznaczenia

Promotor pracy: dr hab. inż. Andrzej Wojewódka, prof. Pol. Śl.

**GLIWICE 2011** 

# Spis treści

Spis treści	2
Spis stosowanych skrótów	4
Nomenklatura	5
1. Wprowadzenie	8
2. Cel i zakres pracy	9
3. Przegląd literaturowy	10
3.1. Kompleksy metali przejściowych jako materiały wybuchowe	10
3.2.1. Przegląd metod badań parametrów bezpieczeństwa materiałów wybuchowy	rch 26
3.2.1.1. Wrażliwość na tarcie	
3.2.1.2. Wrażliwość na uderzenie	
3.2.1.3. Wrażliwość na elektryczność statyczną	
3.2.2. Przegląd metod badań parametrów detonacyjnych materiałów wybuchowyc	h 29
3.2.2.1. Zdolność do przemiany detonacyjnej	
3.2.2.2. Zdolność do inicjowania detonacji	
3.2.2.3. Wrażliwość na promieniowanie laserowe	
3.2.2.4. Prędkość detonacji	39
3.2.2.5. Względna zdolność do wykonania pracy	41
4.1. Koncepcja docelowych związków kompleksowych	46
4.1.1. Dobór wyjściowych soli	46
4.1.2. Dobór ligandów	48
4.1.3. Metodyka otrzymywania założonych związków	51
4.1.4. Badania potwierdzające strukturę otrzymanych związków	52
4.2. Otrzymywanie produktów pośrednich	54
4.2.1. Chlorany(VII) metali	54
4.2.2. 5-(2,4,6-Trinitrofenylo)aminotetrazol	55
4.3. Otrzymywanie kompleksów metali przejściowych	55
4.3.1. Kompleksy hydrazyny	56
4.3.1.1. Azotanowe(V) kompleksy hydrazyny	56
4.3.1.2. Chloranowe(VII) kompleksy hydrazyny	57
4.3.2. Kompleksy 1,2-etylenodiaminy	57
4.3.2.1. Azotanowe(V) kompleksy 1,2-etylenodiaminy	58
4.3.2.2. Chloranowe(VII) kompleksy 1,2-etylenodiaminy	59
4.3.3. Kompleksy 5-aminotetrazolu	60
4.3.3.1. Azotanowe(V) kompleksy 5-aminotetrazolu	60
4.3.3.2. Chloranowe(VII) kompleksy 5-aminotetrazolu	61

4.3.4	4. Kor	npleksy 5-(2,4,6-trinitrofenylo)aminotetrazolu	62
4.	3.4.1.	Azotanowe(V) kompleksy 5-(2,4,6-trinitrofenylo)aminotetrazolu	62
4.	3.4.2.	Chloranowe(VII) kompleksy 5-(2,4,6-trinitrofenylo)aminotetrazolu	64
4.4.	Badan	ie struktury otrzymanych związków	66
4.4.1	l. Kor	npleksy hydrazyny	66
4.	4.1.1.	Azotanowe(V) kompleksy hydrazyny	66
4.	4.1.2.	Chloranowe(VII) kompleksy hydrazyny	67
4.4.2	2. Kor	npleksy 1,2-etylenodiaminy	68
4.	4.2.1.	Azotanowe(V) kompleksy 1,2-etylenodiaminy	68
4.	4.2.2.	Chloranowe(VII) kompleksy 1,2-etylenodiaminy	69
4.4.3	3. Kor	npleksy 5-aminotetrazolu	70
4.	4.3.1.	Azotanowe(V) kompleksy 5-aminotetrazolu	70
4.	4.3.2.	Chloranowe(VII) kompleksy 5-aminotetrazolu	71
4.4.4	4. Kor	npleksy 5-(2,4,6-trinitrofenylo)aminotetrazolu	72
4.	4.4.1.	Azotanowe(V) kompleksy 5-(2,4,6-trinitrofenylo)aminotetrazolu	72
4.	4.4.2.	Chloranowe(VII) kompleksy 5-(2,4,6-trinitrofenylo)aminotetrazolu	73
4.4.5	5. 5-(2	,4,6-Trinitrofenylo)aminotetrazol	74
4.5.	Badan	ie parametrów bezpieczeństwa otrzymanych materiałów wybuchowych	75
4.5.1	I. Bad	anie wrażliwości na tarcie	75
4.5.2	2. Bad	anie wrażliwości na uderzenie	78
4.5.3	3. Bad	anie wrażliwości na elektryczność statyczną	82
4.6.	Badan	ie parametrów wybuchowych otrzymanych związków	86
4.6.1	I. Bad	anie zdolności do przemiany detonacyjnej	86
4.6.2	2. Bad	anie zdolności do inicjowania detonacji	88
4.6.3	3. Bad	anie wrażliwości na promieniowanie laserowe	91
4.6.4	4. Bad	anie prędkości detonacji	99
4.6.5	5. Bad	anie względnej zdolności do wykonania pracy w teście wybuchu podwodnego	101
4.7.	Ocena	błędów	. 109
4.8.	Ocena	ekonomiczna	. 112
5. Wni	oski		116
Literatura	cytowa	na	. 117
Spis rysur	nków, ta	bel i fotografii	. 122

# Spis stosowanych skrótów

<b>4-AT</b>	– 4-amino-1,2,4-triazol
5-AT	– 5-aminotetrazol
5-PAT	– 5-pikryloaminotetrazol
BNCP	$-$ chloran(VII) bis(5-nitro-2H-tetrazol- $N^2$ )tetraaminakobaltu(III)
CCP (CdCP)	– chloran(VII) tris(karbohydrazyd)kadmu
CL-20 (HNIW)	– heksanitroizowurcytan
СоСР	- chloran(VII) tris(karbohydrazyd)kobaltu(III)
CuCP	- chloran(VII) bis(karbohydrazyd)miedzi(II)
DDNP	- diazodinitrofenol
DDT	- Deflagration to Detonation Transition
DGW	<ul> <li>– dolna granica wrażliwości</li> </ul>
EDXRF	- fluorescencyjna spektroskopia rentgenowska z dyspersją energii
En	– 1,2-etylenodiamina
EtOH	– etanol
fen	– 1,10-fenantrolina
FOX-7	- 1,1-diamino-2,2-dinitroeten
GGN	– górna granica niewrażliwości
HATP	- chloran(VII) di(4-amino-3-hydrazyno-1,2,3-triazol)miedzi(II)
HMX	– oktogen
Hz	– hydrazyna
IPO	– Instytut Przemysłu Organicznego
LK	– liczba koordynacyjna
IR	– podczerwień
MW	– materiał wybuchowy
MWI	<ul> <li>materiał wybuchowy inicjujący</li> </ul>
MWK	– materiał wybuchowy kruszący
NCP (NiCP)	– chloran(VII) tris(karbohydrazyd)niklu
NHN (NiHN)	– azotan(V) tris(hydrazyna)niklu(II)
NPED (NPD)	- Non-Primary Explosives Detonator (Non Primary Detonator)
PETN	– pentryt
PMMA	– poli(metakrylan metylu)
RDX	– heksogen
TCuP	$-$ poli{chloran(VII) $\mu$ -tris(4-amino-1,2,4-triazol)miedzi(II)}
TNT	– trotyl
UV	– ultrafiolet
XRF	– fluorescencyjna spektroskopia rentgenowska
ZnCP	- chloran(VII) tris(karbohydrazyd)cynku

# Nomenklatura

$(C_5H_8O_2)_n$	– poli(metyloaktylan metylu) (PMMA)
$[Cd(5-AT)_3](ClO_4)_2$	- chloran(VII) tris(5-aminotetrazol)kadmu
$[Cd(5-AT)_3](NO_3)_2$	- azotan(V) tris(5-aminotetrazol)kadmu
$[Cd(5-PAT)_3](ClO_4)_2$	- chloran(VII) tris(5-(2,4,6-trinitrofenylo)aminotetrazol)kadmu
[Cd(5-PAT) <sub>3</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	- azotan(V) tris(5-(2,4,6-trinitrofenylo)aminotetrazol)kadmu
$[Cd(CH_6N_4O)_3](ClO_4)_2$	- chloran(VII) tris(karbohydrazyd)kadmu
$[Cd(En)_3](ClO_4)_2$	- chloran(VII) tris(1,2-etylenodioamina)kadmu
[Cd(En) <sub>3</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	- azotan(V) tris(1,2-etylenodiamina)kadmu
[Cd(Hz) <sub>3</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	– chloran(VII) tris(hydrazyna)kadmu
[Cd(Hz) <sub>3</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	<ul> <li>– azotan(V) tris(hydrazyna)kadmu</li> </ul>
[Co(5-AT) <sub>3</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	- chloran(VII) tris(5-aminotetrazol)kobaltu(III)
[Co(5-AT) <sub>3</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	- azotan(V) tris(5-aminotetrazol)kobaltu(III)
[Co(5-PAT) <sub>3</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	- chloran(VII) tris(5-(2,4,6-trinitrofenylo)aminotetrazol)kobaltu(III)
[Co(5-PAT) <sub>3</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	- azotan(V) tris(5-(2,4,6-trinitrofenylo)aminotetrazol)kobaltu(III)
$[Co(CH_6N_4O)_3](ClO_4)_2$	- chloran(VII) tris(karbohydrazyd)kobaltu(III)
$[Co(CN_5O_2)_2(NH_3)_4](ClO_4)$	$_2$ - chloran(VII) bis(5-nitro-2H-tetrazol- $N^2$ )tetraaminakobaltu(III) (BNCP)
[Co(En) <sub>3</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	- chloran(VII) tris(1,2-etylenodioamina)kobaltu(III)
[Co(En) <sub>3</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	<ul><li>– azotan(V) tris(1,2-etylenodiamina)kobaltu(III)</li></ul>
[Co(H <sub>2</sub> O)(NH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	- chloran(VII) akwapentaaminakobaltu(III)
[Co(Hz) <sub>3</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	- chloran(VII) tris(hydrazyna)kobaltu(III)
[Co(Hz) <sub>3</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	– azotan(V) tris(hydrazyna)kobaltu(III)
[Cr(5-AT) <sub>3</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	- chloran(VII) tris(5-aminotetrazol)chromu(III)
[Cr(5-AT) <sub>3</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	– azotan(V) tris(5-aminotetrazol)chromu(III)
[Cr(5-PAT) <sub>3</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	- chloran(VII) tris(5-(2,4,6-trinitrofenylo)aminotetrazol)chromu(III)
[Cr(5-PAT) <sub>3</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	- azotan(V) tris(5-(2,4,6-trinitrofenylo)aminotetrazol)chromu(III)
[Cr(En) <sub>3</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	- chloran(VII) tris(1,2-etylenodioamina)chromu(III)
[Cr(En) <sub>3</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	<ul><li>– azotan(V) tris(1,2-etylenodiamina)chromu(III)</li></ul>
[Cr(Hz) <sub>3</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	- chloran(VII) tris(hydrazyna)chromu(III)
[Cr(Hz) <sub>3</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	<ul> <li>azotan(V) tris(hydrazyna)chromu(III)</li> </ul>
$[Cu(5-AT)_2](ClO_4)_2$	- chloran(VII) bis(5-aminotetrazol)miedzi(II)
$[Cu(5-AT)_2](NO_3)_2$	- azotan(V) bis(5-aminotetrazol)miedzi(II)
$[Cu(5-PAT)_2](ClO_4)_2$	- chloran(VII) bis(5-(2,4,6-trinitrofenylo)aminotetrazol)miedzi(II)
$[Cu(5-PAT)_2](NO_3)_2$	– azotan(V) bis(5-(2,4,6-trinitrofenylo)aminotetrazol)miedzi(II)
$[Cu(C_2H_6N_6)_2](ClO_4)_2$	- chloran(VII) bis(4-amino-3-hydrazyno-1,2,3-triazol)miedzi(II) (HATP)
$[Cu(CH_6N_4O)_3](ClO_4)_2$	- chloran(VII) bis(karbohydrazyd)miedzi(II)
$[Cu(En)_2](ClO_4)_2$	- chloran(VII) bis(1,2-etylenodiamina)miedzi(II)
$[Cu(En)_2](NO_3)_2$	<ul><li>– azotan(V) bis(1,2-etylenodiamina)miedzi(II)</li></ul>

$[Cu(Hz)_2](ClO_4)_2$	- chloran(VII) bis(hydrazyna)miedzi(II)
[Cu(Hz) <sub>2</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	– azotan(V) bis(hydrazyna)miedzi(II)
[Hg(5-AT) <sub>2</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	- chloran(VII) bis(5-aminotetrazol)rtęci(II)
[Hg(5-AT) <sub>2</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	- azotan(V) bis(5-aminotetrazol)rtęci(II)
[Hg(5-PAT) <sub>2</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	- chloran(VII) bis(5-(2,4,6-trinitrofenylo)aminotetrazol)rtęci(II)
[Hg(5-PAT) <sub>2</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	- azotan(V) bis(5-(2,4,6-trinitrofenylo)aminotetrazol)rtęci(II)
[Hg(En) <sub>2</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	- chloran(VII) bis(1,2-etylenodioamina)rtęci(II)
[Hg(En) <sub>2</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	- azotan(V) bis(1,2-etylenodiamina)rtęci(II)
[Hg(Hz) <sub>2</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	- chloran(VII) bis(hydrazyna)rtęci(II)
[Hg(Hz) <sub>2</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	- azotan(V) bis(hydrazyna)rtęci(II)
$[Ni(5-AT)_3](ClO_4)_2$	- chloran(VII) tris(5-aminotetrazol)niklu(II)
[Ni(5-AT) <sub>3</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	- azotan(V) tris(5-aminotetrazol)niklu(II)
[Ni(5-PAT) <sub>3</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	- chloran(VII) tris(5-(2,4,6-trinitrofenylo)aminotetrazol)niklu(II)
[Ni(5-PAT) <sub>3</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	- azotan(V) tris(5-(2,4,6-trinitrofenylo)aminotetrazol)niklu(II)
[Ni(En) <sub>3</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	- chloran(VII) tris(1,2-etylenodioamina)niklu(II)
[Ni(En) <sub>3</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	– azotan(V) tris(1,2-etylenodiamina)niklu(II)
[Ni(Hz) <sub>3</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	- chloran(VII) tris(hydrazyna)niklu(II)
[Ni(Hz) <sub>3</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	- azotan(V) tris(hydrazyna)niklu(II)
[Zn(5-AT) <sub>3</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	- chloran(VII) tris(5-aminotetrazol)cynku
[Zn(5-AT) <sub>3</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	- azotan(V) tris(5-aminotetrazol)cynku
[Zn(5-PAT) <sub>3</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	- chloran(VII) tris(5-(2,4,6-trinitrofenylo)aminotetrazol)cynku
[Zn(5-PAT) <sub>3</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	- azotan(V) tris(5-(2,4,6-trinitrofenylo)aminotetrazol)cynku
$[Zn(CH_6N_4O)_3](ClO_4)_2$	- chloran(VII) tris(karbohydrazyd)cynku
$[Zn(En)_3](ClO_4)_2$	- chloran(VII) tris(1,2-etylenodioamina)cynku
[Zn(En) <sub>3</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	<ul> <li>– azotan(V) tris(1,2-etylenodiamina)cynku</li> </ul>
[Zn(Hz) <sub>3</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	- chloran(VII) tris(hydrazyna)cynku
[Zn(Hz) <sub>3</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	– azotan(V) tris(hydrazyna)cynku
$\{[Cu(C_2H_4N_4)_3](ClO_4)_2\}_n$	$-$ poli{chloran(VII) $\mu$ -tris(4-amino-1,2,4-triazol)miedzi(II)} (TCuP)
$\{PdCl_2\}_n$	– chlorek palladu(II)
AgN <sub>3</sub>	– azydek srebra
$C_{12}H_{10}N_6$	- 4-amino-3,5-bis(4-pirydylo)-1,2,4-triazol
$C_{12}H_8N_2$	- 1,10-fenantrolina (fen)
$C_2H_3N_3$	– 1,2,4-triazol
$C_2H_4N_4$	– 4-amino-1,2,4-triazol
$C_2H_4N_4O_4$	- 1,1-diamino-2,2-dinitroeten (DADNE)
$C_2H_6N_{10}$ · $H_2O$	- hydrat 1-amino-1-(2H-tetrazol-5-yldiazenylo)guanidyny
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	– etanol (EtOH)
$C_2H_8N_2$	– 1,2-etylenodiamina (En)
$C_2N_{10}O_4Cu$	– bis(5-nitrotetrazolan) miedzi(II)

$C_3H_6N_6O_6$	- 1,3,5-trinitro-1,3,5-triazacykloheksan (heksogen, RDX)
$C_4H_8N_4$	- 4-amino-3,5-dimetylo-1,2,4-triazol
$C_4H_8N_8O_8$	-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetraazacyklooktan (oktogenu, HMX)
$C_5H_8O_2$	- acetyloaceton (acac)
$C_5H_8N_4O_{12}$	- azotan(V) [3-nitrooksy-2,2-bis(nitrooksymetylo)propylu] (tetraazotan(V) pentaerytrytu,
	pentryt, PETN)
C <sub>6</sub> H <sub>16</sub> O <sub>4</sub> Cu	- bis(5-nitrotetrazolan) bis(1,2-etylenodiamina)miedzi(II)
$C_6H_2N_4O_5$	- 1-diazo-2,4-dinitrofenol (DDNP)
$C_6H_6N_{12}O_{12}$	-2,4,6,8,10,12-heksanitro-2,4,6,8,10,12-heksaazaizowurtzitan (heksanitroizo-wurcytan,
	HNIW, CL-20)
C <sub>6</sub> HN <sub>3</sub> O <sub>8</sub> Pb	-2,4,6-trinitrorezorcynian ołowiu(II)
$C_7H_2N_3O_6Cl$	-2,4,6-trinitrochlorobenzen (chlorek pikrylu)
$C_7H_4N_8O_6$	- 5-(2,4,6-trinitrofenylo)aminotetrazol (5-pikryloaminotetrazol, 5-PAT)
$C_7H_5N_3O_6$	-2,4,6-trinitrotoluen (trotyl, TNT)
$C_7H_5N_5O_8$	– <i>N</i> -metylo- <i>N</i> ,2,4,6-tetranitroanilina (tetryl)
$C_7H_6N_4$	-4-(2-pirydylo)-1,2,4-triazol
$Cd(ClO_4)_2$	- chloran(VII) kadmu
$Cd(NO_3)_2$	– azotan(V) kadmu
CH <sub>3</sub> N <sub>5</sub>	- 5-aminotetrazol (5-AT)
CN5O2Na	– 5-nitrotetrazolan sodu
Co(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	- chloran(VII) kobaltu(II)
Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	- azotan(V) kobaltu(II)
Cr(ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	- chloran(VII) chromu(III)
Cr(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	- azotan(V) chromu(III)
$Cu(ClO_4)_2$	- chloran(VII) miedzi(II)
$Cu(NO_3)_2$	- azotan(V) miedzi(II)
HCl	<ul> <li>– chlorowodów (kwas solny)</li> </ul>
HClO <sub>4</sub>	- kwas chlorowy(VII) (kwas nadchlorowy)
Hg(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	- chloran(VII) rtęci(II)
Hg(CNO) <sub>2</sub>	- piorunian rtęci(II)
Hg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	- azotan(V) rtęci(II)
KClO <sub>3</sub>	- chloran(V) potasu
$N_2H_4$	– hydrazyna (Hz)
Ni(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	- chloran(VII) niklu(II)
Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	- azotan(V) niklu(II)
Pb <sub>2</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ]	- heksacyjanożelazian(II) ołowiu(II)
PbN <sub>6</sub>	– azydek ołowiu(II)
Zn(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	- chloran(VII) cynku
$Zn(NO_3)_2$	– azotan(V) cynku

# 1. Wprowadzenie

Jeszcze około 80 lat temu materiały wybuchowe utożsamiane były z nitrozwiązkami, ewentualnie azotanami(V) alkoholi. Takie indywidua wybuchowe, jak azydki czy pioruniany nie były jednoznacznie nazywane materiałami wybuchowymi, lecz związkami zdolnymi do wybuchu i stosowanymi jako materiały wybuchowe inicjujące w spłonkach detonujących lub zapalających. Piorunian rtęci, azydek ołowiu czy tetrazen wykazują wysoką wrażliwość na bodźce mechaniczne takie jak tarcie i uderzenie, dlatego ich stosowanie jest związane z dużym ryzykiem zarówno dla ludzi jak i instalacji przemysłowych [1, 2].

Rozwój prac nad koordynacyjnymi związkami metali przejściowych jako potencjalnymi materiałami wybuchowymi, szczególnie materiałami inicjującymi nastąpił w latach 50 i 60 ubiegłego wieku, lecz z powodu ich ekstremalnie wysokiej wrażliwości na bodźce mechaniczne prace te zostały przerwane. Ponowny rozwój tego kierunku badań można było zaobserwować od lat 80 dwudziestego wieku, kiedy to pojawiły się takie nowe materiały jak NHN (NiHN) – azotan(V) tris(hydrazyna)niklu(II) czy HATP – chloran(VII) di(4-amino-3-hydrazyno-1,2,3-triazol)miedzi(II) [3-5]. Prace te nadal się rozwijają, a otrzymywane związki niejednokrotnie wykazują niską wrażliwość na bodźce mechaniczne i wysokie parametry energetyczne [6, 7] oraz stymulację poprzez promieniowanie laserowe, mogąc stanowić bazę do budowy laserowych spłonek detonujących i zapalających [8, 9]. Nowoczesne materiały wybuchowe i środki strzałowe to także spłonki i zapalniki typu NPED – Non-Primary Explosives Detonator, czyli nie zawierające klasycznych materiałów inicjujących. Związki kompleksowe mogą stanowić doskonałe materiały do ich budowy.

# 2. Cel i zakres pracy

Celem pracy była synteza i badanie właściwości nowoczesnych materiałów wybuchowych będących koordynacyjnymi związkami metali przejściowych.

W toku badań prowadzono prace nad syntezą kompleksów zawierających utleniający anion azotanowy(V) lub chloranowy(VII) soli kobaltu, miedzi, cynku, kadmu, niklu, chromu i rtęci z takimi czynnikami kompleksującymi jak: hydrazyna, 1,2-etylenodiamina, 5-aminotetrazol oraz 5-(2,4,6-trinitrofenylo)aminotetrazol. Strukturę otrzymanych związków potwierdzono stosując metody analizy instrumentalnej, takie jak: analiza elementarna, spektrofotometria w podczerwieni oraz fluorescencyjna spektroskopia rentgenowska.

Tytułowe kompleksy zbadano pod kątem bezpieczeństwa ich stosowania ustalając granice wrażliwości na tarcie, uderzenie oraz elektryczność statyczną. Wyznaczono takie parametry badanych związków jak: zdolność do przemiany detonacyjnej i do inicjowania detonacji, prędkość detonacji wybranych kompleksów, względną zdolność do wykonania pracy w teście wybuchu podwodnego oraz zdolność do przemiany wybuchowej pod wpływem promieniowania laserowego.

# 3. Przegląd literaturowy

#### 3.1. Kompleksy metali przejściowych jako materiały wybuchowe

### Materiały wybuchowe specjalnego przeznaczenia

Obecna oferta materiałów wybuchowych (MW) prezentuje szeroką gamę produktów dostosowanych do potrzeb ich użytkowników. Zarówno przemysł cywilny jak i wojsko mogą wybierać w szerokiej palecie dostępnych MW, które projektowane są pod kątem zdolności do wykonania pracy, prędkości detonacji i innych parametrów stawianych im przez odbiorców. Stała potrzeba ciągłego doskonalenia materiałów wybuchowych narzuca coraz wyższe parametry detonacyjne przy większym bezpieczeństwie otrzymywania i stosowania, a to wymaga opracowania nowych związków i ich kompozycji.

Wśród tzw. materiałów specjalnego przeznaczenia znajdują się takie, które można zaklasyfikować jako bezpieczne, małowrażliwe materiały wybuchowe inicjujące (MWI), materiały o umiarkowanej prędkości detonacji stosowane w pracach inżynierskich takich jak tłoczenie czy zgrzewanie wybuchowe, a także takie, które umożliwiają całkowite wyeliminowanie materiałów inicjujących ze środków strzałowych.

Inicjowanie wybuchu, a w szczególności bezpieczne inicjowanie wybuchu zawsze stawiało przed prowadzącymi prace strzałowe największe wyzwania. Pierwsze wzmianki o materiałach wybuchowych inicjujących znajdują się w skryptach alchemicznych z pierwszej połowy XVII w. Wtedy to Basilius Valentinus opisał tzw. "złoto wybuchowe", powstające poprzez rozpuszczenie tlenku złota w amoniaku, słowami [10]:

"…proszek, który zapala się, gdy tylko poczuje ciepło, i czyni wiele szkód, gdyż wybucha z taką pasją i mocą, że żaden człowiek nie jest w stanie jej pohamować…"

Kolejnym materiałem wybuchowym inicjującym znanym z historii był piorunian rtęci, zwany "rtęcią piorunującą", opisany w książce Kunkela "Laboratorium Chymicum" z 1690 r. Mimo tych kilku znanych MWI, problematyka inicjowania wybuchu, spowodowana była nie tylko samym inicjałem, ale także stosowanym MW.

Lont prochowy wymyślony przez Williama Bickforda w 1831 r. dawał pewność jeśli chodzi o stabilność palenia, jednakże nie zawsze doprowadzał do zapłonu i detonacji stosowanej wówczas w pracach strzałowych ciekłej nitrogliceryny. Alfred Nobel w latach 1863-1864 skonstruował pierwowzór dzisiejszej spłonki, umieszczając na końcu lontu drewniany zbiorniczek z prochem czarnym. Jego wybuch był na tyle intensywny, że zdolny był do pobudzenia wrażliwej na uderzenie nitrogliceryny. W kolejnych latach Alfred Nobel eksperymentując ze znanym już piorunianem rtęci skonstruował pierwszą spłonkę detonującą, doczepiając na końcu lontu prochowego tulejkę z umieszczonym w niej piorunianem rtęci [11].

Rozwój materiałów wybuchowych a w szczególności materiałów inicjujących specjalnego zastosowania, doprowadził do, obecnie szeroko stosowanego azydku ołowiu. Pozwala on na pewne i skuteczne inicjowanie wybuchu, jednakże stwarza wiele problemów w stosowaniu. Jego wrażliwość na bodźce proste takie jak tarcie, uderzenie czy elektryczność statyczna wymuszają na producentach stosowanie wysokich standardów bezpieczeństwa produkcji i przetwarzania – ograniczenie skali produkcyjnej, zabezpieczenie personelu, liczne detektory parametrów procesu, uziemianie aparatury oraz specjalną budowę obiektów produkcyjnych i magazynowych.

Wciąż brak rozwiązań wśród materiałów wybuchowych stosowanych w spłonkach detonujących i zapalających, spełniających jednocześnie wymogi stawiane parametrom technicznym jak i standardom bezpieczeństwa. Aktualne badania ukierunkowane są na otrzymanie nowych materiałów wybuchowych, które spełniałyby znacznie wyższe standardy bezpieczeństwa charakteryzując się wysokimi parametrami detonacyjnymi, były bezpieczniejsze podczas wytwarzania, transportu i przechowywania, a także generowałyby możliwie małą ilość toksycznych produktów wybuchu. Bardzo ważną koncepcją projektowania nowych MW są związki o charakterystyce DDT (mianem DDT określa się mieszaninę, związek lub układ zdolny do szybkiego przejścia z palenia w detonację, umożliwiający pobudzenie ładunku kruszącego spłonki - Deflagration to Detonation Transition) możliwe do zastosowania w spłonkach i zapłonnikach NPED (zapalnik lub spłonka nie zawierające w swojej budowie elementu materiału pobudzającego – Non Primary Explosive Detonator) opisanych w dalszej części tego rozdziału.

Ważnym aspektem badań nad nowymi MW specjalnego przeznaczenia są związki, które można pobudzić do wybuchu lub palenia światłem lasera. Możliwość taka dałaby bazę do stworzenia spłonek, zapalników i zapłonników laserowych, praktycznie niemożliwych do ich nielegalnego zastosowania, zwiększając przy tym bezpieczeństwo pracy niwelując ryzyko przypadkowego zainicjowania zapalnika poprzez prądy błądzące lub inne wyładowanie elektrostatyczne wygenerowane przypadkowo przez użytkownika.

11

#### Historia kompleksowych materiałów wybuchowych

Badania nad nowymi materiałami wybuchowymi, a w szczególności materiałami inicjującymi, prowadzi się w celu znalezienia związków lub ich mieszanin, które zwiększą bezpieczeństwo pracy, a jednocześnie dzięki odpowiednim właściwościom wybuchowym umożliwią ich szerokie zastosowanie w spłonkach, zapalnikach i zapłonnikach [8]. Jedną z koncepcji jest możliwość zastosowania soli złożonych będących koordynacyjnymi związkami metali przejściowych, zawierających utleniający anion i ligandy – mogące w procesie detonacji uwolnić zgromadzoną energię – związki węgla, wodoru i azotu.

Prace nad zastosowaniem związków kompleksowych jako nowoczesnych materiałów wybuchowych prowadzono już 60 lat temu, jednakże wstępne badania doprowadziły do konkluzji, że nowo otrzymane związki wykazują zbyt dużą wrażliwość na bodźce mechaniczne takie jak tarcie i uderzenie, a prace zostały na wiele lat przerwane [2].

#### Ponowny rozwój

Ponowny wzrost zainteresowania związkami tego typu miał miejsce w latach osiemdziesiątych XX wieku, kiedy to w Stanach Zjednoczonych rozpoczęto duży program mający na celu otrzymanie nowych, bezpiecznych materiałów wybuchowych będących solami złożonymi mogącymi stanowić potencjalne MWI. Badania te wykazały, że najlepsze charakterystyki wybuchowe mają związki metali 4 okresu – kobaltu, chromu, miedzi, niklu czy cynku – zawierające utleniający, bogaty w tlen anion jak np.:  $(N(NO_2)_2)^-$ ,  $(N(ClO_3))^{2^-}$ ,  $(C(NO_2)_3)^-$ ,  $ClO_4^-$ ,  $ClO_3^-$ ,  $MnO_4^-$ ,  $BrO_3^-$ ,  $IO_4^-$ , oraz kation bogaty w azot i wodór – optymalnie wysokoazotowe związki heterocykliczne o dodatniej entalpii tworzenia [12, 13].

Pierwszą, szeroką grupą otrzymanych i zbadanych związków stanowiły chlorany(VII) (R-tetrazol-*N*<sup>2</sup>)pentaaminakobaltu(III).



**Rys. 1.** Chlorany(VII) (R-tetrazol-N<sup>2</sup>)pentaaminakobaltu(III) [8]

Związki te otrzymuje się w reakcji wymiany skoordynowanej cząsteczki wody w chloranie(VII) akwapentaaminakobaltu(III) na anion odpowiednio podstawionej pochodnej tetrazolanowej. Reakcję tą prowadzi się w podwyższonej temperaturze w wodnym roztworze kwasu chlorowego(VII).



**Rys. 2.** Schemat otrzymywania chloranów(VII) (R-tetrazol-*N*<sup>2</sup>)pentaaminakobaltu(III) [8]

W Tabeli 1 zamieszczono dane dotyczące odporności termicznej i prędkości detonacji dla niektórych wyżej wymienionych chloranów(VII).

	Gęstość maksymalna ρ [g/cm <sup>3</sup> ]	Temp. rozkladu [K]	Prędkość detonacji D [m/s] dla gęstości ρ			
R			ρ [ <b>g/cm</b> <sup>3</sup> ]	Obliczona	Wyznaczona	
Н	1,97	553	1,97	7140	-	
NH <sub>2</sub>	1,95	516	1,62	6140	6500	
CH <sub>3</sub>	1,88	555	1,90	6940	-	
NO <sub>2</sub>	2,03	538	1,61	6300	6650	
CN	1,96	561	1,75	7140	7180	

**Tab. 1.** Parametry niektórych chloranów(VII) (R-tetrazol-N<sup>2</sup>)pentaaminakobaltu(III) [8]

Odnosząc się do danych zawartych w tabeli, można stwierdzić, że badane materiały mają dobrą stabilność termiczną oraz dużą prędkość detonacji - cechy pozytywne dla MWI. Problematyczną okazała się ich zdolność inicjująca. W przypadku azydku ołowiu potrzebna ilość do zainicjowania detonacji w prasowanym pentrycie (PETN) czy heksogenie (RDX) wynosi minimum 20 mg, to dla badanych związków wynosi ona przeciętnie 100÷150 mg.

Najlepsze zdolności inicjujące wykazuje chloran(VII) bis(5-nitro-2*H*-tetrazol- $N^2$ )tetraaminakobaltu(III) (BNCP), dla którego ta wartość wynosi 50 mg [14].



Rys. 3. Struktura BNCP [15]

Brak jest dokładnych doniesień dotyczących wrażliwości na bodźce mechaniczne BNCP. Talawar, Agrawal i Asthana w swojej pracy [15] wyznaczyli wrażliwość na uderzenie standardowym młotem o masie 2 kg, a na tarcie przy nacisku masy 0,2 kg. Wrażliwość na tarcie badanych w pracy [16] związków wahała się w zakresie:  $3,0\div4,8$  kg nacisku, a parametr  $h_{50}$  dla zrzutu młota w zakresie:  $30\div36$  cm.

#### Kompleksy niecykliczne

Innym podejściem do zagadnienia kompleksowych MWI jest zastosowanie alifatycznych/niepierścieniowych ligandów. Prace takie prowadzone były w latach dziewięćdziesiątych XX w. w różnych krajach. Najciekawsze z otrzymanych i zbadanych związków to m.in. chloran(VII) tris(karbohydrazyd)kadmu (CCP/CdCP) oraz jego niklowy analog - chloran(VII) tris(karbohydrazyd)niklu (NCP/NiCP).



Rys. 4. Struktura CCP i NCP [16]

Związki te ulegają rozkładowi dopiero po ogrzaniu do temperatury 220÷285 °C, mają energię aktywacji w przedziale 140÷180 kJ/mol, a ich wrażliwości na uderzenie, tarcie i iskrę elektrostatyczną wynoszą kolejno: 12 J, 10 N i 0,12 J [16]. Dane te porównane z wartościami

obecnie stosowanego azydku ołowiu dowodzą, że w przypadku tarcia są wyższe o dwa rzędy, a w przypadku uderzenia dwukrotnie wyższe. Brak jest doniesień o ich skuteczności inicjowania kruszących MW, a w konsekwencji praktycznego zastosowania.

Zespół Talawar, Agrawal, Chabra i Asthana powtórzyli prace [17] nad kompleksami karbohydrazydowymi syntezując dodatkowo analogi: cynkowy (ZnCP), kobaltowy (CoCP) i miedziowy (CuCP) [18]. W pracy tej przedstawiono wrażliwość na tarcie i uderzenie badanych związków. Pierwsza z nich dla wszystkich kompleksów wynosi 1 kg. Natomiast wrażliwość na uderzenie ( $h_{50}$ ): CuCP 11 cm, CoCP 55 cm a NiCP i ZnCP 60 cm. Podano, iż wrażliwość na uderzenie wykonywana była standardowym młotem o masie 2 kg, a wrażliwość na tarcie aparatem tarciowym Petersa.

CoCP oraz CuCP w łusce spłonkowej w ilości 350 mg miały zdolność do przebicia płytki ołowianej o grubości 3 mm, tworząc otwór o średnicy 6 mm. Związki te zdolne były do pobudzenia ładunku tetrylu tworząc otwór o średnicy 9 mm w płytce ołowianej, co odpowiada standardowemu zapalnikowi stosowanemu w tym teście. ZnCp nie wykazywał właściwości inicjujących, natomiast próby z NiCP nie zostały przeprowadzone ze względu na jego dużo wyższą wrażliwość w odniesieniu do pozostałych badanych związków.

# Kompleksy hydrazyny

Innym ligandem stosowanym w syntezie tego typu MWI jest hydrazyna. Zespół badaczy z Chin otrzymał i zbadał związek zwany potocznie NHN – azotan(V) tris(hydrazyna)niklu [3].



**Rys. 5.** Struktura azotanu(V) tris(hydrazyna)niklu – NHN [3]

Związek ten został dokładnie zbadany i opisany. Przedstawiono takie dane jak: rozpuszczalność w wodzie, acetonie, etanolu, metanolu i eterze; prędkość detonacji, wrażliwość na tarcie, uderzenie i iskrę elektryczną; zależność gęstości od ciśnienia zaprasowania oraz zdolność do przemiany wybuchowej dla zadanej gęstości prasowania. Badania te pokazują, że jest on praktycznie nierozpuszczalny w rozpuszczalnikach typu woda, alkohole, eter; jego prędkość detonacji dla maksymalnej gęstości 1,7 g/cm<sup>3</sup> wynosi 7000 m/s, wrażliwość na uderzenie znajduje się w zakresie 21÷26 cm przy spadku młota o masie 400 g. Wrażliwość na tarcie badana przy ciśnieniu 588,4 kPa dała 12 % reakcji, a minimalna energia iskry elektrycznej zdolna do pobudzenia NHN to 0,02 J.

Badania wykazały także, że NHN ma zdolność zaprasowywania się na martwo. Powyżej ciśnienia prasowania 60 MPa rośnie ilość deflagracji. Zawilgocony potrafi także wybuchać. Podano udział wybuchów w zależności od zawartości wody: 25 % wody – 80 % wybuchów, 35 % wody – 20 % wybuchów, 40 % wody – 0 % wybuchów. Badanie zdolności inicjowania wykazało, że przy pobudzeniu główką zapalczą masa NHN potrzebna do zainicjowania prasowanego PETN wynosi 150 mg i 120 mg dla jego inicjowania rurką detonującą.

Mimo niższych wrażliwości niż inne MWI takie jak  $PbN_6$ , tetrazen czy diazodinitrofenol (DDNP) nadal trudno go zaliczyć do bezpiecznych i mało wrażliwych MWI.

#### Analogi NHN

Inna grupa naukowców z Chin zsyntezowała i zbadała analog NHN z grupą azydkową w roli anionu [19]. Związek ten wykazywał jednak niższe wrażliwości na bodźce mechaniczne, czy też pobudzenie impulsem płomieniowym – 50 cm w próbie wrażliwości na uderzenie młotem o masie 800 g, 72 % wybuchów przy tarciu o nacisku 1 kg i detonacja przy pobudzeniu impulsem płomienia pastylki prochu czarnego.

W pracy [5] zespół J.S. Chhabra przedstawił prace nad NiHN oraz jego kobaltowym analogiem CoHN. Oprócz badań nad syntezą, stabilnością termiczną i analizą strukturalną przedstawiono wrażliwości na tarcie i uderzenie (dla młota o masie 2 kg) oraz charakterystykę mieszanin NHN i CoHN z KClO<sub>3</sub>, Pb<sub>2</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>], AgN<sub>3</sub> czy szkłem.

Mieszanina	Wrażliwość na uderzenie <i>h<sub>50</sub></i>	Wrażliwość na tarcie	
(stosunek składników)	[cm]	[N]	
NiHN	96	10	
NiHN + KClO <sub>3</sub>			
9:1	80	10	
7:3	80	5	
$NiHN + Pb_2[Fe(CN)_6]$			
9:1	53	16	
7:3	51	64	
NiHN + AgN <sub>3</sub>			
100:2,5	68	8	
100:5,0	68	8	
100:10,0	66	6	
NiHN + szkło			
100:2,5	74	10	
100:5,0	45	10	
100:10,0	46	8	
CoHN	59	60	
CoHN + KClO <sub>3</sub>			
9:1	53	16	
7:3	51	64	
$\overline{\text{CoHN} + \text{Pb}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]}$			
9:1	59	40	
7:3	58	64	

Tab. 2. Wrażliwość na tarcie i uderzenie NiHN i CoHN oraz ich mieszanin [5]

Badania wykazały także, że CoHN nie ma, tak jak NiHN właściwości inicjujących. NiHN może być stosowany jako samodzielny MW lecz także w mieszaninach. CoHN może być skutecznie stosowany jako paliwo lub dodatek do paliw i prochów.

#### Kompleksy polimeryczne

Badania nad związkami koordynacyjnymi pokazują, że niektóre ligandy mają zdolność do tworzenia mostków pomiędzy atomami metalu, które kompleksują. Najprostszym tego typu przykładem jest chlorek palladu, którego struktura zawiera tzw. atomy  $\mu$ -chloro. Są to atomy chloru, które z jednym atomem łączą się poprzez wiązanie kowalencyjne (kowalencyjne spolaryzowane) a z drugim koordynacyjnie [20, 21].



Rys. 6. Polimeryczna struktura chlorku palladu(II) [21]

Okazuje się, że podobne zdolności tworzenia kompleksów mostkowych ma 1,2,4-triazol. W pracy [22] przedstawiono badania strukturalne takich kompleksów. Udowodniono, że takie związki jak 1,2,4-triazol lub jego 4-amino pochodna kompleksują mostkowo, tworząc struktury przedstawione poniżej.



Rys. 7. Struktura polimerycznych kompleksów 1,2,4-triazolu [22]

Badania te potwierdzono analizą rentgenostrukturalną kompleksu:  $[Co_3(L_2)_6(NCS)_4(H_2O)_2](NCS)_2 \cdot H_2O$ , w którym funkcję ligandu mostkującego spełniał 4-amino-1,2,4-triazol (4-AT).



**Rys. 8.** Struktura [Co<sub>3</sub>(4-AT<sub>2</sub>)<sub>6</sub>(NCS)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>](NCS)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O [22]

Tego samego typu zależności strukturalne znaleziono w trakcie syntezy azydków miedzi, z takimi pochodnymi 1,2,4-triazolu jak: 4-amino-3,5-dimetylo-1,2,4-triazol, 4-amino-3,5-bis(4-pirydylo)-1,2,4-triazol i 4-(2-pirydylo)-1,2,4-triazol [23]. Związków tych nie badano jednak pod kątem ich zastosowania w technologii materiałów wybuchowych, zatem brak informacji o ich cechach bezpieczeństwa i ewentualnej zdolności inicjalnej.

Zespół Cudziło, Nita z Wojskowej Akademii Technicznej wraz z firmą "NITROERG" S.A. przeprowadził badania nad syntezą i wykorzystaniem takiego właśnie kompleksu mostkowego zawierającego 4-amino-1,2,4-triazol jako ligand [6]. Zsyntezowany kompleks polimeryczny { $[Cu(4-AT)_3](ClO_4)_2$ <sub>n</sub> (TCuP) – chloran(VII) miedzi(II) skoordynowany 4-amino-1,2,4-triazolem, został zbadany pod kątem cech bezpieczeństwa stosowania oraz jego praktycznego wykorzystania jako MWI.



Rys. 9. Chemiczna struktura TCuP [6]

Badany kompleks wykazuje stabilność termiczną do temp. ok. 250 °C, a maksimum rozkładu można zaobserwować dopiero przy 311 °C. Jego wrażliwość na bodźce mechaniczne zbliżona jest do klasycznych MWI i wynosi odpowiednio: tarcie – 10 N, uderzenie – 1 J. Prędkość detonacji wyznaczona dla gęstości ładowania (nasypowej) 0,2 g/cm<sup>3</sup> wynosi 2800 m/s, 1,1 g/cm<sup>3</sup> wynosi 5500 m/s, a dla 1,4 g/cm<sup>3</sup> – 6500 m/s. Wyznaczono także, iż 200 mg tego związku zaprasowanego na warstwie pentrytu, inicjuje jego detonację, a zapalnik wykonany w ten sposób przebija płytkę ołowianą o grubości 5 mm tworząc otwór o średnicy 10 mm.

W komunikacie konferencyjnym [24] dane te zostały rozszerzone o takie informacje jak: zdolność do detonacji pod wpływem promieniowania laserowego, wydęcie w bloku Trauzla, prędkość detonacji dla różnych gęstości ładowania, wrażliwość na iskrę elektrostatyczną, czy też próby zastosowania w mieszaninach do elaboracji spłonek pobudzających w amunicji strzeleckiej.

Prędkość detonacji				
Gęstość [g/cm <sup>3</sup> ]		Prędkość detonacji [m/s]		
0,2		2800		
0,99		5303		
1,103			5317	
1,134		5454		
Zdolność do wył	konania prac	y – wydęcie w b	loku Trauzla	
Gęstość [g/cm <sup>3</sup> ]		,	Wydęcie [cm <sup>3</sup> ]	
0,69		323		
Zdolność do detonacji po wpływem promieniowania laserowego 1064 nm				
Średnica plamki na próbce [mm]		Energia wiązki skutkująca detonacją [mJ]		
4,0		305		
2,0		35		
1,0		15		
0,5		ok. 4		
Badanie możliwości wykorzystania TCuP jako składnika				
mieszanin zapala	jących do sp	łonek w amunic	ji strzeleckiej	
Zawartość TCuP			Pozytywne zadziałanie	
w mieszaninie z KClO <sub>3</sub> i Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	Тура	amunicji	[%]	
[%]			[ /0]	
10	7,62x51		80	
	7,62x51		100	
20	5,56x45		100	
ç		9x19	100	
35 7,0 5,5		62x51	100	
		56x45	100	
		9x19 100		

**Tab. 3.** Wybrane parametry TCuP [24]

Z powyższych danych wynika, iż TCuP jest wciąż badanym MW, którego zastosowanie zarówno w spłonkach jak i zapalnikach detonujących oraz zapalających jest możliwe, jednakże jego wrażliwość na bodźce jest zbyt duża. Problematyczną wydaje się być też struktura materiału. Jego niska gęstość nasypowa i mała zdolność zaprasowania do wyższych gęstości (powyżej 1,4 g/cm<sup>3</sup>) powoduje problemy z elaboracją do gotowych wyrobów. Materiał o takich właściwościach jest niedogodny technologicznie – "nie sypie się". Jego bezpostaciowa struktura wymusza konieczność granulacji przed typowym zastosowaniem jako MWI w tulejkach spłonkowych, gdyż ma tendencję do zapychania leja zasypowego.

### Wysokoenergetyczny anion

Większość prac prezentujących kompleksowe MW, dotyczy skoordynowanych metali ligandami zawierającymi węgiel, wodór a przede wszystkim azot oraz silnie utleniający anion taki jak ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, MnO<sub>4</sub><sup>-</sup> itd. W pracy [25] Klapötke przedstawił pewną tego alternatywę. W przeciwieństwie do utleniającego anionu zastosował anion wysokoenergetyczny. Anionem tym był 5-nitrotetrazol. Związki otrzymane w ten sposób wykazywały przeciętną wrażliwość na bodźce mechaniczne, a niektóre z nich można zaklasyfikować jako mało wrażliwe – tarcie: 240 N, uderzenie: 40 J. Ważnym aspektem jest także to, że przy pobudzeniu bodźcem termicznym wszystkie związki ulegają przemianie wybuchowej.

Problematyczną wydaje się być synteza tych związków, a mówiąc dokładniej, bezpieczeństwo ich otrzymywania.



Rys. 10. Schemat otrzymywania adduktów z 5-nitrotetrazolem jako anionem [25]

Synteza tego typu związku wiąże się z koniecznością korzystania z gotowej soli 5-nitrotetrazolu lub jej otrzymywaniu *in situ* w środowisku koordynacji ligandem. Sole 5-nitrotetrazolu z metalami ciężkimi, które trzeba stosować, lub które mogą się wytrącić ze środowiska reakcji, są niezmiernie wrażliwe na bodźce mechaniczne, co znacznie utrudnia samą syntezę i manipulowanie reagentami oraz aparaturą. Autor w publikacji ostrzega, by w trakcie syntezy stosować bezwzględnie takie środki ostrożności jak ochronniki słuchu, kewlarowe rękawice, buty ochronne i używać plastikowych szpatułek, a praca powinna być wykonywana tylko przez doświadczony personel.

#### Materiały wybuchowe inicjowane światłem lasera

Koncepcja materiałów wybuchowych inicjowanych światłem lasera zrodziła się równolegle z badaniami nad syntezą i stosowaniem koordynacyjnych związków metali przejściowych, jako materiałów wybuchowych, w szczególności materiałów wybuchowych inicjujących. Próby inicjowania materiałów wybuchowych a szczególnie mieszanin pirotechnicznych czy paliw prowadzone są od wielu lat [26]. Od kiedy technologie laserowe stały się ogólnodostępne poprzez wprowadzenie laserów półprzewodnikowych, ich zastosowanie jest coraz szersze. Zazwyczaj w przypadku materiałów wybuchowych wyznacza się minimalną gęstość promieniowania (w J/cm<sup>2</sup>) jaka zdolna jest do wywołania reakcji wybuchowej w badanym materiale. Ważnym jest też wyznaczenie czasu indukcji reakcji w materiale.

Znanych jest kilka mechanizmów inicjowania przemiany wybuchowej materiałów pirotechnicznych i wybuchowych [27].

Inicjowanie termiczne – przewiduje klasyczne ogrzanie substancji poprzez promieniowanie laserowe. Strumień lasera spełnia rolę swoistej "kuchenki mikrofalowej" powodując zwiększenie energii kinetycznej cząsteczek, poprzez doprowadzenie do zmian wibracyjnych i rotacyjnych jej składowych. W wielu przypadkach inicjowanie termiczne wymaga zastosowania długiego czasu naświetlania.

Inicjowanie fotochemiczne – spełnia klasyczne zasady inicjowania fotochemicznego. Podobnie jak w przypadku fotochemicznego fluorowcowania węglowodorów, światło katalizuje rozkład czynnika fluorowcującego na rodniki. Taki sam mechanizm przewiduje inicjowanie fotochemiczne. Światło lasera rozbija na rodniki pojedyncze cząsteczki, które doprowadzają do rozbicia następnych, co wywołuje reakcję łańcuchową i przemianę wybuchową w całej masie. Tego typu inicjowanie ma największą skuteczność przy zastosowaniu promieniowania laserowego z zakresu UV. Wadą tej metody jest konieczność doboru długości promieniowania, do konkretnych częstotliwości na jakie wrażliwy ma być badany materiał.

22

Inicjowanie rezonansowe – opiera się o zasadę częstotliwości rezonansowej inicjowanego związku/mieszaniny. Teoria zakłada, że wprowadzony w rezonans związek przechodzi w stan plazmy, która jest następnie ogrzewana i doprowadza do przemiany w całym materiale. Wada metody polega na tym, że może dochodzić do przemian pozarezonansowych, wtedy całość energii zostaje spożytkowana tylko na ogrzanie wytworzonej plazmy. Tego typu inicjowanie najłatwiej przeprowadza się w mieszaninach gazowych wodoru z tlenem.

Inicjowanie iskrowe – zakłada wytworzenie wzbudzonych molekuł, które wtórnie absorbują energię lasera, zwiększają swoją energię kinetyczną, ulegają zderzaniu, ewentualnie rekombinacji z wydzieleniem energii, któremu towarzyszą iskry. Tworzące się iskry zdolne są do pobudzenia materiału na drodze termicznej. Energia wzbudzenia cząsteczek jest dużo mniejsza od energii jonizacji (fotojonizacji) zatem proces ten przeważnie towarzyszy inicjowaniu fotochemicznemu.

W zależności od długości fali zastosowanego lasera, użytego do inicjowania wybuchu, można spodziewać się różnego typu inicjowania. W przypadku lasera podczerwonego występuje mechanizm termiczny lub rezonansowy, dla lasera z zakresu widzialnego, rezonansowy, a dla lasera UV mechanizm fotochemiczny lub iskrowy. Mechanizm iskrowy może wystąpić najczęściej przy zastosowaniu lasera UV, gdyż jego wysoka energia prowadzi do wzbudzenia elektronów wiązań, co może skutkować ich homolitycznym rozpadem a w konsekwencji rozpadem związku.

### Spłonki i zapalniki NPED

Kolejnym szerokim trendem w obszarze stosowania materiałów wybuchowych specjalnych w spłonkach i zapalnikach, jest koncepcja środków inicjujących typu NPED. (Non-Primary Explosive Detonator). Koncepcja ta prowadzi do wyeliminowania z zapalnika typowych, klasycznych materiałów inicjujących, takich jak azydek ołowiu, styfninian ołowiu, piorunian rtęci czy tetrazen. Zamiast materiału inicjującego znajduje się odpowiednią mieszaninę podpałową lub wtórny, odpowiednio spreparowany ładunek materiału kruszącego. W elemencie inicjującym wykorzystuje się charakterystykę DDT [28].

Biorąc pod uwagę patent [29] należy stwierdzić, że pomysł na zapalnik NPED narodził się w Chinach. Zakłada on brak materiału inicjującego w swoim składzie a jedynie odpowiednio umieszczony, ewentualnie odpowiednio uformowany ładunek inicjujący bazujący na materiale kruszącym. Ładunek inicjujący składający się z jednej lub kilku warstw

prasowanego materiału kruszącego, pobudzony główką zapalczą lub rurką detonującą powinien deflagrować z tendencją do przejścia w detonację, w celu pobudzenia ładunku materiału kruszącego. Tego typu zachowanie ma być wywołane odpowiednim zamieszczeniem i uformowaniem ładunku inicjującego w specjalnie zbudowanej kapsułce, pozwalającej na rozpędzenie się w nim przemiany wybuchowej.

Pierwszy europejski patent pojawił się już rok później i został zgłoszony przez ówczesne zakłady NITRO NOBEL (obecnie ORICA) i zakładał, że podobnie jak we wcześniejszym rozwiązaniu ładunek inicjujący składa się z odpowiednio prasowanego PETN, czasem z małym ładunkiem masy pirotechnicznej mającej rozpocząć proces palenia w pentrycie [30]. Zakłady NITRO NOBEL wprowadziły systemy inicjowania typu NPED na rynek w roku 1995, a w 1997 uzyskały patent światowy [31] na tego typu system pod ogólnym tytułem: Pyrotechnical charge for detonators.

Biorąc pod uwagę, że związki kompleksowe pobudzone bodźcem płomieniowym (główka zapalcza) lub uderzeniowym (rurka detonująca) ulegają deflagracji, czy też detonacji, jest możliwe ich zastosowanie w spłonkach i zapalnikach opartych o koncepcję NPED. Uzyskanie związków kompleksowych spełniających warunki DDT i koncepcję zapalników NPED, może doprowadzić do całkowitego zaprzestania budowy klasycznych spłonek i zapalników zawierających materiał wybuchowy inicjujący, jak to przedstawia patent [32] Cobb'a z 1946 r.

#### Kompleksy metali przejściowych w mieszaninach z klasycznymi MW

Wiele nowo otrzymanych kompleksów metali przejściowych o właściwościach MWK lub MWI nie ma dostatecznej zdolności do wykonania pracy, lub też ich parametry bezpieczeństwa są na zbyt niskim poziomie. Niskie parametry detonacyjne determinują masę MW użytego do danego celu. Większość kompleksowych MWI ma zdolność pobudzenia prasowanego pentrytu dopiero w masach rzędu 150÷200 mg, która dla porównania dla PbN<sub>6</sub> wynosi nawet ok. 20 mg. Kompleksy te mają często stosunkowo niską odporność na temperaturę i bodźce proste, takie jak tarcie i uderzenie, a co za tym idzie stwarzają duży problem w praktycznym zastosowaniu.

Wśród prowadzonych prac znajdują się także takie, w których kompleksy metali przejściowych bada się w mieszaninach z MW jak: 1,1-diamino-2,2-dinitroetenem (FOX-7), oktogenem (HMX) czy heksanitroizowurcytanem (CL-20) [33]. Ilyushin z zespołem badali

mieszaniny wspomnianych MW – FOX-7, HMX, CL-20 – oraz chloranowych(VII) kompleksów miedzi, niklu i kobaltu z 1,5-pentametylenotetrazolem.

Badania odporności termicznej mieszanin MW zawierających ok. 10 % kompleksu dowiodły, że zmiana temperatury ich rozkładu wyniosła nie więcej niż kilka stopni, a co zatem idzie, otrzymane kompozycje powinny wykazywać wysoką odporność na bodźce termiczne i mechaniczne oraz wyższe parametry detonacyjne, a związane jest to m.in. z poprawieniem bilansu tlenowego mieszaniny.

#### Podsumowanie przeglądu literatury

Przeprowadzono przegląd dostępnych publikacji dotyczących syntezy i badań koordynacyjnych związków metali przejściowych jako materiałów wybuchowych. Publikacje, które dotyczą pojedynczych kompleksów [3, 4], kilku związków [1, 5], a nawet ich grup [15, 18], nie wskazują konkretnych kierunków badawczych, którymi powinna kierować się nauka tego typu związków. Również w sposób fragmentaryczny opisane są ważne wiadomości dotyczące bezpieczeństwa pracy oraz właściwości wybuchowe.

Prace badawcze prowadzone są tak, aby nowo otrzymane materiały wybuchowe miały wysokie parametry wybuchowe, były bezpieczne podczas produkcji, transportu, użytkowania i przechowywania, a także generowały możliwie niewielką ilość toksycznych produktów wybuchu.

Ważną koncepcją projektowania nowych MW są związki o charakterystyce DDT możliwe do zastosowania w spłonkach i zapłonnikach NPED. Kolejnym aspektem badawczym są związki, które można pobudzić do przemiany wybuchowej światłem lasera. Możliwość taka dałaby producentom środków strzałowych bazę do stworzenia spłonek, zapalników i zapłonników laserowych, praktycznie niemożliwych do ich nielegalnego zastosowania, zwiększając przy tym bezpieczeństwo pracy eliminując przypadkowe zainicjowanie zapalnika poprzez prądy błądzące lub wyładowanie elektrostatyczne.

Nieliczne informacje zawarte w literaturze wskazują, że warto zastosować kompleksowe MW w charakterze domieszek klasycznych MW o bardzo ujemnym bilansie tlenowym. Kompozycje tego typu mają wyższe parametry detonacyjne, a ponadto wykazują wysoką odporność na bodźce proste.

25

# 3.2. Przegląd metod badań materiałów wybuchowych

Badanie cech materiałów wybuchowych można podzielić na dwie główne grupy: parametry bezpieczeństwa stosowania oraz parametry związane z przemianą wybuchową.

### 3.2.1. Przegląd metod badań parametrów bezpieczeństwa materiałów wybuchowych

Otrzymując nowe, nie zbadane materiały wybuchowe, należy przeprowadzić szereg badań cech decydujących o wrażliwości związku, czy mieszaniny na bodźce proste. Decydują one o bezpieczeństwie pracy z danym MW.

Spośród cech bezpieczeństwa stosowania materiałów wybuchowych dwie stanowią priorytet i są to: wrażliwość na tarcie oraz wrażliwość na uderzenie. Do cech stanowiących o bezpieczeństwie pracy z materiałem wybuchowym można także zaliczyć wrażliwość na elektryczność statyczną, która jest zagrożeniem powszechnym i bardzo trudnym do uniknięcia.

## 3.2.1.1. Wrażliwość na tarcie

Wrażliwość na tarcie materiałów wybuchowych przeprowadza się metodą wg standardu [34] za pomocą aparatu tarciowego Juliusa Petersa. Pozwala ona na wyznaczenie nacisków na próbkę MW w zakresie 5÷360 N.

Metoda przewiduje wyznaczenie dwóch granic: górnej granica niewrażliwości (GGN), czyli takiego maksymalnego nacisku, który nie wywołuje reakcji w badanym materiale oraz dolnej granicy wrażliwości (DGW), czyli minimalnego nacisku wywołującego reakcję w badanym materiale. W ten sposób otrzymuje się dwie wartości, pomiędzy którymi zawiera się rzeczywista wrażliwość na tarcie.

Jedna z metod – stosowana głównie w Azji oraz USA – przewiduje badanie materiału wybuchowego w taki sposób, aby wyznaczyć wartość nacisku wywołującego 50 % reakcji materiału. Wartość taką uznaje się za średnią wrażliwość na tarcie badanego związku lub mieszaniny.

#### 3.2.1.2. Wrażliwość na uderzenie

Wrażliwość na uderzenie materiałów wybuchowych przeprowadza się znormalizowaną metodą opisaną w [35]. Metoda ta przewiduje użycie aparatu uderzeniowego/młota spadowego nazywanego kafarem. Norma podaje jako przykładowy aparat BAM lecz w użyciu znajdują się nadal popularne kafary Kasta, przewidziane w poprzedniej metodyce [36], zastąpionej najnowszą wg standardów europejskich. Metoda ta pozwala na wyznaczenie energii uderzenia w zakresie od 1 J do 50 J.

Podobnie jak w przypadku badania wrażliwości na tarcie, badanie przeprowadza się wyznaczając dwie wartości graniczne. Dolną granicę wrażliwości i górną granicę niewrażliwości. Inna z metod, stosowana w USA oraz Azji, zakłada wyznaczenie takiej wysokości spadku ( $h_{50}$ ), dla której następuje 50 % wybuchów/reakcji i wartość tą uznaje się za średnią wartość wrażliwości na uderzenie [37].

#### 3.2.1.3. Wrażliwość na elektryczność statyczną

Brak jest jednolitych standardowych metod dotyczących badania wrażliwości materiałów wybuchowych do użytku cywilnego na iskrę elektryczną. Badania wrażliwości na tego typu bodziec prowadzone są najczęściej na aparaturze własnej, opracowanej do potrzeb badania [38]. Instytut Przemysłu Organicznego Oddział w Krupskim Młynie opracował własną aparaturę i metodę wyznaczania wrażliwości na elektryczność statyczną. Badanie przeprowadza się w specjalnej komorze strzałowej, zaopatrzonej w elektrody i fotodiodę obserwacyjną.

Znając pojemność kondensatorów i napięcie ich naładowania można określić energię, jaka została wydzielona podczas rozładowania.

$$E = \frac{C \cdot U^2}{2} \tag{1}$$

gdzie:

*E* – energia iskry [J],

C – pojemność baterii kondensatorów [F],

U – napięcie na okładkach kondensatora [V].



Rys. 11. Komora strzałowa do badania wrażliwości na iskrę elektryczną – po lewej widok wnętrza, po prawej widok z zewnątrz. 1. Elektroda ujemna, 2. Elektroda dodatnia, 3. Gniazdo badanej próbki, 4. Badana próbka, 5. Fotodetektor, 6. Obudowa komory, 7. Uszczelka pokrywy, 8. Okienko, 9. Rygle pokrywy komory



Rys. 12. Układ do badania wrażliwości na iskrę elektryczną - widok szczegółowy. 1. Elektroda ujemna,
2. Elektroda dodatnia, 3. Gniazdo badanej próbki, 4. Badana próbka, 5. Fotodetektor

# Metodyka badania

W zagłębieniu gniazda próbki (3) umieszcza się badany związek (4) (ok. 10 mm<sup>3</sup>), przykrywa krążkiem folii z tworzywa sztucznego mającym w środku otwór o średnicy igły elektrody (1) i zamocowuje zakrętkę gniazda. Elektrody zbliża się do siebie tak, by igła

elektrody dodatniej dotykała foliowego krążka. Komorę zamyka się, po czym zeruje się oscyloskop, do którego podłączony jest fotodetektor (5) i ładuje układ elektryczny.

Po naładowaniu kondensatorów uruchamia się urządzenie, które powoduje ich rozładowanie poprzez przeskok iskry pomiędzy elektrodami. W przypadku wystąpienia reakcji: błysk, huk, dym, zwęglenie (pojawienie się płomienia lub iskry można zaobserwować na ekranie oscyloskopu, na wykresie sygnału fotodetektora), obniża się energię iskry poprzez odłączenie części baterii kondensatorów lub obniżenie napięcia iskry i powtarza się badanie z nową próbką, aż do zaniku reakcji. Jeżeli natomiast reakcja nie zajdzie, należy zwiększać energię iskry do momentu jej zajścia.

Energia generowanej iskry w zależności od napięcia (2,4÷6,0 kV), pojemności baterii (1÷4) kondensatorów (po 0,25  $\mu$ F) i sposobu połączenia (równolegle bądź szeregowo) wynosi od 0,18 J do 18 J. Przy zastosowaniu kondensatorów o pojemności 10 nF w ilości od 1 do 6 sztuk w baterii można uzyskać energię iskry w zależności od połączenia w zakresie 4,8÷1080,0 mJ. Zmniejszając wartość napięcia co 0,2 kV na pomiar, uzyskuje się kilkaset możliwości nastawu aparatury w zakresie energii iskry.

## Analiza wyników badania

Wrażliwość na elektryczność statyczną badanego MW można określić wyznaczając minimalną energię iskry wywołującą reakcję w materiale oraz maksymalną energię iskry, która nie wywołuje reakcji w badanym materiale. W ten sposób otrzymuje się dwie wartości, dla których rzeczywista wrażliwość na elektryczność statyczną znajduje się pomiędzy nimi.

# 3.2.2. Przegląd metod badań parametrów detonacyjnych materiałów wybuchowych

# 3.2.2.1. Zdolność do przemiany detonacyjnej

Wyznaczanie zdolności do przemiany detonacyjnej materiału wybuchowego można przeprowadzić za pomocą kilku metod badawczych. Materiał wybuchowy ulega detonacji wtedy, gdy można wyznaczyć w trakcie tej przemiany płaszczyznę Chapmana-Jougueta (postulat Chapmana-Jougueta w teorii Zel'dovicha-von Neumanna-Döeringa) [39]. Jest to płaszczyzną przemieszczających się produktów detonacji, tuż za czołem fali detonacyjnej określająca koniec strefy reakcji chemicznych.



**Rys. 13.** Schemat detonującego MW. 1. Rozprężające się produkty detonacji, 2. Strefa reakcji, 3. Niezdetonowany MW, 4. Płaszczyzna Chapmana-Jougueta, 5. Front fali detonacyjnej [39]

Metodą pozwalającą na wyznaczanie parametrów detonacyjnych przemiany wybuchowej w MW takich jak prędkość detonacji czy ciśnienie wybuchu jest tzw. metoda elektromagnetyczna, zwana pomiarem prędkości masowej [40]. Produkty detonacji poruszają się wraz z płytką czujnika w polu magnetycznym, co powoduje wyindukowanie w niej siły elektromotorycznej.



Rys. 14. Schemat wykonywania pomiaru prędkości masowej. 1. Czujnik, 2. Badany MW,3. Bieguny elektromagnesu, 4. Końcówki do podłączenia oscyloskopu [40]



**Rys. 15.** Kształty czujników stosowanych w metodzie elektromagnetycznej. Od lewej: czujnik Lorentza, czujnik klasyczny, czujnik z dwiema płaszczyznami roboczymi [40]

Czujniki wykonywane są z cienkiej folii miedzianej lub aluminiowej. Blaszka miedziana ulega mniejszym odkształceniom w trakcie badania, co polepsza dokładność wyników, natomiast blaszkę aluminiową, można pokryć ochronną warstwą tlenkową, która zabezpiecza ją przed działaniem zjonizowanych produktów detonacji mogących zafałszować wynik.

#### Metodyka badania

Próbkę badanego materiału wybuchowego (2) formuje się w kształt walca umieszczając w nim czujnik pomiarowy (1). Następnie wprowadza się ją pomiędzy bieguny elektromagnesu (3), a końcówki przewodów (4) podłącza się do oscyloskopu. Próbkę MW detonuje się rejestrując przebieg indukowanego napięcia na oscyloskopie.

#### Analiza wyników badania

W trakcie badania otrzymuje się oscylogram zależności wygenerowanej siły elektromotorycznej od czasu. Wielkość indukowanej siły elektromotorycznej E (V) jest proporcjonalna do prędkości przewodnika u (m·s<sup>-1</sup>), jego długości l (m) i indukcji pola magnetycznego B (N·A<sup>-1</sup>·m<sup>-1</sup>).

$$E = (B \times u) \cdot l \tag{2}$$

Jeżeli wektory B i u są do siebie prostopadłe uzyskuje się wówczas:

$$E = B \cdot u \cdot l \tag{3}$$

Otrzymuje się oscylogram, na którym można wyznaczyć charakterystyczny punkt przegięcia tuż za maksimum piku. Punkt ten nazywany jest punktem Chapman-Jouguet (CJ), który jednoznacznie potwierdza detonacyjny charakter przemiany [41].



**Rys. 16.** Przykładowy oscylogram otrzymany w metodzie elektromagnetycznej z zaznaczonym punktem odpowiadającym płaszczyźnie Chapmana-Jougueta (CJ) [40]

Metoda elektromagnetyczna pozwala na wyznaczenie prędkości masowej i detonacji MW. Wadą metody jest potrzeba użycia dużej masy badanego materiału, co wiąże się z koniecznością przeprowadzania próby w bunkrze.

Zdolność do przemiany detonacyjnej pod wpływem impulsu pobudzającego można badać na podstawie zniszczeń ośrodka bezpośrednio sąsiadującego z badaną próbką detonowanego materiału. W teście tym, można zastosować zmodyfikowaną metodę przebicia płytki ołowianej [42]. Przewiduje ona detonację zapalnika ustawionego na płytce ołowianej. Jej przebicie i utworzenie krateru spowodowanego kruszącym oddziaływaniem detonującego materiału wybuchowego jest jednoznaczne z tym, iż materiał wtórny zapalnika (pentryt, heksogen, tetryl) uległ detonacji. Modyfikacja polega na wprowadzeniu w miejsce tych klasycznych MW – badanych związków.



Rys. 17. Schemat zapalnika do testu zdolności do detonacji. 1. Materiał inicjujący, 2. Badany związek



Rys. 18. Komora strzałowa do próby przebicia płytki ołowianej. 1. Obudowa komory, 2. Śruba dociskowa, 3. Testowy zapalnik, 4. Płytka ołowiana, 5. Podpory płytki ołowianej

#### Metodyka badania

Próbkę badanego związku umieszcza się w standardowej tulejce spłonkowej i wstępnie prasuje. Na badany materiał nasypuje się naważkę MWI i zaprasowuje cały zestaw spłonkowy ciśnieniem o zadanej wartości – 0,8 MPa. Spłonkę (3) uzbraja się w lont, zespół zapalczy lub rurkę detonującą, po czym umieszcza na płytce ołowianej (4), znajdującą się na podporach (5) w komorze strzałowej (1) i dociska śrubą (2). Zapalnik detonuje się osłaniając komorę przed rozrzutem odłamków jego tulejki.

#### Analiza wyników badania

Pozytywnym efektem próby jest przebicie płytki ołowianej w postaci krateru o średnicy co najmniej kilku mm. Widoczny efekt przebicia płytki świadczy o detonacyjnej przemianie badanego MW, który w spłonce pełnił rolę materiału wtórnego.



Fot. 1. Płytka ołowiana przebita standardowym zapalnikiem skalnym, natychmiastowym

### 3.2.2.2. Zdolność do inicjowania detonacji

Otrzymując i badając nowe materiały wybuchowe, należy założyć, że mogą mieć one cechy materiału inicjującego, lub takich cech oczekujemy. Materiał wybuchowy inicjujący charakteryzuje się krótką drogą przejścia spalania wybuchowego w detonację. Większość kruszących materiałów wybuchowych charakteryzuje się długim czasem przejścia palenia w detonację tak, że ich zastosowanie jako MWI jest niemożliwe. Materiały inicjujące mają czas przejścia z palenia w detonację rzędu mikrosekund lub przyjmuje się ten czas za zerowy [43].



Rys. 19. Charakterystyka przejścia z palenia w detonację dla MWK i MWI

Zdolność przejścia z palenia w detonację, czyli zdolność do inicjowania MWK pod wpływem prostego bodźca, można wyznaczyć w próbie podobnej do wcześniej opisanej, czyli metodą przebicia płytki ołowianej stosowanej do wyznaczania siły inicjowania zapalników [44]. W tym badaniu zestaw spłonkowy zbudowany jest odmiennie. W charakterze materiału

wtórnego używa się prasowanego PETN lub innego MWK, a warstwę MWI stanowi badany związek.



**Rys. 20.** Schemat zapalnika do testu zdolności do inicjowania. 1. Badany związek – inicjujący, 2. Ładunek wtórny (PETN)

# Metodyka badania

W tulejce spłonkowej umieszcza się i wstępnie zaprasowuje ok. 1 g MWK stanowiącego ładunek wtórny – najczęściej pentrytu. Na tak zaprasowaną warstwę dozuje się badany związek w ilości ok. 200 mg i zaprasowuje cały zestaw spłonkowy zadanym ciśnieniem 0,8 MPa. Spłonkę (3) uzbraja się w lont, zespół zapalczy lub rurkę detonującą, po czym umieszcza na płytce ołowianej (4), w komorze strzałowej (1) i dociska śrubą (2). Zapalnik detonuje się osłaniając komorę przed rozrzutem odłamków tulejki zapalnika.

#### Analiza wyników badania

Pozytywnym efektem próby jest przebicie płytki ołowianej w postaci krateru o średnicy kilku lub kilkunastu mm, co jednoznacznie świadczy o zdolności do inicjowania MWK tą ilością badanego MW. Dodatkowo można przeprowadzić testy mające na celu wyznaczenie minimalnej ilości badanego MW pobudzającego dany MWK stosowany w charakterze ładunku wtórnego.

Badanie zdolności inicjowania można przeprowadzać stosując różne sposoby pobudzania testowanego materiału w tulejce spłonkowej. Należy zbadać zdolność do przemiany detonacyjnej przy pobudzeniu w różnego typu zapalnikach: lontowym – lont prochowy, elektrycznym – główka zapalcza i nieelektrycznym – rurka detonująca gdyż, badany materiał może inaczej reagować na bodziec o innej charakterystyce.



Rys. 21. Testowe zapalniki do badania zdolności inicjalnej. 1. Elektryczny, 2. Nieelektryczny, 3. Lontowy



Rys. 22. Układ do badania zdolności inicjalnej w zależności od rodzaju pobudzenia. 1. Komora strzałowa,
2. Czapeczka, 3. Badany materiał, 4. Materiał wybuchowy kruszący – ładunek wtórny, 5. Płytka ołowiana,
6. Główka zapalcza, 7. Lont prochowy, 8. Rurka detonująca [44]

#### 3.2.2.3. Wrażliwość na promieniowanie laserowe

Wrażliwość materiału na promieniowanie laserowe jest cechą mogącą determinować jego późniejsze zastosowanie. Badania mechanizmu inicjowania przemiany MW za pomocą światła lasera prowadzone są od wielu lat [45] i skupiają się głównie nad znalezieniem optymalnych warunków testu i wyznaczenia granicznej wartości gęstości promieniowania zdolnego do zainicjowania reakcji.

Brak jest metody badania wrażliwości na promieniowanie laserowe, która byłaby standardem europejskim, jednakże większość badaczy stosuje prosty układ: źródło promieniowania, detektor płomienia, oscyloskop rejestrujący [4], jak np. w Instytucie Przemysłu Organicznego.


Rys. 23. Schemat układu do badania wrażliwości na światło lasera. 1. Źródło promieniowania laserowego, 2. Rozdzielacz wiązki, 3. Zwierciadło, 4. Komora strzałowa, 5. Badana próbka, 6. Detektor płomienia, 7. Detektor promienia lasera, 8. Oscyloskop

Po załączeniu źródła promieniowania (1) wiązka ulega rozdzieleniu, tak aby detektor (7) uruchomił oscyloskop rozpoczynając pomiar. Wiązka lasera trafia w próbkę, która obserwowana jest przez fotodetektor (6). Gdy próbka ulegnie procesowi spalania, lub wybuchowi, detektor podaje sygnał do oscyloskopu. W ten sposób otrzymuje się czas w jakim doszło do indukcji reakcji badanego materiału od momentu załączenia promieniowania do czasu zajścia reakcji.

Aparatura IPO dla potrzeb niniejszych badań została zmodernizowana. W zamian detektora (7) umożliwiającego uruchomienie oscyloskopu, zastosowano sterownik lasera, posiadający dodatkowe złącze typu BNC, pozwalające na sprzężenie z oscyloskopem i jego wyzwalanie wraz z załączeniem lasera.



Rys. 24. Zmodyfikowany schemat układu do badania wrażliwości na światło lasera



Rys. 25. Układ do badania wrażliwości na światło lasera – widok ogólny. 1. Detektor płomienia,
2. Podstawa gniazda próbki, 3. Gniazdo próbki, 4. Badany MW, 5. Głowica laserowa, 6. Wiązka lasera,
7. Komora strzałowa, 8. Uszczelka pokrywy komory



Rys. 26. Układ do badania wrażliwości na światło lasera – widok szczegółowy

## Metodyka badania

Próbkę badanego MW o masie kilkudziesięciu miligramów (4) zaprasowuje się w pastylkę i umieszcza w gnieździe (3) komory strzałowej (7). Komorę zamyka się przednią pokrywą i uruchamia źródło lasera o założonej wcześniej mocy z zakresu 1 ÷ 2000 mW.

W momencie, gdy w badanym MW zajdzie reakcja, detektor (1) przekazuje sygnał do oscyloskopu rejestrującego. Badanie powtarza się stosując wiązki o różnych mocach.

#### Analiza wyników badania

Ważnym aspektem badania jest ocena, czy związek jest w ogóle wrażliwy na promieniowanie laserowe o takich parametrach. Stosując wiązki promieniowania o różnych mocach, można wyznaczyć zależność czasu indukcji płomienia/wybuchu od czasu naświetlania lub gęstości promieniowania. Związek pomiędzy zdolnością palenia lub wybuchu od czasu indukcji tej reakcji w sposób bezpośredni może decydować o zastosowaniu danego związku w spłonkach, zapalnikach i zapłonnikach laserowych.

#### 3.2.2.4. Prędkość detonacji

Prędkość detonacji jest jednym z najważniejszych parametrów użytkowych materiału wybuchowego. Jest ona bezpośrednio związana z ciśnieniem detonacji i zdolnością kruszącą materiału wybuchowego, a także ze zdolnością do wykonania pracy. Jest ona zarazem zależna od gęstości ładunku, siły pobudzenia i otoczki w jakiej znajduje się badany MW.

W aktualnych technikach pomiaru prędkości detonacji można wyróżnić dwie zasadnicze grupy metod: optyczne i elektryczne.

W metodach optycznych stosuje się odpowiednie kamery pozwalające na ciągłą obserwację detonującego materiału wybuchowego, co związane jest ze zjawiskiem emisji światła towarzyszącym procesom detonacji. Ze względu na zasadę działania kamery do zdjęć smugowych detonacji możemy podzielić na następujące podgrupy [46].

- analogowe z obracającym się bębnem,
- analogowe z obracającym się zwierciadłem lub pryzmatem,
- elektroniczne.

Metody te są jednak mało popularne, gdyż aparatura potrzebna do wykonywania zdjęć detonacji jest bardzo droga.

Wśród metod elektrycznych można wyróżnić dwie główne: metoda pomiaru ciągłego i chwilowego.

Pomiar ciągły polega na stałej rejestracji (za pomocą oscyloskopu) w trakcie detonacji zmian oporu czujnika umieszczonego wewnątrz ładunku na całej długości. Pozwala to na transformację zależności  $\Delta U=f(\tau)$  do  $D=f(\tau)$ .



**Rys. 27.** Układ do pomiaru ciągłego prędkości detonacji. 1. Zapalnik, 2. Badany MW, 3. Otoczka, 4. Końcówki czujnika podłączane do oscyloskopu [46]

Najpopularniejszą techniką określania chwilowej prędkości detonacji jest pomiar czasu przejścia fali detonacyjnej za pomocą mikrosekundomierza lub oscyloskopu poprzez znany odcinek ładunku MW z czujnikami. Metoda ta jest standardową, szeroko stosowaną procedurą opisaną w [47].



**Rys. 28.** Układ do pomiaru prędkości detonacji wg PN-EN 13631-14. 1. Zapalnik, 2. Badany MW, 3. Otoczka, 4. Czujniki [47]

### Metodyka badania

W tulei (3) stanowiącej otoczkę materiału wybuchowego umieszcza się badany MW (2) zagęszczając do żądanej gęstości  $\rho$ . Następnie montuje się w nim dwie sondy pomiarowe w odległości (L) tak, aby pierwsza z nich znajdowała się co najmniej w odległości 5 średnic ładunku od miejsca inicjowania. Ładunek uzbraja się w zapalnik (1), pobudzacz wybuchowy lub lont detonujący, po czym podłącza się czujniki do rejestratora. Materiał detonuje się.

#### Analiza wyników badania

Otrzymanym wynikiem jest czas przejścia fali detonacyjnej pomiędzy czujnikami, co przy znajomości ich wzajemnej odległości pozwala na wyznaczenie prędkości detonacji z prostej zależności:

$$D = \frac{L}{\tau} \tag{4}$$

gdzie:

D – prędkość detonacji [m·s<sup>-1</sup>],

L – odległość między czujnikami [m],

 $\tau$  – czas przejścia fali detonacyjnej pomiędzy czujnikami [s].

Jako czujniki stosuje się najczęściej: światłowody – przekazujące błysk towarzyszący procesowi detonacji, jonizacyjne – wykorzystujące zjawisko przewodzenia zjonizowanych produktów detonacji, rozwarciowe – wykorzystujące fakt, że przemieszczająca się fala detonacyjne zrywa pętlę z drutu oraz zwarciowe – wykorzystujące fakt zwierania skrętki dwóch izolowanych przewodów. Częstotliwość stosowanych multimetrów waha się najczęściej w zakresie 10÷100 MHz, co daje rozdzielczość na poziomie 10÷100 ns. Odległość pomiędzy sondami powinna być jak największa, co minimalizuje błąd pomiaru odległości [48].

#### **3.2.2.5.** Względna zdolność do wykonania pracy

Do badania względnej zdolności do wykonania pracy zastosowano metodę "akwarium", która jest w ogólnych zarysach uproszczeniem metody wybuchu podwodnego i dobrze nadaje się do silnych MW (o dużej dynamice przemiany wybuchowej).

Klasyczne metody wyznaczania względnej zdolności do wykonania pracy takie jak: detonacja w bloku ołowianym zwanym blokiem Trauzla [49], czy metoda wahadła balistycznego [50] stosowane do dnia dzisiejszego są metodami skutecznymi, jednak wymagają używania ładunków MW (10÷20 g) i poligonu do ich wykonania. Podobny problem napotyka się przy próbie wykorzystania innych, rzadziej stosowanych metod, takich jak: test podwójnej rury [51] czy tzw. test cylindryczny [52], gdzie masy ładunku sięgają niejednokrotnie kilkuset gramów.

Badania nad zjawiskiem oddziaływania wybuchu w wodzie prowadzone już były w latach 40 ubiegłego wieku i wtedy to wyznaczono podstawowe zależności matematyczne opisujące to zjawisko [53, 54]. Klasyczny test wybuchu podwodnego zakłada stosowanie dużych ładunków (jedno lub wielokilogramowych) w basenie o wymiarach co najmniej: 24×24×13,5 m (lub jeziorze) i głębokości zanurzenia ładunku 2,7 m [55].

Test ten przewiduje zastosowanie czujników piezoelektrycznych pozwalających na rejestrację z użyciem oscyloskopu fali uderzeniowej rozchodzącej się w wodzie oraz czasu zapadnięcia się pęcherza gazowych produktów wybuchu, którego pulsowanie jest okresowe.

Zakłada się wyliczenie dwóch współczynników, tzw. ekwiwalentów. Ekwiwalentu energii fali uderzeniowej i ekwiwalentu energii pęcherza gazowego. Przebieg ciśnienia na froncie fali uderzeniowej można aproksymować krzywą wykładniczą opisaną równaniem [56]:

$$P(t) = P_{\max} \cdot e^{\left(\frac{-t}{\Theta}\right)}$$
(5)

gdzie:

P(t) – ciśnienie na froncie fali w funkcji czasu,

 $P_{max}$  – maksymalne zarejestrowane ciśnienie,

e – podstawa logarytmu naturalnego,

t – czas trwania nadciśnienia,

 $\Theta$  – czas do jakiego obliczamy nadciśnienie fali.

Na tej podstawie wyprowadzono wzór na równoważnik energii fali uderzeniowej w postaci:

$$E_{s} = \frac{4 \cdot \pi \cdot R^{2}}{M_{MW} \cdot \nu_{W} \cdot \rho_{W}} k_{1} \cdot k_{c} \int P^{2} dt$$
(6)

gdzie:

 $E_s$  – równoważnik energii fali uderzeniowej,

R – odległość ładunku od czujnika,

 $M_{MW}$  – masa ładunku MW,

 $v_W$  – prędkość rozchodzenia się dźwięku w wodzie,

 $\rho_W$  – gęstość wody,

k1 – współczynnik wzmocnienia,

 $k_c$  – stała przedcałkowa,

P – ciśnienie fali uderzeniowej.

Wyrażenie to zostało uproszczone i dla takich samych warunków badania można założyć, że:

$$E_s \approx \int P^2 dt \tag{7}$$

Podobnie jak równoważnik energii fali uderzeniowej wprowadzony został równoważnik energii pęcherza gazowego i opisany następującym wzorem:

$$E_B = 2.5 \frac{T^3}{M_{MW}} (3.28H + 33.95)^{2.5}$$
(8)

gdzie:

E<sub>B</sub> - równoważnik energii pęcherza gazowego,

T – czas pierwszego zapadnięcia się pęcherza,

H – głębokość zanurzenia ładunku

 $M_{MW}$  – masa ładunku MW.

Tak jak w przypadku ekwiwalentu energii fali uderzeniowej dla takich samych warunków badania wzór uprasza się do postaci:

$$E_B \approx T^3 \tag{9}$$

Takie samo uproszczenie przyjęto w standardzie [57] zastępującym wcześniejszą metodykę badawczą określającą zdolność przebicia płytki ołowianej przez zapalnik, cytowanym wcześniej. W metodyce tej [57] przewiduje się wykorzystanie małego zbiornika wodnego o objętości ok. 1 m<sup>3</sup> i czujnika piezoelektrycznego do wyznaczania charakterystyki wybuchu zapalnika pod wodą. Uzyskany oscylogram w postaci E=f(t) pozwala na wyznaczenie ciśnienia fali uderzeniowej poprzez jego wyliczenie przy znajomości charakterystyki czujnika oraz ekwiwalentu energii fali uderzeniowej i równoważnika energii pęcherza gazowego.

Dla  $E_B$  wzór  $E_B = T^3$  pozostaje niezmieniony, natomiast równoważnik energii fali uderzeniowej uproszczono zakładając, iż skuteczne jej oddziaływanie znajduje się w przedziale czasu od  $t_0 = 0$  do  $t = t_0 + \Theta$  i wzór przyjmuje finalną postać:

$$E_s = \int_{t_0}^{t_0 + \Theta} P^2 dt \tag{10}$$

gdzie:

*t*<sub>0</sub> – czas początkowy,

 $\Theta$  – czas po którym wartość ciśnienia spada do wartości  $P_{max}/e$ .

Autorzy pracy [58] badali, z zastosowaniem metody opisanej w normie PN-EN 13763-15, kruszące materiały takie jak RDX, HMX czy CL-20. Metoda ta pozwala na wyznaczanie ciśnienia fali uderzeniowej, ekwiwalentu energii fali uderzeniowej i równoważnika energii pęcherza gazowego dla dowolnego materiału wybuchowego, którego średnica krytyczna jest mniejsza od ok. 6 mm [7].



**Rys. 29.** Układ do przeprowadzania testu wybuchu podwodnego. 1. Zbiornik wodny, 2. Układ nośny, 3. Czujnik piezoelektryczny, 4. Zapalnik doświadczalny, 5. Izolacja tłumiąca, 6. Podłoże [56]

#### Metodyka badania

W zbiorniku wodnym (1) o objętości 1 m<sup>3</sup>, w którym znajduje się czujnik (3) umieszcza się testowy układ (4) składający się z badanego materiału stanowiącego ładunek wtórny, ładunku pierwotnego i systemu inicjującego (lont, zespół zapalczy, rurka detonująca). Czujnik ciśnienia sprzęga się z oscyloskopem i detonuje badany układ.

#### Analiza wyników badania

W wyniku pomiaru otrzymuje się oscylogram w postaci E=f(t), który przekształca się na zależność P=f(t) zgodnie z charakterystyką czujnika. Z wykresu odczytuje się maksymalne nadciśnienie fali uderzeniowej  $P_{max}$ . Całkując krzywą w zakresie  $t_0 \div t_0 + \Theta$  uzyskuje się równoważnik  $E_s$ , a obserwując pik zapadnięcia się pęcherza otrzymuje się czas T.

Wyznaczając wartości  $P_{max}$ ,  $E_s$ , oraz  $E_B$  dla różnych mas badanego MW, można wykreślić zależności w funkcji masy:  $P_{max}=f(M_{MW})$ ,  $E_s=f(M_{MW})$ , oraz  $E_B=f(M_{MW})$ , które powinny być zależnościami względnie liniowymi dla małych mas badanego MW.

Badając w tych samych warunkach znane materiały wybuchowe takie jak TNT, RDX, HMX czy PETN można wyznaczyć względną wartość  $P_{max}$ ,  $E_s$ , oraz  $E_B$  badanych MW względem klasycznych MW, która w sposób jednoznaczny określa siłę oddziaływania badanego MW w odniesieniu do znanych kruszących materiałów wybuchowych.

## 4. Część eksperymentalna

#### 4.1. Koncepcja docelowych związków kompleksowych

### 4.1.1. Dobór wyjściowych soli

Badania nowoczesnych związków kompleksowych determinowane są uzyskaniem nowych MW o właściwościach inicjujących, kruszących czy też wrażliwych na światło lasera. Związki te powinny cechować się wysokim bezpieczeństwem stosowania i kontaktu z nimi. Analiza znanych i zbadanych kompleksów metali przejściowych skłaniała do podjęcia badań z wykorzystaniem związków miedzi, kobaltu czy niklu. Związki te wykazują najbardziej obiecujące właściwości jako MWI, MWK czy składniki mieszanin podpałowych i miotających.

Prace nad nowymi MWI opartymi o kompleksy metali przejściowych zakładają jako jeden z głównych celów pozbycie się szkodliwego ołowiu jak np. w stosowanym powszechnie azydku ołowiu. Nowe, otrzymywane związki kompleksowe z założenia nie powinny zawierać toksycznych metali. Biorąc jednak pod uwagę, że zawartość masowa metalu w związku kompleksowym jest zdecydowanie mniejsza niż w azydku ołowiu, zastosowanie tej samej masy związku kompleksowego zawierającego w swojej strukturze ołów lub inny uznany za toksyczny pierwiastek, obniża jego zagrożenie dla środowiska.

Chemików i technologów materiałów wybuchowych interesuje nie tylko możliwość wykorzystania związków metali już zbadanych ale przede wszystkim nowych. Jak dotąd nie znaleziono bezpośrednich korelacji pomiędzy rdzeniem kompleksu a jego właściwościami detonacyjnymi, lecz badania planuje się prowadzić tak, aby zastosowany do syntezy kompleksu metal spełniał wcześniej wspomniane wymogi bezpieczeństwa toksykologicznego, z uwzględnieniem jego dostępności i ceny, a przede wszystkim, aby zastosowana sól, umożliwiała otrzymanie założonej struktury kompleksu.

W pracy wytypowano metale 4 okresu oraz 12 grupy układu okresowego jako reprezentację bloku *d* zdolnych do kompleksowania i wykorzystania w badaniach nowych MW.

H Weder 1,00794																	2 <sup>He</sup> 160 4,002502
3 <mark>Li</mark> L# 6,941	4 <b>Be</b> Deryl 9,012182											5 <sup>B</sup> 6 10,811	6 <sup>C</sup> Wygiel 12,0107	7 <sup>N</sup> Azol 14,0067	8 <sup>0</sup> Tien 15,9994	9 Fluar 18,9984032	10 <sup>N6</sup> Near 20,1797
11 <mark>Na</mark> 56d 22.989770	12 <sup>Mg</sup> Magnez 24.3050											13AI Giin 26,961538	14 <sup>Si</sup> Kramm 28.0855	15 Foster 30,973761	16S Siarka 32,065	17 CI Chior 35,453	10 <sup>A</sup> Argan 20,041
19 Potas 39,0938	20 Wapn 40,078	21 Skand 44,955910	22 Tytan 47,867	23 Waned 50,9415	24 Chrom 51,9961	25 <sup>Mn</sup> Mangan 54,938049	26 <b>Fe</b> 2eiazo 55.845	27 Koball 58,933200	28 <mark>Ni</mark> Nikiei 58,9634	29 <sup>CU</sup> Miedž 63,548	30 <mark>Zn</mark> Cynk 65,409	31Ga Gai 69,723	32 <b>Ge</b> Oermen 72,64	33 <sup>AS</sup> Arsen 74,92160	34 <b>Se</b> Seten 78,96	35Br Brom 79,904	SIE Krypton 83.794
37 <b>Rb</b> Rubid 85,4678	38 <mark>Sr</mark> Stront 87,62	39 II7 88,90585	40 <mark>Zr</mark> Cyrkon 91,224	41 <sup>Nb</sup> Nob 92,90638	42 <sup>MO</sup> Molibden 95,94	43 Technet 97,9072	44 Ru Ruten 101,07	45 Rod 102,90550	48Pd Pailad 106.42	47 <sup>Ag</sup> Srebro 107,8682	48 <mark>Cd</mark> Kadm 112,411	49 <sup>in</sup> Ind 114,818	50Sn Cyn# 118,710	51 <b>Sb</b> Antyman 121,760	52 Te Tellar 127,60	53 Jog 126,90447	54 <sup>X0</sup> * 131,295
56 <sup>Ba</sup> Ber 137,327	55 <b>Cs</b> Cez 132,90545	La-Lu 57-71	72Hf Hafn 178,49	73 Ta Tantal 180,9479	74 Wolfram 183,84	75 <b>Re</b> Ren 186,207	76 <mark>OS</mark> Osm 190,23	777 <b>  F</b> iryd 192,217	78Pt Pistyna 195,078	79 <sup>Au</sup> 21010 196,96655	eo <mark>Hg</mark> Rope 200,59	81 Tal 204,3833	82Pb Ordow 207,2	83 <sup>Bi</sup> Bizmut 208,98038	54 P0 Polon 208,9824	85 <b>At</b> Astat 209,9671	96 Rn Taxtor 222.0176
87 Frans 223,0197	88 <mark>88</mark> Rad 226,0254	Ac-Lr 89-103	104 Rf Rutherford 261,1088	105 Db Dubn 262,1141	106 Sg Seaborg 266,1219	107Bh Bohr 264,12	108HS Han 277	109 <sup>Mt</sup> Meitner 268,1388	110 <sup>DS</sup> Dermszterit 281	111 Rg Roentgen 272,1535	112 Copernicium 285	113 Ununtrium 284	114 Ununquasium 289	115 Ununpentium 288	116 Uuh Ununtenlum 292	117 Ununseptium 294	118 <sup>UUO</sup> Unincelium 294

Rys. 30. Wybrane metale bloku d

Wytypowano 7 metali: chrom, kobalt, nikiel, miedź, cynk, kadm i rtęć. Metale te pozwalają na 4 lub 6 miejscową koordynację, przez co upakowanie ligandów w cząsteczce jest dość duże. Rtęć i miedź tworzą najczęściej związki o formalnej liczbie koordynacyjnej (LK) 4, co dla ligandów kleszczowych daje możliwość koordynowania dwóch moli ligandu przez jeden mol soli metalu. Chrom, kobalt, nikiel, cynk i kadm tworzą kompleksy 6-wiązalne, pozwalające na koordynację 3 ligandów chelatujących w cząsteczce kompleksu.

W przypadku związków rtęci i miedzi, można spodziewać się kompleksów o strukturze płaskokwadratowej, dla pozostałych metali przewiduje się strukturę oktaedryczną [59].



Rys. 31. Struktury kompleksów o LK 4 i (płaskokwadratowa.) i LK 6 (oktaedryczna) [59]

Spośród wielu dostępnych anionów utleniających mogących stanowić jon komplementarny dla kompleksowego kationu, postanowiono zastosować grupy azotanowe(V) i chloranowe(VII), ze względu na relatywnie dużą ilość aktywnego tlenu i łatwość jego oddawania. Badania naukowców [2÷9] dowodzą, że związki kompleksowe oparte o azotany(V) i chlorany(VII) są obiektem prac nad nową, wciąż badaną grupą MW. Ważnym aspektem zastosowania tego typu przeciwjonów jest ich dostępność i nietoksyczny charakter.

#### 4.1.2. Dobór ligandów

Wśród zaprezentowanych w literaturze związków kompleksowych, jako potencjalnych MW, znajduje się rozwiązania bazujące zarówno na prostych ligandach alifatycznych, jak i skomplikowanych pierścieniach aromatycznych w tym heterocyklicznych. Związki te opisywane są najczęściej w sposób fragmentaryczny, w szczególności brak jest informacji o cechach bezpieczeństwa ich stosowania. Kolejne publikacje autorów dotyczą nowego związku lub ich grupy o nowej konstrukcji strukturalnej, co utrudnia uchwycenie trendu badawczego. Pobieżne wydają się także być informacje o właściwościach wybuchowych otrzymywanych związków. Brak informacji, takich jak: prędkość detonacji, zdolność inicjalna czy zdolność do wykonania pracy, ogranicza możliwości skutecznego prognozowania o zastosowaniu danych związków w praktyce. Bezspornym pozostaje duże zainteresowanie badaczy kompleksami o charakterze wybuchowym.

Szerokie spektrum związków mogących stanowić grupę koordynowaną, stawia przed ich doborem wymagania, które narzuca docelowy związek wybuchowy. Grupa będąca ligandem powinna pozwalać w przemianie wybuchowej na uzyskanie dużej ilości produktów gazowych oraz stosunkowo wysokiego ciepła wybuchu, co wprost przełoży się na zdolność do wykonania pracy przez tak otrzymany MW.

Tego typu wymagania spełniają związki bogate w pierwiastki, takie jak węgiel, wodór i azot. W trakcie rozkładu powstające ditlenek węgla, woda i azot, decydują o ciśnieniu produktów wybuchu i wydatku energetycznym z każdego kilograma MW. Spośród badanych do tej pory związków kompleksowych najlepiej rokującymi okazywały się być proste ligandy łańcuchowe typu: hydrazyna, lub pierścienie aromatyczne triazolowe i tetrazolowe [2÷4]. Zastosowanie związków azolowych pozwala dodatkowo na ich modyfikacje w pierścieniu, co umożliwia otrzymanie szerokiego spektrum związków skoordynowanych tego typu grupami. Dodatkowym aspektem jest fakt, że tego typu związki można "wstawiać" w strukturę kompleksu zarówno w postaci skoordynowanej, jak i w postaci związanej wiązaniem kowalencyjnym metal-azot.

Jako ligandy wybrano proste związki łańcuchowe oraz pierścieniowe związki azolowe. W syntezie użyto 4 ligandy: hydrazynę (Hz), 1,2-etylenodiaminę (En), 5-aminotetrazol (5-AT) oraz 5-(2,4,6-trinitrofenylo)aminotetrazol (5-PAT).

W doborze kierowano się tym, iż związków kompleksowych skoordynowanych hydrazyną zsyntezowano i zbadano kilka, nie dokonując ich szerszej charakterystyki. Etylenodiamina, zastosowana w kompleksach ma spełniać rolę związku prostego, łatwo

48

ulegającego rozkładowi, dającego duży wydatek produktów gazowych z jednego mola. 5-aminotetrazol stanowi ciekawy ligand ze względu na dużą zawartość azotu, co skutkować powinno łatwością rozkładu tego typu związków.

5-Pikryloaminotetrazol jest związkiem o potwierdzonych właściwościach wybuchowych [60], a co za tym idzie, jego połączenie z utleniającym anionem i koordynującym kationem metalu, powinno prowadzić do otrzymania grupy związków o wysokich parametrach energetycznych i wysokiej zdolności do wykonania pracy.

W przypadku syntezy materiałów wybuchowych ważnym jej aspektem jest trwałość otrzymywanych związków. Związki chelatowe wykazują najczęściej wysokie stałe trwałości na każdym etapie kompleksowania. Wartości stopniowych stałych trwałości (K<sub>n</sub>) na ogół maleją wraz ze wzrostem liczby podstawionych ligandów. W niektórych przypadkach następuje odstępstwo od tej tendencji z powodu zmiany liczby koordynacji, specjalnego efektu sterycznego lub zmiany struktury elektronowej jonu centralnego. Przykładem mogą być kompleksy żelaza(II) z 1,10-fenantroliną (fen), dla których wartości K<sub>3</sub> jest o pięć rzędów wielkości większa od wartości K<sub>2</sub>. Efekt ten związany jest ze zmianą struktury elektronowej żelaza [61, 62].

Jon	Ligand	lg K <sub>1</sub>	lg K <sub>2</sub>	lg K <sub>3</sub>
Fe <sup>2+</sup>	fen	5,90	5,20	10,20
Cu <sup>2+</sup>	En	10,55	9,05	
Ni <sup>2+</sup>	En	7,66	6,40	4,55

Tab. 4. Stopniowe stałe trwałości wybranych związków kompleksowych w temperaturze 25 °C [61]

W przypadku otrzymywania związków chelatowych o LK 6 można spodziewać się jednego z typów izomerii związków koordynacyjnych – odmian stereoizomerycznych. Związki koordynowane takimi ligandami jak hydrazyna, 1,2-etylenodiamina, 5-aminotetrazol czy 5-pikryloaminotetrazol mają zdolność tworzenia dwóch izomerów będących swoimi lustrzanymi odbiciami [63].



Rys. 32. Stereoizomery kompleksowego jonu chromu(III) z acetyloacetonem [63]

Planowane do syntezy związki zaprezentowano w poniższej tabeli.

Metal	Analog azotanowy(V)	Analog chloranowy(VII)
	[Cu(Hz) <sub>2</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	$[Cu(Hz)_2](ClO_4)_2$
Cu	[Cu(En) <sub>2</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	$[Cu(En)_2](ClO_4)_2$
Cu	[Cu(5-AT) <sub>2</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	$[Cu(5-AT)_2](ClO_4)_2$
	[Cu(5-PAT) <sub>2</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	[Cu(5-PAT) <sub>2</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>
	[Co(Hz) <sub>3</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	[Co(Hz) <sub>3</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>
Co	$[Co(En)_3](NO_3)_3$	$[Co(En)_3](ClO_4)_3$
	[Co(5-AT) <sub>3</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	[Co(5-AT) <sub>3</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>
	[Co(5-PAT) <sub>3</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	[Co(5-PAT) <sub>3</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>
	[Ni(Hz) <sub>3</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	$[Ni(Hz)_3](ClO_4)_2$
Ni	[Ni(En) <sub>3</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	$[Ni(En)_3](ClO_4)_2$
111	[Ni(5-AT) <sub>3</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	[Ni(5-AT) <sub>3</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>
	[Ni(5-PAT) <sub>3</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	[Ni(5-PAT) <sub>3</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>
	$[Zn(Hz)_3](NO_3)_2$	$[Zn(Hz)_3](ClO_4)_2$
Zn	$[Zn(En)_3](NO_3)_2$	$[Zn(En)_3](ClO_4)_2$
ZII	$[Zn(5-AT)_3](NO_3)_2$	$[Zn(5-AT)_3](ClO_4)_2$
	$[Zn(5-PAT)_3](NO_3)_2$	$[Zn(5-PAT)_3](ClO_4)_2$
	$[Cd(Hz)_3](NO_3)_2$	$[Cd(Hz)_3](ClO_4)_2$
Cd	$[Cd(En)_3](NO_3)_2$	$[Cd(En)_3](ClO_4)_2$
Cu	[Cd(5-AT) <sub>3</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	[Cd(5-AT) <sub>3</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>
	[Cd(5-PAT) <sub>3</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	$[Cd(5-PAT)_3](ClO_4)_2$

Tab.	5.	Zw	/ia:	zki	przew	vidz	iane	do	syntezy	7
			· · C							

Metal	Analog azotanowy(V)	Analog chloranowy(VII)	
	$[Hg(Hz)_2](NO_3)_2$	$[Hg(Hz)_2](ClO_4)_2$	
Ца	$[Hg(En)_2](NO_3)_2$	$[Hg(En)_2](ClO_4)_2$	
ng	$[Hg(5-AT)_2](NO_3)_2$	$[Hg(5-AT)_2](ClO_4)_2$	
	[Hg(5-PAT) <sub>2</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	$[Hg(5-PAT)_2](ClO_4)_2$	
	[Cr(Hz) <sub>3</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	$[Cr(Hz)_3](ClO_4)_3$	
C.	[Cr(En) <sub>3</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	$[Cr(En)_3](ClO_4)_3$	
CI	[Cr(5-AT) <sub>3</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	[Cr(5-AT) <sub>3</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	
	[Cr(5-PAT) <sub>3</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	[Cr(5-PAT) <sub>3</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	

#### 4.1.3. Metodyka otrzymywania założonych związków

Synteza związków kompleksowych częstokroć wymaga bardzo ostrych warunków, takich jak zwiększone ciśnienie i temperatura oraz inertna atmosfera. Często wymagania, jakie stawia synteza związane są z typem koordynacji, wzajemnie nie mieszającymi się reagentami, czy ich wrażliwością na czynniki utleniające jak tlen powietrza.

Warunki syntezy związków koordynacyjnych, jak każdej syntezy należy dobrać tak, aby maksymalnie ułatwić kontakt reagentów poprzez zastosowanie odpowiednich: rozpuszczalników, warunków ciśnienia i temperatury oraz, by reakcja przebiegała dostatecznie szybko i wydajnie. Ważnym aspektem jest także to, aby rozpuszczalnik nie reagował z substratami lub ewentualnie nie przeszkadzał w głównej reakcji.

Rozpuszczalnik do syntezy związków kompleksowych będących azotanami(V) i chloranami(VII) metali z ligandami polarnymi lub częściowo polarnymi takimi jak hydrazyna, 1,2-etylenodiamina, 5-aminotetrazol i 5-pikryloaminotetrazol powinien być związkiem polarnym lub o częściowej polarności, pozwalającym na rozpuszczenie w nim azotanu(V)/chloranu(VII) i odpowiedniego kompleksonu. Te warunki spełnia woda lub jej mieszanina z alkoholami (metanolem lub etanolem) umożliwiająca całkowitą rozpuszczalność soli i przynajmniej częściową rozpuszczalność pochodnych tetrazolowych.

W trakcie badań wstępnych ustalono, że w warunkach wodnych nie obserwuje się problemów z kompleksowaniem hydrazyną i 1,2-etylenodiaminą, a syntezy z 5-aminotetrazolem i 5-pikryloaminotetrazolem przebiegają łatwo w roztworze soli, w zakresie temperatur 60÷70 °C. Taki dobór warunków syntezy (roztwór wodny lub 10÷20 % roztwór alkoholu w wodzie) okazuje się być dogodnym, niwelując konieczność użycia drogich rozpuszczalników, które po syntezie powinny być regenerowane, by obniżyć całkowity koszt procesu. Dozowanie kompleksonu porcjami do roztworu odpowiedniej soli o stężeniu kilku, maksymalnie kilkunastu procent w temperaturze 60÷70 °C, z zastosowaniem intensywnego mieszania pozwoliło na uzyskanie zadowalających wydajności i czystości otrzymanych związków po ich późniejszej krystalizacji lub wymywaniu w alkoholu, wodzie lub ich mieszaninach.

Zastosowanie wody jako rozpuszczalnika, pozwala na zastosowanie metody najmniej problematycznej. Jedną z najprostszych metod, przedstawiających proces tworzenia związku kompleksowego jest reakcja postawienia w kompleksie grup *akwa* w wodnym roztworze soli.

$$[Cu(H_2O)_4]^{2+} + 4NH_{3(aq)} \rightarrow [Cu(NH_3)_4]^{2+} + 4H_2O$$

Trzeba jednak pamiętać, że w reakcjach tego typu, gdy liczba koordynacyjna nie zmienia się w substracie i produkcie, warto zaznaczyć, iż przebiega ona etapowo i produktami przejściowymi tej reakcji są:  $[Cu(H_2O)_3(NH_3)]^{2+}$ ,  $[Cu(H_2O)_2(NH_3)_2]^{2+}$  oraz  $[Cu(H_2O)(NH_3)_3]^{2+}$  i powinno się zastosować nadmiar substancji kompleksującej, a czas reakcji wydłużyć, w celu pełnego przereagowania wyjściowej soli uwodnionej [64].

## 4.1.4. Badania potwierdzające strukturę otrzymanych związków

Badane kompleksy metali przejściowych zawierają w swoim składzie, oprócz metalu, anion kwasu tlenowego oraz ligandy złożone głównie z węgla, wodoru, azotu i tlenu. Dobór metod analitycznych potwierdzających strukturę, powinien pozwolić na charakterystykę związku zarówno pod kątem jakościowym jak i ilościowym.

W przypadku występowania ligandów mogących wiązać się z centralnym atomem metalu w różny sposób, ważne jest, by móc w trakcie analizy określić sposób jego wiązania. Klasycznym przykładem tego typu połączeń, jest tetrazol, mogący wiązać się z atomem metalu zarówno poprzez koordynacyjne wiązania azot-metal lecz także, po usunięciu kwaśnego wodoru pirolowego, wiązaniem kowalencyjnym azot-metal.



Rys. 33. Możliwe wiązania pierścienia tetrazolu z centralnym atomem metalu

Metodą pozwalającą na jednoznaczne określenie jakościowe składników związków koordynacyjnych jest analiza spektrofotometryczna w podczerwieni. Jej uzupełnienie ilościowe stanowią metody analizy pierwiastkowej. Zastosowanie analizy elementarnej umożliwiającej określenie zawartości C, H oraz N w badanym związku, wraz z fluorescencyjną spektroskopią rentgenowską (XRF) wyznaczającą zawartości metalu, pozwala na jednoznaczne określenie składu i struktury otrzymanego związku.

Metodą definiującą budowę związku jest analiza rentgenostrukturalna. Stawia ona jednak wymaganie, które nie zawsze może być spełnione przez analizowany związek. Konieczność wytworzenia monokryształu o odpowiednich rozmiarach umożliwiających badanie jest możliwe tylko w ściśle kontrolowanych warunkach i ze związkami o ścisłej krystalicznej strukturze. Część związków koordynacyjnych ze względu na swoją złożoną strukturę, nie rozpuszcza się zarówno w pojedynczych rozpuszczalnikach, jak ich mieszaninach. Uniemożliwia to hodowlę kryształu potrzebnego do badania. Inna cześć związków krystalizuje tylko w postaci bardzo drobnej, co także uniemożliwia badanie rentgenostrukturalne.

## 4.2. Otrzymywanie produktów pośrednich

Synteza finalnych kompleksów wymagała otrzymania produktów pośrednich, takich jak chlorany(VII) badanych metali oraz 5-pikryloaminotetrazolu. Synteza chloranów(VII) miedzi, rtęci, kobaltu, niklu, kadmu, cynku i chromu realizowana była z użyciem odpowiednich azotanów(V), ich strącenie w postać wodorotlenku lub węglanu i roztworzenie ilościowe roztworem kwasu chlorowego(VII) o stężeniu 70 %. Uzyskane roztwory chloranów(VII) były bezpośrednio stosowane w syntezie bez wydzielania soli z roztworu.

5-Pikryloaminotetrazol syntezowany był z 5-aminotetrazolu i chlorku pikrylu (2,4,6-trinitrochlorobenzenu) w roztworze etanolu wg przepisu literaturowego [65].

#### 4.2.1. Chlorany(VII) metali



W kolbie stożkowej o pojemności 500 cm<sup>3</sup>, umieszczonej w łaźni wodnej, zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne, termometr i wkraplacz, dodawano 0,1 mol odpowiedniego azotanu(V) po czym 200 cm<sup>3</sup> wody. Roztwór azotanu(V) mieszano i ogrzewano do osiągnięcia temperatury 60 °C. Rozpoczynano wkraplanie 10 % roztworu węglanu sodu tak, aby całkowity czas wkraplania wynosił ok. 30 min. Roztwór wkraplano aż do zaniku próby na całkowite strącenie. Otrzymany osad odsączano i kilkakrotnie przemywano gorącą wodą, a następnie przeniesiono do kolby stożkowej o pojemności 500 cm<sup>3</sup>, umieszczonej w łaźni wodnej, zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne, termometr i wkraplacz, zawierający 20,09 g; 0,2 mol (30,14 g; 0,3 mol) 70 % roztworu kwasu chlorowego(VII). Zawiesinę mieszano i ogrzewano do osiągnięcia temperatury 60 °C. Rozpoczynano wkraplanie roztworu kwasu, tak aby całkowity czas wkraplania wynosił ok. 30 min. W razie potrzeby ilość dozowanego kwasu regulowano tak, aby osad całkowicie się roztworzył, unikając wolnego kwasu w roztworze. Otrzymany roztwór chloranu(VII), przesączano i zatężano do objętości 100 cm<sup>3</sup> i w takiej formie używano do dalszej syntezy.

#### 4.2.2. 5-(2,4,6-Trinitrofenylo)aminotetrazol



Do dwuszyjnej kolby okrągłodennej o pojemności 500 cm<sup>3</sup>, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną, umieszczonej na czaszy grzejnej, dozowano 250 cm<sup>3</sup> bezwodnego etanolu i dodawano 49,51 g (0,2 mol) 2-chloro-1,3,5-trinitrobenzenu. Całość ogrzewano w temperaturze wrzenia etanolu, aż do całkowitego rozpuszczenia 2-chloro-1,3,5-trinitrobenzenu. Rozpoczynano dozowanie 17,01 g (0,2 mol) 5-aminotetrazolu porcjami tak, aby całkowity czas dozowania wyniósł ok. 30 min. Po tym czasie całość ogrzewano w temperaturze wrzenia aż do momentu, gdy cały chlorowodór wydzielił się z roztworu wobec zwilżonego papierka uniwersalnego. Roztwór sączono i zatężano na wyparce rotacyjnej do 20 % objętości początkowej. Otrzymany osad odsączano, krystalizowano z etanolu i suszono na powietrzu. Uzyskiwano 41,46 g 5-(2,4,6-trinitrofenylo)aminotetrazolu co stanowiło 70,0 % wydajności.

## 4.3. Otrzymywanie kompleksów metali przejściowych

Synteza kompleksowych MW realizowana była w roztworach wodnych, z użyciem odpowiednich azotanów(V) i chloranów(VII) otrzymanych z azotanów(V). W trakcie kompleksowania stosowano 10 % molowy nadmiar kompleksonu, a jego nieprzereagowany nadmiar był usuwany po syntezie. W przypadku hydrazyny i 1,2-etylenodiaminy poprzez odparowanie do sucha na wyparce rotacyjnej, w przypadku 5-aminotetrazolu oraz 5-pikryloaminotetrazolu przez odsączenie z mieszaniny poreakcyjnej.

Otrzymane związki poddano analizie elementarnej i XRF w celu potwierdzenia składu ilościowego, a także spektroskopii w podczerwieni w celu potwierdzenia składu jakościowego.

### 4.3.1. Kompleksy hydrazyny

Otrzymano koordynacyjne związki hydrazynowe chromu, kobaltu, niklu, cynku oraz kadmu w analogach azotanowych(V) i dla chromu, kobaltu, cynku i kadmu w analogach chloranowych(VII). Wysoki potencjał redukujący hydrazyny uniemożliwił uzyskanie kompleksów miedzi i rtęci. Badania wstępne wykazały iż chloran(VII) tris(hydrazyna)niklu wykazuje tak wysoką wrażliwość na tarcie, że zaniechano jego syntezy w większej skali umożliwiającej zbadanie jego cech użytkowych.

#### 4.3.1.1. Azotanowe(V) kompleksy hydrazyny

$$M(NO_3)_n + 3 N_2H_4 \xrightarrow{60 \text{ °C}} H_2O \xrightarrow{H_2N} NH_2 (NO_3^-)_n$$

W kolbie stożkowej o pojemności 500 cm<sup>3</sup>, umieszczonej w łaźni wodnej, zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne, termometr i wkraplacz, umieszczano 0,02 mol odpowiedniego azotanu(V), po czym dodawano 200 cm<sup>3</sup> wody. We wkraplaczu umieszczano 4,12 cm<sup>3</sup> (3,30 g; 0,066 mol) 80 % roztworu wodzianu hydrazyny. Roztwór soli mieszano i ogrzewano do osiągnięcia temperatury 60 °C. Wkraplano roztwór hydrazyny przez ok. 30 min. Po wkropleniu całości roztwór mieszano jeszcze przez 60 min, po czym przenoszono na wyparkę rotacyjną i odparowano do sucha. Otrzymany osad rekrystalizowano z etanolu.

Lp.	Użyty azotan(V)	Masa azotanu(V) [g]	Otrzymany związek	Masa związku [g]	Wydajność reakcji [%]
1.	$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	5,82	[Co(Hz) <sub>3</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	3,13	47,0
2.	Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	6,82	[Ni(Hz) <sub>3</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	6,06	91,1
3.	$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	5,95	$[Zn(Hz)_3](NO_3)_2$	6,16	90,8
4.	$Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	6,17	$[Cd(Hz)_3](NO_3)_2$	7,24	93,7
5.	$Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	8,00	[Cr(Hz) <sub>3</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	7,23	93,4

Tab. 6. Podsumowanie syntezy azotanowych(V) kompleksów hydrazynowych

#### 4.3.1.2. Chloranowe(VII) kompleksy hydrazyny

$$M(CIO_4)_n + 3 N_2H_4 \xrightarrow{60 \circ C} H_2O \xrightarrow{H_2N} H_2O \xrightarrow{H_2N} NH_2 (CIO_4)_n$$

W kolbie stożkowej o pojemności 500 cm<sup>3</sup>, umieszczonej w łaźni wodnej, zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne, termometr i wkraplacz, umieszczano roztwór zawierający 0,02 mol odpowiedniego chloranu(VII), po czym dodano 200 cm<sup>3</sup> wody. We wkraplaczu umieszczano 4,12 cm<sup>3</sup> (3,30 g; 0,066 mol) 80 % roztworu wodzianu hydrazyny. Roztwór soli mieszano i ogrzewano do osiągnięcia temperatury 60 °C. Wkraplano roztwór hydrazyny przez ok. 30 min. Po wkropleniu całości roztwór mieszano jeszcze przez 60 min, po czym przenoszono na wyparkę rotacyjną i odparowano do sucha. Otrzymany osad rekrystalizowano z etanolu.

Lp.	Użyty chloran(VII)	Masa chloranu(VII) [g]	Otrzymany związek	Masa związku [g]	Wydajność reakcji [%]
1.	$Co(ClO_4)_2$	5,16	[Co(Hz) <sub>3</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	3,76	46,1
2.	Ni(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	5,15	[Ni(Hz) <sub>3</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	1,80	22,1
3.	$Zn(ClO_4)_2$	5,28	$[Zn(Hz)_3](ClO_4)_2$	7,96	96,1
4.	$Cd(ClO_4)_2$	6,23	[Cd(Hz) <sub>3</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	8,60	93,2
5.	Cr(ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	7,01	[Cr(Hz) <sub>3</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	9,11	91,0

Tab. 7. Podsumowanie syntezy chloranowych(VII) kompleksów hydrazynowych

#### 4.3.2. Kompleksy 1,2-etylenodiaminy

Otrzymano 14 kompleksów zawierających 1,2-etylenodiaminę jako ligand – 7 analogów azotanowych(V) i 7 analogów chloranowych(VII). Nadmiar stosowanej w syntezie 1,2-etylenodiaminy został usunięty podczas odparowywania mieszaniny poreakcyjnej na wyparce rotacyjnej.

## 4.3.2.1. Azotanowe(V) kompleksy 1,2-etylenodiaminy



W kolbie stożkowej o pojemności 500 cm<sup>3</sup>, umieszczonej w łaźni wodnej, zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne, termometr i wkraplacz, umieszczano roztwór zawierający 0,02 mol odpowiedniego azotanu(V) po czym dodawano 200 cm<sup>3</sup> wody. We wkraplaczu umieszczano 2,94/4,42 cm<sup>3</sup> (2,64/3,97 g; 0,044/0,066 mol) 1,2-etylenodiaminy. Roztwór soli mieszano i ogrzewano do osiągnięcia temperatury 60 °C. Wkraplano 1,2-etylenodiaminę przez ok. 30 min. Po wkropleniu całości roztwór mieszano jeszcze przez 60 min, po czym przenoszono na wyparkę rotacyjną i odparowano do sucha. Otrzymany osad rekrystalizowano z etanolu.

Lp.	Użyty azotan(V)	Masa azotanu(V) [g]	Otrzymany związek	Masa związku [g]	Wydajność reakcji [%]
1.	$Cu(NO_3)_2 \cdot 2,5H_2O$	4,65	$[Cu(En)_2](NO_3)_2$	4,18	68,0
2.	Hg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O	6,85	$[Hg(En)_2](NO_3)_2$	7,92	89,1
3.	$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	5,82	$[Co(En)_3](NO_3)_3$	1,83	43,0
4.	Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	5,82	$[Ni(En)_3](NO_3)_2$	6,49	89,5
5.	$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	5,95	$[Zn(En)_3](NO_3)_2$	6,94	93,9
6.	$Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	6,17	$[Cd(En)_3](NO_3)_2$	7,40	88,8
7.	$Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	8,00	$[Cr(En)_3](NO_3)_3$	7,84	93,8

Tab. 8. Podsumowanie syntezy azotanowych(V) kompleksów 1,2-etylenodiaminy

## 4.3.2.2. Chloranowe(VII) kompleksy 1,2-etylenodiaminy



W kolbie stożkowej o pojemności 500 cm<sup>3</sup>, umieszczonej w łaźni wodnej, zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne, termometr i wkraplacz, umieszczano roztwór zawierający 0,02 mol odpowiedniego chloranu(VII) po czym dodawano 200 cm<sup>3</sup> wody. We wkraplaczu umieszczano 2,94/4,42 cm<sup>3</sup> (2,64/3,97 g; 0,044/0,066 mol) 1,2-etylenodiaminy. Roztwór soli mieszano i ogrzewano do osiągnięcia temperatury 60 °C. Wkraplano 1,2-etylenodiaminę przez ok. 30 min. Po wkropleniu całości roztwór mieszano jeszcze przez 60 min, po czym przenoszono na wyparkę rotacyjną i odparowano do sucha. Otrzymany osad rekrystalizowano z etanolu.

Lp.	Użyty chloran(VII)	Masa chloranu(VII) [g]	Otrzymany związek	Masa związku [g]	Wydajność reakcji [%]
1.	$Cu(ClO_4)_2$	5,25	$[Cu(En)_2](ClO_4)_2$	4,83	63,1
2.	Hg(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	7,99	$[Hg(En)_2](ClO_4)_2$	9,37	90,2
3.	$Co(ClO_4)_2$	5,16	$[Co(En)_3](ClO_4)_3$	3,91	44,6
4.	Ni(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	5,15	$[Ni(En)_3](ClO_4)_2$	7,46	85,2
5.	$Zn(ClO_4)_2$	4,42	$[Zn(En)_3](ClO_4)_2$	8,68	97,8
6.	$Cd(ClO_4)_2$	6,23	$[Cd(En)_3](ClO_4)_2$	9,33	94,9
7.	$Cr(ClO_4)_3$	7,01	$[Cr(En)_3](ClO_4)_3$	10,22	96,3

Tab. 9. Podsumowanie syntezy chloranowych(VII) kompleksów 1,2-etylenodiaminy

#### 4.3.3. Kompleksy 5-aminotetrazolu

Otrzymano 12 kompleksów zawierających 5-aminotetrazol jako ligand – 6 analogów azotanowych(V) i 6 analogów chloranowych(VII). Ze względu na bardzo wysoką higroskopijność kompleksów chromu z 5-aminotetrazolem, nie udało się ich wydzielić po syntezie z mieszaniny poreakcyjnej. Kompleksy kadmu i cynku uzyskano z bardzo niskimi wydajnościami sięgającymi tylko kilku procent. Nadmiar stosowanego w syntezie 5-aminotetrazolu został usunięty poprzez sączenie mieszaniny poreakcyjnej, którą następnie odparowano do sucha na wyparce rotacyjnej w celu wydzielenia produktu.

### 4.3.3.1. Azotanowe(V) kompleksy 5-aminotetrazolu



W kolbie stożkowej o pojemności 500 cm<sup>3</sup>, umieszczonej w łaźni wodnej, zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne, termometr i wkraplacz, umieszczano 0,02 mol odpowiedniego azotanu(V), po czym dodawano 200 cm<sup>3</sup> wody. Roztwór soli mieszano i ogrzewano do osiągnięcia temperatury 60 °C. Rozpoczynano dodawanie 5-aminotetrazolu w ilości 3,74/5,61 g (0,044/0,066 mol), przez ok. 30 min. Po dodaniu całości roztwór mieszano jeszcze przez 24 h, po czym odsączano nieprzereagowany 5-aminotetrazol, a przesącz przenoszono na wyparkę rotacyjną i odparowano do sucha. Otrzymany osad rekrystalizowano z etanolu.

Lp.	Użyty azotan(V)	Masa azotanu(V) [g]	Otrzymany związek	Masa związku [g]	Wydajność reakcji [%]
1.	$Cu(NO_3)_2 \cdot 2,5H_2O$	4,65	$[Cu(5-AT)_2](NO_3)_2$	4,33	53,8
2.	Hg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O	6,85	[Hg(5-AT) <sub>2</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	7,69	75,0
3.	$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	5,82	[Co(5-AT) <sub>3</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	5,13	47,0
4.	$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	5,82	[Ni(5-AT) <sub>3</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	8,72	79,9
5.	$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	5,95	$[Zn(5-AT)_3](NO_3)_2$	0,54	4,9
6.	$Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	6,17	$[Cd(5-AT)_3](NO_3)_2$	0,57	5,1
7.	$Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	8,00	[Cr(5-AT) <sub>3</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>		

Tab. 10. Podsumowanie syntezy azotanowych(V) kompleksów 5-aminotetrazolu

## 4.3.3.2. Chloranowe(VII) kompleksy 5-aminotetrazolu



W kolbie stożkowej o pojemności 500 cm<sup>3</sup>, umieszczonej w łaźni wodnej, zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne, termometr i wkraplacz, umieszczano roztwór zawierający 0,02 mol odpowiedniego chloranu(VII), po czym dodawano 200 cm<sup>3</sup> wody. Roztwór soli mieszano i ogrzewano do osiągnięcia temperatury 60 °C. Rozpoczynano dodawanie 5-aminotetrazolu w ilości 3,74/5,61 g (0,044/0,066 mol), przez ok. 30 min. Po dodaniu całości roztwór mieszano jeszcze przez 24 h, po czym odsączano nieprzereagowany 5-aminotetrazol, a przesącz przenoszono na wyparkę rotacyjną i odparowano do sucha. Otrzymany osad rekrystalizowano z etanolu.

Lp.	Użyty chloran(VII)	Masa chloranu(VII) [g]	Otrzymany związek	Masa związku [g]	Wydajność reakcji [%]
1.	$Cu(ClO_4)_2$	5,25	$[Cu(5-AT)_2](ClO_4)_2$	5,87	67,9
2.	Hg(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	7,99	$[Hg(5-AT)_2](ClO_4)_2$	9,82	86,2
3.	$Co(ClO_4)_2$	5,16	[Co(5-AT) <sub>3</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	4,70	45,8
4.	Ni(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	5,15	[Ni(5-AT) <sub>3</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	8,79	85,8
5.	$Zn(ClO_4)_2$	4,42	$[Zn(5-AT)_3](ClO_4)_2$	0,42	4,1
6.	$Cd(ClO_4)_2$	6,23	$[Cd(5-AT)_3](ClO_4)_2$	0,56	4,9
7.	$Cr(ClO_4)_3$	7,01	[Cr(5-AT) <sub>3</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>		

Tab. 11. Podsumowanie syntezy chloranowych(VII) kompleksów 5-aminotetrazolu

## 4.3.4. Kompleksy 5-(2,4,6-trinitrofenylo)aminotetrazolu

Zsyntezowano 14 kompleksów zawierających 5-(2,4,6-trinitrofenylo)aminotetrazol jako ligand – 7 analogów azotanowych(V) i 7 analogów chloranowych(VII). Nadmiar stosowanego w syntezie 5-(2,4,6-trinitrofenylo)aminotetrazolu został usunięty poprzez sączenie mieszaniny poreakcyjnej, którą następnie odparowano do sucha na wyparce rotacyjnej w celu wydzielenia produktu.

## 4.3.4.1. Azotanowe(V) kompleksy 5-(2,4,6-trinitrofenylo)aminotetrazolu



W kolbie stożkowej o pojemności 500 cm<sup>3</sup>, umieszczonej w łaźni wodnej, zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne, termometr i wkraplacz, umieszczano 0,02 mol odpowiedniego azotanu(V), po czym dodawano 200 cm<sup>3</sup> wody. Roztwór soli mieszano i ogrzewano do osiągnięcia temperatury 60 °C. Rozpoczynano dodawanie 5-(2,4,6-trinitrofenylo)aminotetrazolu w ilości 13,03/19,55 g (0,044/0,066 mol), przez ok. 30 min. Po dodaniu całości roztwór mieszano jeszcze przez 24 h, po czym odsączano nieprzereagowany 5-(2,4,6-trinitrofenylo)aminotetrazol, a przesącz przenoszono na wyparkę rotacyjną i odparowano do sucha. Otrzymany osad rekrystalizowano z etanolu.

Lp.	Użyty azotan(V)	Masa azotanu(V) [g]	Otrzymany związek	Masa związku [g]	Wydajność reakcji [%]
1.	$Cu(NO_3)_2 \cdot 2,5H_2O$	4,65	$[Cu(5-PAT)_2](NO_3)_2$	6,73	40,8
2.	Hg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O	6,85	[Hg(5-PAT) <sub>2</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	14,04	75,1
3.	$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	5,82	[Co(5-PAT) <sub>3</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	1,91	8,1
4.	Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	5,82	[Ni(5-PAT) <sub>3</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	12,67	53,7
5.	$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	5,95	$[Zn(5-PAT)_3](NO_3)_2$	11,67	49,2
6.	$Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	6,17	[Cd(5-PAT) <sub>3</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	15,20	63,5
7.	$Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	8,00	[Cr(5-PAT) <sub>3</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	7,04	27,3

Tab. 12. Podsumowanie syntezy azotanowych(V) kompleksów 5-pikryloaminotetrazolu

### 4.3.4.2. Chloranowe(VII) kompleksy 5-(2,4,6-trinitrofenylo)aminotetrazolu



W kolbie stożkowej o pojemności 500 cm<sup>3</sup>, umieszczonej w łaźni wodnej, zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne, termometr i wkraplacz, umieszczano roztwór zawierający 0,02 mol odpowiedniego chloranu(VII), po czym dodawano 200 cm<sup>3</sup> wody. Roztwór soli mieszano i ogrzewano do osiągnięcia temperatury 60 °C. Rozpoczynano dodawanie 5-(2,4,6-trinitrofenylo)aminotetrazolu w ilości 13,03/19,55 g (0,044/0,066 mol), przez ok. 30 min. Po dodaniu całości roztwór mieszano jeszcze przez 24 h, po czym odsączano nieprzereagowany 5-(2,4,6-trinitrofenylo)aminotetrazol, a przesącz przenoszono na wyparkę rotacyjną i odparowano do sucha. Otrzymany osad rekrystalizowano z etanolu.

Lp.	Użyty chloran(VII)	Masa chloranu(VII) [g]	Otrzymany związek	Masa związku [g]	Wydajność reakcji [%]
1.	Cu(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	5,25	[Cu(5-PAT) <sub>2</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	10,04	58,7
2.	Hg(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	7,99	[Hg(5-PAT) <sub>2</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	13,25	66,8
3.	$Co(ClO_4)_2$	5,16	[Co(5-PAT) <sub>3</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	8,44	36.8
4.	Ni(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	5,15	[Ni(5-PAT) <sub>3</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	7,24	31,6
5.	$Zn(ClO_4)_2$	4,42	$[Zn(5-PAT)_3](ClO_4)_2$	15,51	67,3
6.	$Cd(ClO_4)_2$	6,23	[Cd(5-PAT) <sub>3</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	5,98	24,9
7.	$Cr(ClO_4)_3$	7,01	[Cr(5-PAT) <sub>3</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	13,88	56,0

Tab. 13. Podsumowanie syntezy chloranowych(VII) kompleksów 5-pikryloaminotetrazolu

Synteza finalnych kompleksów wymagała otrzymania produktów pośrednich, takich jak chlorany(VII) badanych metali oraz 5-pikryloaminotetrazolu. Synteza chloranów(VII) miedzi, rtęci, kobaltu, niklu, kadmu, cynku i chromu realizowana była z użyciem odpowiednich azotanów(V), ich strącenie w postać wodorotlenku lub węglanu i roztworzenie ilościowe roztworem kwasu chlorowego(VII) o stężeniu 70 %. Uzyskane roztwory chloranów(VII) były bezpośrednio stosowane w syntezie, bez wydzielania soli z roztworu. Uzyskiwano praktycznie ilościowe wydajności otrzymywanych chloranów(VII). 5-Pikryloaminotetrazol syntezowany był z 5-aminotetrazolu i chlorku pikrylu w etanolu wg przepisu literaturowego z wydajnością 70 %.

Spośród zaplanowanych do syntezy 56 związków otrzymano 52 finalne kompleksy. Nie udało się otrzymać kompleksów miedzi oraz rtęci z hydrazyną zarówno w analogach azotanowych(V) jak i chloranowych(VII). Wysoki potencjał redukujący hydrazyny uniemożliwił uzyskanie tych kompleksów. Syntezę analogów azotanowych(V) zawierających hydrazynę i 1,2-etylenodiamine i chloranowych(VII) jako ligand przeprowadzono w roztworach wodnych, a nadmiar ligandu po syntezie był odparowywany na wyparce rotacyjnej podczas zatężania mieszaniny poreakcyjnej. Najwyższą wydajność reakcji z tej grupy związków uzyskano dla chloranu(VII) tris(hydrazyna)cynku (96,1 %) wśród kompleksów hydrazynowych i dla chloranu(VII) tris(1,2-etylenodiamina)cynku (97,8 %) wśród kompleksów 1,2-etylenodiaminowych. Najniższe kolejno: dla chloranu(VII) tris(1,2-etylenodiamina)niklu (22,1 %) i azotanu(V) tris(1,2-etylenodiamina)kobaltu(III) (43 %). Najniższe wydajności uzyskano dla związków kobaltu, ze względu na fakt utleniania rdzenia kompleksu w reakcji kompleksowania.

Synteze analogów azotanowych(V) i chloranowych(VII) zawierających 5-aminotetrazol i 5-pikryloaminotetrazol jako ligand przeprowadzono w roztworach wodnych lub wodno-alkoholowych (próby w małej skali), nadmiar ligandu po syntezie był odsączany, a mieszaninę poreakcyjną zatężano na wyparce rotacyjnej. Najwyższą wydajność reakcji z tej grupy związków uzyskano dla chloranu(VII) bis(5-aminotetrazol)rtęci(II) (86,2 %) wśród kompleksów 5-aminotetrazolanowych i chloranu(VII) bis(5-pikryloaminotetrazol)rtęci(II) (75,1 %) wśród kompleksów 5-pikryloaminotetrazolanowych. Najniższe wydajności uzyskano dla azotanów(V) i chloranów(VII) kadmu i cynku z 5-aminotetrazolem wynoszące od 4,1 % do 5,1 %. Ze względu na bardzo wysoką higroskopijność nie udało się wydzielić z mieszanin poreakcyjnych kompleksów chromu z 5-aminotetrazolem. Wśród kompleksów 5-pikryloaminotetrazolowych dla najniższą wydajność uzyskano azotanu(V)tris(5-pikryloaminotetrazol)kobaltu(III) wynoszącą 8,1 %. Podobnie jak w przypadku poprzednich grup kompleksów, najniższą, średnią wydajność uzyskano dla kompleksów kobaltu.

## 4.4. Badanie struktury otrzymanych związków

W celu potwierdzenia budowy otrzymanych kompleksów przeprowadzono analizę strukturalną. Analiza elementarna wykazała zawartość: węgla, azotu i wodoru w związku. Analiza fluorescencyjnej spektroskopii rentgenowskiej pozwoliła na potwierdzenie zawartości metalu w próbce, a spektroskopia w podczerwieni potwierdziła składowe elementy kompleksów.

Analiza elementarna C, H, N została przeprowadzona na analizatorze Perkin Elmer Series II CHNS/O Analyzer 2400, widma IR w ciele stałym (pastylka KBr) wykonano na aparacie BioRad FTIR 175S, w zakresie 640÷4000 cm<sup>-1</sup>, a oznaczenie metali metodą XRF wykonano na przyrządzie EDXRF Spectro Xepos.

## 4.4.1. Kompleksy hydrazyny

### 4.4.1.1. Azotanowe(V) kompleksy hydrazyny

In	Związek		А	Analiza XRF [%]					
Lp.		Obliczono			C	)znaczo	М	М	
		С	Н	Ν	С	Н	Ν	IVL <sub>obl</sub> .	IVL <sub>ozn</sub> .
1.	[Co(Hz) <sub>3</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0,00	2,61	31,73	0,00	2,66	31,79	19,07	19,02
2.	[Ni(Hz) <sub>3</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,00	4,34	40,19	0,00	4,26	40,26	21,05	21,01
3.	$[Zn(Hz)_3](NO_3)_2$	0,00	4,24	39,24	0,00	4,20	39,29	22,91	22,87
4.	$[Cd(Hz)_3](NO_3)_2$	0,00	3,64	33,69	0,00	3,72	33,63	33,60	33,68
5.	[Cr(Hz) <sub>3</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0,00	3,62	37,73	0,00	3,73	37,87	15,56	15,68

Tab. 14. Wyniki analizy instrumentalnej i XRF azotanowych(V) kompleksów hydrazyny

Ŧ		Spektroskopia IR (KBr) [cm <sup>-1</sup> ]					
Lp.	Związek	NO <sub>3</sub>	$\mathbf{NH}_2$				
1.	[Co(Hz) <sub>3</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	1381	1624, 3265				
2.	[Ni(Hz) <sub>3</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1385	1628, 3241				
3	$[Zn(Hz)_3](NO_3)_2$	1381	1624, 3261				
4.	[Cd(Hz) <sub>3</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1354	1597, 3265				
5.	[Cr(Hz) <sub>3</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	1362	1620, 3234				

Tab. 15. Wyniki spektrofotometrii IR azotanowych(V) kompleksów hydrazyny

## 4.4.1.2. Chloranowe(VII) kompleksy hydrazyny

0,00

2,71

[Cr(Hz)<sub>3</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>

4.

In	Zwiersk		А	Analiza XRI [%]							
∟р.	Związek	Obliczono			C	)znaczo	М	м			
		С	Н	Ν	С	Н	Ν	IVI <sub>obl</sub> .	IVL <sub>ozn</sub> .		
1.	[Co(Hz) <sub>3</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	0,00	2,67	18,53	0,00	2,49	18,50	13,00	13,15		
2.	$[Zn(Hz)_3](ClO_4)_2$	0,00	3,36	23,32	0,00	3,49	23,39	18,15	18,29		
3.	$[Cd(Hz)_3](ClO_4)_2$	0,00	2,97	20,63	0,00	3,02	20,77	27,59	27,68		

Tab. 16. Wyniki analizy instrumentalnej i XRF chloranowych(VII) kompleksów hydrazyny

Tab. 17. Wyniki spektrofotometrii IR chloranowych(VII) kompleksów hydrazyny

18,82

0,00

2,70

18,78

11,65

11,76

Ŧ	77 • 1	Spektroskopia IR (KBr) [cm <sup>-1</sup> ]					
Lp.	Związek	ClO <sub>4</sub>	$\mathbf{NH}_2$				
1.	[Co(Hz) <sub>3</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	1142	1628, 3241				
2.	$[Zn(Hz)_3](ClO_4)_2$	1084	1609, 3241				
3	$[Cd(Hz)_3](ClO_4)_2$	1084	1605, 3245				
4.	$[Cr(Hz)_3](ClO_4)_3$	1092	1628, 3245				

## 4.4.2. Kompleksy 1,2-etylenodiaminy

## 4.4.2.1. Azotanowe(V) kompleksy 1,2-etylenodiaminy

	Związek		A		Analiza XRF				
I n				[%]					
ւր.		Obliczono			Oznaczono			м	м
		С	Н	Ν	С	Н	Ν	IVLobl.	IVL <sub>ozn</sub> .
1.	$[Cu(En)_2](NO_3)_2$	15,61	5,24	27,31	15,69	5,23	27,44	20,65	20,79
2.	$[Hg(En)_2](NO_3)_2$	10,80	3,63	18,89	10,61	3,69	18,99	45,10	45,16
3.	$[Co(En)_3](NO_3)_3$	16,95	5,69	29,64	16,99	5,61	29,79	13,86	13,68
4.	[Ni(En) <sub>3</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	19,85	6,66	30,87	19,92	6,81	30,96	16,17	16,29
5.	$[Zn(En)_3](NO_3)_2$	19,49	6,54	30,31	19,56	6,56	30,37	17,69	17,82
6.	$[Cd(En)_3](NO_3)_2$	17,29	5,81	26,89	17,22	5,90	26,98	26,98	27,08
7.	[Cr(En) <sub>3</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	17,23	5,78	30,14	17,15	5,88	30,19	12,43	12,49

Tab. 18. Wyniki analizy instrumentalnej i XRF azotanowych(V) kompleksów 1,2-etylenodiaminy

Tab. 19. Wyniki spektrofotometrii IR azotanowych(V) kompleksów 1,2-etylenodiaminy

-	2	Spektroskopia IR (KBr) [cm <sup>-1</sup> ]								
Lp.	Związek	NO <sub>3</sub>	C-C	$\mathrm{NH}_2$	C-N	С-Н				
1.	$[Cu(En)_2](NO_3)_2$	1385	1478	1582, 3334	1088, 1099, 1169, 1331	3269				
2.	$[Hg(En)_2](NO_3)_2$	1354	1439	1593, 3357	1084, 1092, 1165, 1327	3276				
3	[Co(En) <sub>3</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	1370	1462	1582, 3365	1072, 1099, 1184, 1285	3265				
4.	[Ni(En) <sub>3</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1355	1455	1593, 3338	1099, 1105, 1161, 1319	3257				
5.	$[Zn(En)_3](NO_3)_2$	1385	1458	1597, 3334	1092, 1107, 1173, 1327	3249				
6.	$[Cd(En)_3](NO_3)_2$	1381	1455	1593, 3346	1092, 1107, 1184, 1308	3284				
7.	[Cr(En) <sub>3</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	1377	1451	1586, 3379	1061, 1076, 1188, 1316	3284				

## 4.4.2.2. Chloranowe(VII) kompleksy 1,2-etylenodiaminy

			A	Analiza XRF					
In	Zwiezek			[%]					
ւր.	Związek	Obliczono			Oznaczono			М	м
		С	Н	Ν	С	Н	Ν	IVL <sub>obl</sub> .	WL <sub>ozn</sub> .
1.	$[Cu(En)_2](ClO_4)_2$	12,56	4,21	14,64	12,50	4,17	14,60	16,61	16,60
2.	$[Hg(En)_2](ClO_4)_2$	12,61	2,82	14,70	12,51	2,76	14,85	35,09	35,19
3.	$[Co(En)_3](ClO_4)_3$	16,45	5,52	19,18	16,48	5,35	19,02	13,45	13,41
4.	$[Ni(En)_3](ClO_4)_2$	16,46	5,52	19,19	16,40	5,46	19,25	13,40	13,28
5.	$[Zn(En)_3](ClO_4)_2$	16,21	5,44	18,90	16,28	5,36	18,78	14,71	14,86
6.	$[Cd(En)_3](ClO_4)_2$	14,66	4,92	17,09	14,53	4,90	16,98	22,87	22,99
7.	$[Cr(En)_3](ClO_4)_3$	13,58	4,56	15,84	13,62	4,49	15,74	9,80	9,95

Tab. 20. Wyniki analizy instrumentalnej i XRF chloranowych(VII) kompleksów 1,2-etylenodiaminy

Tab. 21. Wyniki spektrofotometrii IR chloranowych(VII) kompleksów 1,2-etylenodiaminy

T		Spektroskopia IR (KBr) [cm <sup>-1</sup> ]								
Lp.	Związek	ClO <sub>4</sub>	C-C	NH <sub>2</sub>	C-N	С-Н				
1.	$[Cu(En)_2](ClO_4)_2$	1060	1470	1593, 3346	1042, 1084, 1119, 1281	3284				
2.	$[Hg(En)_2](ClO_4)_2$	1062	1458	1578, 3323	1040, 1092, 1142, 1281	3288				
3	$[Co(En)_3](ClO_4)_3$	1042	1462	1582, 3361	1092, 1099, 1169, 1323	3296				
4.	$[Ni(En)_3](ClO_4)_2$	1022	1462	1586, 3353	1088, 1111, 1146, 1331	3303				
5.	$[Zn(En)_3](ClO_4)_2$	1088	1466	1586, 3361	1092, 1107, 1192, 1281	3303				
6.	$[Cd(En)_3](ClO_4)_2$	988	1455	1497, 3365	1076, 1099, 1173, 1285	3307				
7.	$[Cr(En)_3](ClO_4)_3$	1080	1455	1543, 3377	1107, 1119, 1181, 1292	3284				

# 4.4.3. Kompleksy 5-aminotetrazolu

## 4.4.3.1. Azotanowe(V) kompleksy 5-aminotetrazolu

<b>T</b>			А	Analiza XRF [%]					
Lp.	Związek	Obliczono			Oznaczono			М	М
		С	Н	Ν	С	Н	Ν	IVL <sub>obl</sub> .	IVL <sub>ozn</sub> .
1.	[Cu(5-AT) <sub>2</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	6,72	1,69	46,99	6,56	1,66	46,91	17,77	17,88
2.	[Hg(5-AT) <sub>2</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	4,86	1,22	33,97	4,72	1,20	33,85	40,54	40,61
3.	[Co(5-AT) <sub>3</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	7,20	1,81	50,41	7,26	1,76	50,26	11,78	11,80
4.	[Ni(5-AT) <sub>3</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	8,23	2,07	54,38	8,33	2,12	54,26	13,40	13,58
5.	$[Zn(5-AT)_3](NO_3)_2$	8,10	2,04	53,55	8,26	2,08	53,51	14,71	14,90
6.	$[Cd(5-AT)_3](NO_3)_2$	7,33	1,85	48,43	7,40	1,81	48,40	22,87	22,93

Tab. 22. Wyniki analizy instrumentalnej i XRF azotanowych(V) kompleksów 5-aminotetrazolu

Tab. 23. Wyniki spektrofotometrii IR azotanowych(V) kompleksów 5-aminotetrazolu

T	7	Spektroskopia IR (KBr) [cm <sup>-1</sup> ]						
Lp.	Związek	NO <sub>3</sub>	Pierścień tetrazolu	NH <sub>2</sub>				
1.	$[Cu(5-AT)_2](NO_3)_2$	1343	733, 1057, 1177, 1462	3261				
2.	$[Hg(5-AT)_2](NO_3)_2$	1343	729, 1080, 1188, 1462	3261				
3	[Co(5-AT) <sub>3</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	1343	744, 1076, 1173, 1455	3261				
4.	[Ni(5-AT) <sub>3</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1353	737, 1107, 1153, 1482	3257				
5.	$[Zn(5-AT)_3](NO_3)_2$	1343	732, 1076, 1160, 1486	3280				
6.	[Cd(5-AT) <sub>3</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1344	740, 1076, 1186, 1470	3288				

# 4.4.3.2. Chloranowe(VII) kompleksy 5-aminotetrazolu

Ln.	Związek		А	Analiza XRF [%]					
Lp.		Obliczono			Oznaczono			м	M
		С	Н	Ν	С	Н	N	IVL <sub>obl</sub> .	IVL <sub>ozn</sub> .
1.	$[Cu(5-AT)_2](ClO_4)_2$	5,55	1,40	32,38	5,63	1,42	32,49	14,69	14,79
2.	$[Hg(5-AT)_2](ClO_4)_2$	4,22	1,06	24,59	4,11	1,01	24,65	35,21	35,26
3.	[Co(5-AT) <sub>3</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	5,88	1,48	34,30	5,79	1,49	34,45	9,62	9,60
4.	[Ni(5-AT) <sub>3</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	7,49	1,89	43,70	7,56	1,96	43,90	12,21	12,35
5.	$[Zn(5-AT)_3](ClO_4)_2$	6,94	1,75	40,44	6,89	1,75	40,49	12,59	12,67
6.	$[Cd(\overline{5}-AT)_3](ClO_4)_2$	6,36	1,60	37,09	6,26	1,71	37,19	19,84	19,76

Tab. 24. Wyniki analizy instrumentalnej i XRF chloranowych(VII) kompleksów 5-aminotetrazolu

Tab. 25. Wyniki spektrofotometrii IR chloranowych(VII) kompleksów 5-aminotetrazolu

Lp.	Związek	Spektroskopia IR (KBr) [cm <sup>-1</sup> ]				
		ClO <sub>4</sub>	Pierścień tetrazolu	$NH_2$		
1.	$[Cu(5-AT)_2](ClO_4)_2$	1346	736, 1068, 1182, 1462	3260		
2.	$[Hg(5-AT)_2](ClO_4)_2$	1348	748, 1092, 1190, 1456	3294		
3	[Co(5-AT) <sub>3</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	1344	726, 1072, 1170, 1458	3276		
4.	[Ni(5-AT) <sub>3</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	1346	764, 1088, 1188, 1466	3276		
5.	$[Zn(5-AT)_3](ClO_4)_2$	1351	728, 1070, 1176, 1480	3272		
6.	$[Cd(5-AT)_3](ClO_4)_2$	1342	721, 1088, 1184, 1472	3280		

## 4.4.4. Kompleksy 5-(2,4,6-trinitrofenylo)aminotetrazolu

## 4.4.4.1. Azotanowe(V) kompleksy 5-(2,4,6-trinitrofenylo)aminotetrazolu

Lp.	Związek	Analiza elementarna				Analiza XRF			
		[%]					[%]		
		Obliczono		Oznaczono		М	М		
		С	Н	Ν	С	Н	Ν	IVI <sub>obl</sub> .	IVL <sub>ozn</sub> .
1.	[Cu(5-PAT) <sub>2</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	21,56	1,03	32,33	21,50	0,99	32,16	8,15	8,01
2.	[Hg(5-PAT) <sub>2</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	18,34	0,88	27,50	18,26	0,86	27,59	21,88	21,90
3.	[Co(5-PAT) <sub>3</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	22,25	1,07	33,37	22,21	1,11	33,42	5,20	5,30
4.	[Ni(5-PAT) <sub>3</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	23,55	1,13	34,00	23,48	1,11	33,89	5,48	5,51
5.	$[Zn(5-PAT)_3](NO_3)_2$	23,40	1,12	33,79	23,29	1,13	33,72	6,07	6,01
6.	[Cd(5-PAT) <sub>3</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	22,42	1,08	32,37	22,38	1,10	32,46	9,99	9,90
7.	[Cr(5-PAT) <sub>3</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	22,39	1,07	33,57	22,30	1,01	33,63	4,62	4,71

Tab. 26. Wyniki analizy instrumentalnej i XRF azotanowych(V) kompleksów 5-pikryloaminotetrazolu

Tab. 27. Wyniki spektrofotometrii IR azotanowych(V) kompleksów 5-pikryloaminotetrazolu

Lp.	Związek	Spektroskopia IR (KBr) [cm <sup>-1</sup> ]						
		NO <sub>3</sub>	Pierścień tetrazolu	>N-H	C=C <sub>Ar</sub>	NO <sub>2</sub>		
1.	[Cu(5-PAT) <sub>2</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1350	735, 1088, 1175, 1462	3272	1462,	1333,		
					1597	1542		
2.	[Hg(5-PAT) <sub>2</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1352	731, 1074, 1167, 1461	3260	1472,	1315,		
					1592	1550		
3	[Co(5-PAT) <sub>3</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	1344	726, 1082, 1191, 1458	3265	1475,	1320,		
					1594	1545		
4	[Ni(5-PAT) <sub>3</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1344	734, 1084, 1184, 1454	3264	1471,	1327,		
4.					1590	1535		
5.	[Zn(5-PAT) <sub>3</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1348	732, 1070, 1190, 1452	3257	1470,	1328,		
					1591	1542		
6.	[Cd(5-PAT) <sub>3</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1344	738, 1086, 1171, 1466	3286	1473,	1326,		
					1593	1545		
7.	[Cr(5-PAT) <sub>3</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	1344	730, 1063, 1162, 1454	3270	1471,	1319,		
					1591	1536		
# 4.4.4.2. Chloranowe(VII) kompleksy 5-(2,4,6-trinitrofenylo)aminotetrazolu

		Analiza elementarna							Analiza XRF	
In	Związek			[%]						
ւր.		Obliczono			Oznaczono			Л	N	
		С	Н	Ν	С	Н	Ν	IVL <sub>obl</sub> .	IVI <sub>ozn.</sub>	
1.	$[Cu(5-PAT)_2](ClO_4)_2$	19,67	0,94	26,22	19,57	0,86	26,14	7,43	7,30	
2.	$[Hg(5-PAT)_2](ClO_4)_2$	16,95	0,81	22,60	16,81	0,80	22,42	20,22	20,11	
3.	[Co(5-PAT) <sub>3</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	20,25	0,97	26,98	20,12	0,90	26,91	4,73	4,81	
4.	[Ni(5-PAT) <sub>3</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	22,01	1,06	29,33	21,90	1,00	29,19	5,12	5,03	
5.	$[Zn(5-PAT)_3](ClO_4)_2$	21,88	1,05	29,16	21,96	1,04	29,22	5,67	5,73	
6.	$[Cd(5-PAT)_3](ClO_4)_2$	21,02	1,01	28,02	21,13	1,06	28,00	9,37	9,31	
7.	[Cr(5-PAT) <sub>3</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	20,36	0,98	27,14	20,42	1,01	27,16	4,20	4,26	

Tab. 28. Wyniki analizy instrumentalnej i XRF chloranowych(VII) kompleksów 5-pikryloaminotetrazolu

Tab. 29. Wyniki spektrofotometrii IR chloranowych(VII) kompleksów 5-pikryloaminotetrazolu

T		Spektroskopia IR (KBr) [cm <sup>-1</sup> ]								
Lp.	Związek	ClO <sub>4</sub>	Pierścień tetrazolu	>N-H	C=C <sub>Ar</sub>	NO <sub>2</sub>				
1	$[Cu(5-PAT)_{2}](ClO_{4})_{2}$	1344	729 1070 1196 1456	3289	1472,	1320,				
1.		1344	729, 1070, 1190, 1490	5207	1592	1539				
2	$[H_{\alpha}(5 \text{ PAT})_{\alpha}](C(\Omega_{\alpha})_{\alpha})$	1354	738 1070 1175 1461	3763	1471,	1328,				
۷.	2. $[Hg(3-PAT)_2](CIO_4)_2$	1554	756, 1079, 1175, 1401	5205	1593	1543				
2	$[C_{\alpha}(5, \mathbf{D}\mathbf{A}\mathbf{T})](C \mathbf{O})$	$PAT_{3}$ (ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> 1346 729, 1072, 1190, 1458 32	2261	1470,	1329,					
3	$5 [CO(3-PAT)_3](CIO_4)_3$		729, 1072, 1190, 1490	5201	1592	1544				
4	[N](5 DAT) 1(C[O])	1250	725 1072 1169 1462	2250	1469,	1340,				
4.	$[INI(3-PAT)_3](CIO_4)_2$	1550	755, 1072, 1108, 1402	5259	1591	1538				
5	$[7n(5, \text{DAT})]/(ClO_{1})$	1244	721 1070 1192 1460	3281	1476,	1330,				
5.	$[ZII(J-PAT)_3](CIO_4)_2$	1344	/31, 10/0, 1182, 1460		1595	1545				
6	[Cd(5, DAT)](ClO)	1244	720 1076 1196 1450	3272	1471,	1318,				
0.	6. $[Cd(5-PAT)_3](ClO_4)_2$ 13	1344	/30, 10/6, 1186, 1459		1591	1549				
7	$[C_r(5, \mathbf{DAT})](C O)$	1244	726 1076 1160 1459	2076	1471,	1325,				
7.	$[CI(3-FAI)_3](CIO_4)_3$	1344	/20, 10/0, 1100, 1458	3270	1591	1540				

### 4.4.5. 5-(2,4,6-Trinitrofenylo)aminotetrazol

# $C_7H_4N_8O_6 - 5$ -(2,4,6-trinitrofenylo)aminotetrazol

Analiza elementarna:

Obliczono: C 28,39 %, H 1,36 %, N 37,84 %. Oznaczono: C 28,31 %, H 1,41 %, N 37,80 %. IR (cm<sup>-1</sup>, KBr): 731, 1070, 1165, 1460 (pierścień tetrazolu), 3291 (>N-H), 1470, 1593, (C=C<sub>Ar</sub>), 1325, 1537 (NO<sub>2</sub>).

Analiza spektroskopowa w podczerwieni potwierdziła skład jakościowy badanych, nowo otrzymanych związków. Charakterystyczne pasma absorpcji dla grup będących elementami składowymi kompleksów widoczne na widmach zostały wymienione w powyższych tabelach bez szczegółowego opisywania typów drgań, za które odpowiadają. Tego typu opis byłby wielokrotnie powtarzany dla związków z tej samej grupy. Zarówno analiza elementarna jak i spektroskopia XRF potwierdziły zawartość pierwiastków składowych z dopuszczalnym błędem, który standardowo przyjmuje się na poziomie 0,4 %.

### 4.5. Badanie parametrów bezpieczeństwa otrzymanych materiałów wybuchowych

### 4.5.1. Badanie wrażliwości na tarcie

Badanie wrażliwości na tarcie nowych materiałów wybuchowych wyznaczono w oparciu o standard PN-EN 13631-3:2006. Próby prowadzono w celu określenia dwóch granic wrażliwości na tarcie. Górnej granica niewrażliwości (GGN), czyli takiego maksymalnego nacisku, który nie wywołuje reakcji w badanym materiale w sześciu kolejnych próbach oraz dolnej granicy wrażliwości (DGW), czyli minimalnego nacisku wywołującego reakcję w badanym materiale, przynajmniej w jednej z sześciu prób.

Poniższe tabele przedstawiają wartości DGN oraz GGW otrzymanych związków.

Związek	Wrażliwość na tarcie [N]		Związek	Wrażliwość na tarcie [N]	
	GGN	DGW		GGN	DGW
[Co(Hz) <sub>2</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	54	60	[Co(Hz) <sub>3</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	28	36
[Ni(Hz) <sub>3</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	20	24	[Ni(Hz) <sub>3</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	< 1	
$[Zn(Hz)_3](NO_3)_2$	360	> 360	$[Zn(Hz)_3](ClO_4)_2$	180	192
[Cd(Hz) <sub>3</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	192	216	$[Cd(Hz)_3](ClO_4)_2$	1,5	2
[Cr(Hz) <sub>3</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	60	64	$[Cr(Hz)_3](ClO_4)_3$	84	96

Tab. 30. Wartości wrażliwości na tarcie azotanowych(V) i chloranowych(VII) kompleksówzawierających hydrazynę jako ligand

Związek	Wrażliwość na tarcie [N]		Związek	Wrażliwość na tarcie [N]	
	GGN	DGW		GGN	DGW
$[Cu(En)_2](NO_3)_2$	84	96	$[Cu(En)_2](ClO_4)_2$	42	48
$[Hg(En)_2](NO_3)_2$	80	84	$[Hg(En)_2](ClO_4)_2$	72	80
[Co(En) <sub>3</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	154	160	$[Co(En)_3](ClO_4)_3$	154	160
[Ni(En) <sub>3</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	180	192	[Ni(En) <sub>3</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	360	> 360
$[Zn(En)_3](NO_3)_2$	84	96	$[Zn(En)_3](ClO_4)_2$	120	144
[Cd(En) <sub>3</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	108	120	$[Cd(En)_3](ClO_4)_2$	96	112
[Cr(En) <sub>3</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	360	> 360	$[Cr(En)_3](ClO_4)_3$	360	> 360

**Tab. 31.** Wartości wrażliwości na tarcie azotanowych(V) i chloranowych(VII) kompleksówzawierających 1,2-etylenodiaminę jako ligand

 $\label{eq:table_$ 

• • • • • • • •		
-230/10031300/00 = 5-3000000000000000000000000000000000000	1 1 1 1 1 1 1 1	noana
$-2 \alpha v v (\alpha + \alpha + \alpha + \alpha + \gamma + \gamma + \gamma + \gamma + \gamma + \gamma + $		112/1101
	100110	
565		<u> </u>

Związek	Wrażliwość na tarcie [N]		Związek	Wrażliwość na tarcie [N]	
	GGN	DGW		GGN	DGW
[Cu(5-AT) <sub>2</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	80	84	$[Cu(5-AT)_2](ClO_4)_2$	18	20
[Hg(5-AT) <sub>2</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	20	24	$[Hg(5-AT)_2](ClO_4)_2$	144	160
[Co(5-AT) <sub>3</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	80	84	[Co(5-AT) <sub>3</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	28	32
[Ni(5-AT) <sub>3</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	180	194	[Ni(5-AT) <sub>3</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	48	54

Tab. 33. Wartości wrażliwości na tarcie azotanowych(V) i chloranowych(VII) kompleksów

zawierających 5-pikryloaminotetrazol jako ligand

Związek	Wrażliwość na tarcie [N]		Związek	Wrażliwość na tarcie [N]	
	GGN	DGW		GGN	DGW
[Cu(5-PAT) <sub>2</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	28	30	[Cu(5-PAT) <sub>2</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	42	48
[Hg(5-PAT) <sub>2</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	72	80	[Hg(5-PAT) <sub>2</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	24	28
[Co(5-PAT) <sub>3</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	144	160	[Co(5-PAT) <sub>3</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	144	160
[Ni(5-PAT) <sub>3</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	42	48	[Ni(5-PAT) <sub>3</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	108	112
[Zn(5-PAT) <sub>3</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	120	128	[Zn(5-PAT) <sub>3</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	192	216
[Cd(5-PAT) <sub>3</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	120	128	[Cd(5-PAT) <sub>3</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	120	128
[Cr(5-PAT) <sub>3</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	168	180	[Cr(5-PAT) <sub>3</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	108	112

Materiał wybuchowy	Wrażliwość na tarcie [N]						
Materiały wybuchowe inicjujące							
Azydek ołowiu	0,1						
Trinitrorezorcynian ołowiu	1,5						
Piorunian rtęci, szary	3,0						
Piorunian rtęci, biały	5,0						
Tetrazen	8,0						
Chloran(VII) μ-tris(4-amino-1,2,4- triazol)miedzi(II)	10,0						
Materiały wybu	chowe kruszące						
Pentryt	60						
Heksogen	120						
Oktogen	120						
Tetryl	353						
Przemysłowe mate	eriały wybuchowe						
Żelatyna wybuchowa	80						
Gelinit <sup>*</sup> (60 % nitrogliceryny)	120						
Ammongelit <sup>**</sup> (38 % nitroglikolu)	240						

Tab. 34. Wrażliwość na tarcie kilku klasycznych materiałów wybuchowych [24, 66]

\*Gelinit – żelatyna azotanu(V) amonu z nitrogliceryną,

\*\*Ammongelit – żelatyna azotanu(V) amonu z nitroglikolem.

Analizując wyniki oznaczenia wrażliwości na tarcie otrzymanych związków, można stwierdzić, że najniższe wartości mają związki rtęci, bez względu na ligand znajdujący się w cząsteczce. Wyższe, jednak także niskie wartości dotyczą związków miedzi, ich wrażliwość można porównać z klasycznymi materiałami wybuchowymi takimi jak np. pentryt.

Relatywnie najniższą wrażliwość na bodziec tarcia wykazują związki chromu, cynku oraz kadmu, z wyjątkiem [Cd(Hz)<sub>3</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, którego wrażliwość można porównać do typowego MWI. Dostatecznie bezpiecznymi w stosowaniu i obróbce okazują się związki kobaltu i niklu, dla których wartości siły nacisku wywołującej reakcję w materiale sięgają dziesiątek a niejednokrotnie setek newtonów. Wyjątkiem jest [Ni(Hz)<sub>3</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, którego wrażliwość na poziomie 20 N jest potwierdzona doniesieniami literaturowymi [3]. Jego analog chloranowy(VII), wykazywał tak wysoką wrażliwość na tarcie, że po wstępnej syntezie w skali 2 g, zaprzestano prac nad nim, a dokładna wrażliwość na tarcie nie została w niniejszych badaniach określona.

Nie wyznaczono także wrażliwości na tarcie:  $[Cd(5-AT)_3](NO_3)_2$ ,  $[Zn(5-AT)_3](NO_3)_2$ ,  $[Cd(5-AT)_3](ClO_4)_2$ ,  $[Zn(5-AT)_3](ClO_4)_2$  ze względu na niską wydajność reakcji (4÷5 %), co zdecydowało o tym, iż związków tych nie przewidziano do dalszych badań. Podobnie nie przeprowadzono badań  $[Cr(5-AT)_3](NO_3)_3$  oraz  $[Cr(5-AT)_3](ClO_4)_3$ , gdyż nie udało się ich wydzielić po syntezie z roztworu wodnego, ze względu na silną higroskopijność.

Najniższe wrażliwości na tarcie mają kompleksy z 5-pikryloaminotetrazolem  $([Co(5-PAT)_3](NO_3)_3 - 144 \text{ N}; [Cr(5-PAT)_3](NO_3)_3 - 168 \text{ N}; [Zn(5-PAT)_3](ClO_4)_2 - 192 \text{ N})$  oraz 1,2-etylenodiaminą  $([Co(En)_3](NO_3)_3 - 154 \text{ N}; [Ni(En)_3](NO_3)_2 - 180 \text{ N}; [Cr(En)_3](NO_3)_3 - 360 \text{ N})$ . Ich wrażliwość niejednokrotnie jest mniejsza niż takich klasycznych MW jak pentryt (60 N) czy nawet heksogen i oktogen (120 N), a co za tym idzie praca z nimi nie stwarza niebezpieczeństwa niekontrolowanego wybuchu przy przypadkowym zatarciu.

Odnosząc wyniki oznaczeń do znanych kompleksowych MW takich jak BNCP, TCuP (10 N) czy kompleksy karbohydrazydowe (10 N), można stwierdzić, że otrzymane związki wykazują niejednokrotnie wielokrotnie mniejszą wrażliwość na tego typu bodziec, a co za tym idzie generują mniejsze ryzyko pracy z nimi.

Dostępną w literaturze wartość  $F_{50}$ , mówiącą o sile nacisku, dającym 50 % populację reakcji badanego materiału na tarcie, można porównać do średniej z wartości DGW i GGN lecz jest to tylko przybliżenie.

### 4.5.2. Badanie wrażliwości na uderzenie

Badanie otrzymanych związków pod względem wrażliwości na bodziec uderzeniowy wykonano wg standardu PN-EN 13631-4:2006. Próby prowadzono, aż do wyznaczenia dwóch granic wrażliwości na uderzenie. Górnej granica niewrażliwości (GGN), czyli takiej maksymalnej energii uderzenia, która nie wywołuje reakcji w badanym materiale w sześciu kolejnych próbach oraz dolnej granicy wrażliwości (DGW), czyli minimalnej energii uderzenia wywołującej reakcję w badanym materiale, przynajmniej w jednej z sześciu prób.

Poniższe tabele przedstawiają wartości DGN oraz GGW otrzymanych związków.

Związek	Wrażliwość na uderzenie [Nm]		Związek	Wrażliwość na uderzenie [Nm]	
	GGN	DGN		GGN	DGN
[Co(Hz) <sub>2</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>		> 25	[Co(Hz) <sub>3</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>		> 25
[Ni(Hz) <sub>3</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	9	10	[Ni(Hz) <sub>3</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>		
$[Zn(Hz)_3](NO_3)_2$		> 25	$[Zn(Hz)_3](ClO_4)_2$		> 25
$[Cd(Hz)_3](NO_3)_2$		> 25	$[Cd(Hz)_3](ClO_4)_2$	5	6
[Cr(Hz) <sub>3</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>		> 25	[Cr(Hz) <sub>3</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	1	2

Tab. 35. Wartości wrażliwości na uderzenie azotanowych(V) i chloranowych(VII) kompleksówzawierających hydrazynę jako ligand

Tab. 36. Wartości wrażliwości na uderzenie azotanowych(V) i chloranowych(VII) kompleksów

Związek	Wrażliwość na uderzenie [Nm]		Związek	Wrażliwość na uderzenie [Nm]	
	GGN	DGN		GGN	DGN
$[Cu(En)_2](NO_3)_2$		> 25	$[Cu(En)_2](ClO_4)_2$	9	10
$[Hg(En)_2](NO_3)_2$		> 25	$[Hg(En)_2](ClO_4)_2$	7,5	9
[Co(En) <sub>3</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>		> 25	$[Co(En)_3](ClO_4)_3$		> 25
[Ni(En) <sub>3</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>		> 25	$[Ni(En)_3](ClO_4)_2$	12,5	13,5
$[Zn(En)_3](NO_3)_2$		> 25	$[Zn(En)_3](ClO_4)_2$	10	15
$[Cd(En)_3](NO_3)_2$		> 25	$[Cd(En)_3](ClO_4)_2$	10	15
$[Cr(En)_3](NO_3)_3$		> 25	$[Cr(En)_3](ClO_4)_3$		> 25

zawierających 1,2-etylenodiaminę jako ligand

Tab. 37. Wartości wrażliwości na uderzenie azotanowych(V) i chloranowych(VII) kompleksów

zawierających 5-aminotetrazol jako ligand

Związek	Wrażliwość na uderzenie [Nm]		Związek	Wrażliwość na uderzenie [Nm]	
	GGN	DGN		GGN	DGN
[Cu(5-AT) <sub>2</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	4	5	$[Cu(5-AT)_2](ClO_4)_2$	2	3
[Hg(5-AT) <sub>2</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1	2	$[Hg(5-AT)_2](ClO_4)_2$	4	5
[Co(5-AT) <sub>3</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>		> 25	[Co(5-AT) <sub>3</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	2	3
[Ni(5-AT) <sub>3</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>		> 25	[Ni(5-AT) <sub>3</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	6	7

Związek	Wrażliwość na uderzenie [Nm]		Związek	Wrażliwość na uderzenie [Nm]	
	GGN	DGN		GGN	DGN
[Cu(5-PAT) <sub>2</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	3	4	[Cu(5-PAT) <sub>2</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	20	25
[Hg(5-PAT) <sub>2</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	15	20	[Hg(5-PAT) <sub>2</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	25	> 25
[Co(5-PAT) <sub>3</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	3	4	[Co(5-PAT) <sub>3</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	10	15
[Ni(5-PAT) <sub>3</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1	2	[Ni(5-PAT) <sub>3</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	5	7,5
[Zn(5-PAT) <sub>3</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	2	3	[Zn(5-PAT) <sub>3</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	3	4
[Cd(5-PAT) <sub>3</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	5	7,5	[Cd(5-PAT) <sub>3</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	7,5	10
[Cr(5-PAT) <sub>3</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	3	4	[Cr(5-PAT) <sub>3</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	25	> 25

Tab. 38. Wartości wrażliwości na uderzenie azotanowych(V) i chloranowych(VII) kompleksówzawierających 5-pikryloaminotetrazol jako ligand

Tab. 39. Wrażliwość na uderzenie kilku klasycznych materiałów wybuchowych [24, 67]

Materiał wybuchowy	Wrażliwość na uderzenie [Nm]					
Materiały wybuchowe inicjujące						
Azydek ołowiu	7,5					
Trinitrorezorcynian ołowiu	15					
Piorunian rtęci, biały	2					
Tetrazen	2					
Chloran(VII) μ-tris(4-amino- 1,2,4-triazol)miedzi(II)	1					
Materiały wybuchowe kruszące						
Pentryt	3					
Heksogen	7,5					
Oktogen	7,4					
Tetryl	3					
Przemysłowe materiały wybuchowe						
Żelatyna wybuchowa	2					
Gelinit (60 % nitrogliceryny)	1					
Ammongelit (38 % nitroglikolu)	2					

Podobnie jak w przypadku wrażliwości na tarcie nie wyznaczono wrażliwości na uderzenie dla:  $[Ni(Hz)_3](ClO_4)_2$ ,  $[Cd(5-AT)_3](NO_3)_2$ ,  $[Zn(5-AT)_3](NO_3)_2$ ,  $[Cd(5-AT)_3](ClO_4)_2$ ,  $[Cr(5-AT)_3](ClO_4)_2$ ,  $[Cr(5-AT)_3](ClO_4)_3$ .

W zbiorze otrzymanych wyników mniejszą wrażliwością na bodziec uderzeniowy wykazują analogi azotanowe(V). Odwrotny trend obserwuje się w przypadku kompleksów z 5-pikryloaminotetrazolem. Podobnie jak w przypadku wrażliwości otrzymanych związków na tarcie, relatywnie najwyższą wrażliwością cechują się związki rtęci. Tu także wyjątek stanowią kompleksy z 5-PAT.

Niskimi wartościami charakteryzują się związki miedzi, jednakże daleka jest ona od wartości wrażliwości klasycznych MWI, takich jak tetrazen czy piorunian rtęci. Rozpatrując wrażliwości otrzymanych związków w zależności od rodzaju ligandu, najwyższą wrażliwość wykazują kompleksy zawierające w swojej strukturze 5-aminotetrazol, a najniższe 1,2-etylenodiaminę.

Swoją stabilnością w tym teście zaskakują związki skoordynowane hydrazyną, gdyż miały relatywnie najwyższą wrażliwość na tarcie, a ze względu na to, iż większość z nich posiada bilans tlenowy bliski lub równy zeru, powinny wykazywać wysokie wrażliwości na uderzenie. Korelację pomiędzy tarciem i uderzeniem wykazuje chloran(VII) tris(hydrazyna)kadmu, którego wrażliwość na uderzenie wynosząca 2 Nm jest bliska klasycznym MWI, podobnie jak jego wrażliwość na tarcie (1,5 N).

Badane związki w odniesieniu do cytowanych [3, 6, 15], takich jak NHN, BNCP czy TCuP wykazują podobną wrażliwość na uderzenie lub mniejszą od nich, a niejednokrotnie można je porównać do klasycznych, kruszących MW. Ich wrażliwości w odniesieniu do takich MW jak: pentryt (3 Nm), heksogen (7,5 Nm) czy tetryl (3 Nm) [67] pokazują, że praca z nimi nie powinna prowadzić do niekontrolowanego zapłonu czy wybuchu na skutek bodźca uderzeniowego.

Dostępną w literaturze wartość  $h_{50}$ , mówiącą o wysokości spadku młota, dającą 50 % populację reakcji badanego materiału na uderzenie, można porównać do średniej z wartości DGW i GGN, lecz jest to tylko przybliżenie.

#### 4.5.3. Badanie wrażliwości na elektryczność statyczną

Jak wspomniano w punkcie 3.2.1.3. zastosowano metodykę badawczą opracowaną w Instytucie Przemysłu Organicznego (IPO) w Warszawie Oddział w Krupskim Młynie.



**Fot. 2.** Stanowisko badawcze do wyznaczania wrażliwości na elektryczność statyczną. 1. Komora strzałowa, 2. Elektrody, 3. Fotodetektor, 4. Generator iskry, 5. Oscyloskop

Podstawowym elementem aparatu jest generator iskry składający się z zasilacza wysokonapięciowego i baterii kondensatorów. Zasilacz ładuje baterię kondensatorów o znanej pojemności, przy zadanym napięciu, po czym następuje rozładowanie kondensatorów w formie iskry przez badany związek znajdujący się pomiędzy dwiema elektrodami.

W zagłębieniu gniazda elektrody, umieszczano standardową próbkę badanego związku, zakrywano krążkiem folii z centralnym otworem i zabezpieczano nakrętką. Elektrody, górną i dolną zbliżano do siebie, po czym uruchomiano generator iskry. Po naładowaniu kondensatorów do wymaganego napięcia, wyzwalano iskrę. Jeżeli została zaobserwowana reakcja w materiale, tj. nastąpił trzask, błysk, uległ spaleniu lub zwęgleniu, energię iskry obniżano i powtarzano badanie z nową próbką. Próbka obserwowana była także przez fotodetektor, który w momencie wygenerowania płomienia przez nią przekazywał impuls do oscyloskopu.

Próby prowadzono, aż do wyznaczenia dwóch granic wrażliwości na iskrę elektrostatyczną. Górnej granica niewrażliwości (GGN), czyli takiej maksymalnej energii iskry, która nie wywołuje reakcji w badanym materiale w sześciu kolejnych próbach, oraz

dolnej granicy wrażliwości (DGW), czyli minimalnej energii iskry wywołującej reakcję w badanym materiale, przynajmniej w jednej z sześciu prób.

Poniższa tabela przedstawia typowy zapis badania. Symbol (+) oznacza, że w badanym materiale zaszła reakcja, symbol (-) oznacza, że reakcja nie zaszła.

Pojemność [µF]	Napięcie [kV]	Energia [J]		Kolejne pomiary															
0,250	6,000	4,500	+		+														
0,250	5,657	4,000		-		+		+											
0,250	5,292	3,500					-		+										
0,250	4,899	3,000								+									
0,250	4,472	2,500									-	-	+						
0,125	6,000	2,250												_	-	-	-	-	-

Tab. 40. Przebieg badania wrażliwości na elektryczność statyczną dla [Ni(En)<sub>3</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

Poniższe tabele przedstawiają oznaczone granice GGN i DGW wrażliwości na elektryczność statyczną.

 Tab. 41. Wartości wrażliwości na elektryczność statyczną azotanowych(V) i chloranowych(VII)

 kompleksów zawierających hydrazynę jako ligand

Zwiezel	Energia i	skry [J]	Zwiezek	Energia iskry [J]		
Związek	GGN	DGW	Związek	GGN	DGW	
[Co(Hz) <sub>2</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	2,000	2,250	[Co(Hz) <sub>3</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	0,720	0,840	
[Ni(Hz) <sub>3</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,023	0,027	[Ni(Hz) <sub>3</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>			
$[Zn(Hz)_3](NO_3)_2$	0,600	0,720	$[Zn(Hz)_3](ClO_4)_2$	7,500	9,000	
$[Cd(Hz)_3](NO_3)_2$	0,070	0,080	$[Cd(Hz)_3](ClO_4)_2$	0,007	0,010	
[Cr(Hz) <sub>3</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	1,000	1,167	[Cr(Hz) <sub>3</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	1,500	1,750	

Zwiezely	Energia i	skry [J]	Zwiezek	Energia i	iskry [J]	
Związek	GGN	DGW	Związek	GGN	DGW	
$[Cu(En)_2](NO_3)_2$	0,840	0,900	$[Cu(En)_2](ClO_4)_2$	0,720	0,845	
$[Hg(En)_2](NO_3)_2$	0,280	0,320	$[Hg(En)_2](ClO_4)_2$	0,300	0,400	
$[Co(En)_3](NO_3)_3$	1,000	1,167	$[Co(En)_3](ClO_4)_3$	1,620	1,805	
[Ni(En) <sub>3</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	2,250	2,500	$[Ni(En)_3](ClO_4)_2$	1,280	1,300	
$[Zn(En)_3](NO_3)_2$	1,167	1,333	$[Zn(En)_3](ClO_4)_2$	0,480	0,600	
$[Cd(En)_3](NO_3)_2$	0,833	1,000	$[Cd(En)_3](ClO_4)_2$	0,720	0,840	
[Cr(En) <sub>3</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0,667	0,833	$[Cr(En)_3](ClO_4)_3$	0,600	0,720	

 Tab. 42. Wartości wrażliwości na elektryczność statyczną azotanowych(V) i chloranowych(VII)

 kompleksów zawierających 1,2-etylenodiaminę jako ligand

Tab. 43. Wartości wrażliwości na elektryczność statyczną azotanowych(V) i chloranowych(VII)kompleksów zawierających 5-aminotetrazol jako ligand

Zwiezek	Energia i	skry [J]	Zwiezek	Energia iskry [J]		
Związek	GGN	DGW	Związek	GGN	DGW	
$[Cu(5-AT)_2](NO_3)_2$	0,300	0,360	$[Cu(5-AT)_2](ClO_4)_2$			
$[Hg(5-AT)_2](NO_3)_2$	0,100	0,120	$[Hg(5-AT)_2](ClO_4)_2$	0,160	0,240	
[Co(5-AT) <sub>3</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	1,167	1,333	[Co(5-AT) <sub>3</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	0,667	0,833	
[Ni(5-AT) <sub>3</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1,167	1,250	[Ni(5-AT) <sub>3</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	0,840	0,960	

 Tab. 44. Wartości wrażliwości na elektryczność statyczną azotanowych(V) i chloranowych(VII)

 kompleksów zawierających 5-pikryloaminotetrazol jako ligand

Zwiezek	iezek		Energia iskry [J]		
Związek	GGN	DGW	Związek	GGN	DGW
[Cu(5-PAT) <sub>2</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,180	0,200	[Cu(5-PAT) <sub>2</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	0,060	0,070
[Hg(5-PAT) <sub>2</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,030	0,035	[Hg(5-PAT) <sub>2</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>		
[Co(5-PAT) <sub>3</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0,100	0,120	[Co(5-PAT) <sub>3</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	0,070	0,080
[Ni(5-PAT) <sub>3</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,140	0,160	[Ni(5-PAT) <sub>3</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	0,080	0,090
[Zn(5-PAT) <sub>3</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,080	0,100	[Zn(5-PAT) <sub>3</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	0,120	0,140
[Cd(5-PAT) <sub>3</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,090	0,100	[Cd(5-PAT) <sub>3</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	0,120	0,140
[Cr(5-PAT) <sub>3</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0,100	0,120	[Cr(5-PAT) <sub>3</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	0,140	0,160

Materiał wybuchowy	Energia pobudzenie od iskry elektrycznej
Azydek ołowiu	0,037÷0,113 μJ
Trinitrorezorcynian ołowiu	0,40÷0,72 μJ
Tetrazen	2,0÷7,6 mJ
Pentryt	300÷436 mJ
Chloran(VII) μ-tris(4-amino-1,2,4- triazol)miedzi(II)	120÷198 mJ

Tab. 45. Wrażliwość na iskrę elektrostatyczną wybranych materiałów wybuchowych [24]

Na podstawie powyższych wyników można ocenić, że większość badanych związków nie wykazuje wysokiej wrażliwości na iskrę elektrostatyczną. Największą wrażliwość na tego typu bodziec mają:  $[Cd(Hz)_3](ClO_4)_2 - 0,007 J i [Ni(Hz)_3](NO_3)_2 - 0,023 J$ , biorąc jednak pod uwagę ich potwierdzony charakter jako materiałów inicjujących, fakt ten jest dość oczywisty.

Najmniej wrażliwymi okazały się być: [Ni(En)<sub>3</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> – 2,25 J oraz Zn(Hz)<sub>3</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> – 7,5 J. Średnie wartości wrażliwości na iskrę elektrostatyczną wskazują, że najbardziej wrażliwymi są związki rtęci i kadmu, a najmniej cynku i chromu.

Przeciętna wrażliwość analogów azotanowych(V) (średnio 0,624 J) jest wyższa od ich chloranowych(VII) odpowiedników (średnio 0,911 J) i jest odwrotna w odniesieniu do wrażliwości na tarcie i uderzenie, gdzie związki chloranowe(VII) były wrażliwsze na bodźce mechaniczne.

W odniesieniu do klasycznych materiałów wybuchowych inicjujących, większość z badanych kompleksów jest mniej wrażliwa na elektryczność statyczną, a wartości energii pobudzającej można przyrównać dla wartości odpowiadającej pentrytowi (300÷436 mJ) [24].

Nawet flegmatyzowane poliwinylopirolidonem (PVP) materiały inicjujące, takie jak azydek ołowiu czy piorunian rtęci wykazują kilkukrotnie większe wrażliwości na elektryczność statyczną niż badane związki [38].

# 4.6. Badanie parametrów wybuchowych otrzymanych związków

### 4.6.1. Badanie zdolności do przemiany detonacyjnej

Badanie to określa charakter przemiany wybuchowej zsyntezowanych związków oraz klasyfikuje je do testów zdolności do wykonania pracy metodą wybuchu podwodnego. Prace przeprowadzono według zmodyfikowanej metody przebicia płytki ołowianej.

W aluminiowej lub miedzianej łusce spłonkowej o średnicy wewnętrznej ok. 6,4 mm i grubości ścianki 0,3 mm zaprasowano pod ciśnieniem 0,8 MPa, 1 g badanego związku, a następnie zadozowano 200 mg azydku ołowiu i zaprasowano pod tym samym ciśnieniem wraz z czapeczką.

Tak przygotowany zestaw spłonkowy uzbrajano w elektryczny zespół zapalczy i umieszczano w komorze strzałowej na płytce ołowianej i dociskano śrubą. Testowy zapalnik podłączano do linii strzałowej i detonowano. Przebicie płytki ołowianej informowało o przemianie detonacyjnej badanego związku, brak przebicia oznaczał, że przemiana wybuchowa nie miała charakteru detonacji.

Obserwacja stanu łuski po badaniu pozwalała określić, czy badany związek detonował, deflagrował lub całkowicie nie reagował na impuls wygenerowany przez azydek ołowiu.



Fot. 3. Układ do badania zdolności do detonacji

Związek	Typ przemiany	Związek	Typ przemiany
[Co(Hz) <sub>2</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	Detonacja	[Co(Hz) <sub>3</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	Deflagracja
[Ni(Hz) <sub>3</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Detonacja	[Ni(Hz) <sub>3</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	Nie badano – zbyt wrażliwy
$[Zn(Hz)_3](NO_3)_2$	Detonacja	$[Zn(Hz)_3](ClO_4)_2$	Deflagracja
[Cd(Hz) <sub>3</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Detonacja	$[Cd(Hz)_3](ClO_4)_2$	Detonacja
[Cr(Hz) <sub>3</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	Deflagracja	[Cr(Hz) <sub>3</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	Detonacja

Tab. 46. Zdolność do przemiany detonacyjnej azotanowych(V) i chloranowych(VII)kompleksów zawierających hydrazynę jako ligand

Tab. 47. Zdolność do przemiany detonacyjnej azotanowych(V) i chloranowych(VII)

1 1 1		1 2 students diamin	a isles liseand
Kompleksow	zawieralacych	i z-ervienodiamir	е тако прапа
Romprenson	Lanitorajacijon	1,2 oryionounumi	ly juno inguna

Związek	Typ przemiany	Związek	Typ przemiany
$[Cu(En)_2](NO_3)_2$	Deflagracja	$[Cu(En)_2](ClO_4)_2$	Detonacja
$[Hg(En)_2](NO_3)_2$	Deflagracja	$[Hg(En)_2](ClO_4)_2$	Detonacja
[Co(En) <sub>3</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	Deflagracja	$[Co(En)_3](ClO_4)_3$	Detonacja
[Ni(En) <sub>3</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Deflagracja	$[Ni(En)_3](ClO_4)_2$	Detonacja
$[Zn(En)_3](NO_3)_2$	Deflagracja	$[Zn(En)_3](ClO_4)_2$	Deflagracja
$[Cd(En)_3](NO_3)_2$	Deflagracja	$[Cd(En)_3](ClO_4)_2$	Deflagracja
[Cr(En) <sub>3</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	Deflagracja	$[Cr(En)_3](ClO_4)_3$	Deflagracja

Tab. 48. Zdolność do przemiany detonacyjnej azotanowych(V) i chloranowych(VII)

kompleksów zawierających 5-aminotetrazol jako ligand

Związek	Typ przemiany	Związek	Typ przemiany
$[Cu(5-AT)_2](NO_3)_2$	Detonacja	$[Cu(5-AT)_2](ClO_4)_2$	Detonacja
$[Hg(5-AT)_2](NO_3)_2$	Deflagracja	$[Hg(5-AT)_2](ClO_4)_2$	Deflagracja
[Co(5-AT) <sub>3</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	Deflagracja	[Co(5-AT) <sub>3</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	Detonacja
[Ni(5-AT) <sub>3</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Deflagracja	[Ni(5-AT) <sub>3</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	Detonacja

Związek	Typ przemiany	Związek	Typ przemiany
[Cu(5-PAT) <sub>2</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Detonacja	[Cu(5-PAT) <sub>2</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	Detonacja
[Hg(5-PAT) <sub>2</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Detonacja	[Hg(5-PAT) <sub>2</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	Detonacja
[Co(5-PAT) <sub>3</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	Detonacja	[Co(5-PAT) <sub>3</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	Detonacja
[Ni(5-PAT) <sub>3</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Detonacja	[Ni(5-PAT) <sub>3</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	Detonacja
[Zn(5-PAT) <sub>3</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Deflagracja	$[Zn(5-PAT)_3](ClO_4)_2$	Detonacja
[Cd(5-PAT) <sub>3</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Deflagracja	[Cd(5-PAT) <sub>3</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	Detonacja
[Cr(5-PAT) <sub>3</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	Deflagracja	[Cr(5-PAT) <sub>3</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	Deflagracja

Tab. 49. Zdolność do przemiany detonacyjnej azotanowych(V) i chloranowych(VII)kompleksów zawierających 5-pikryloaminotetrazol jako ligand

Spośród badanych związków 24 (oznaczone kursywą) uległo przemianie detonacyjnej. Pozostałe związki, ulegały deflagracji, co skutkowało rozerwaniem lub całkowitą fragmentacją łuski spłonkowej. Brak przemiany detonacyjnej w tych materiałach można wytłumaczyć małą średnicą testowych zapalników (6,4 mm), która nie zapewniała możliwości rozwinięcia się detonacji i wnioskiem wiążącym jest to, że zapewne nie przekroczono średnicy krytycznej badanych MW. Mają one strukturę uprawdopodabniającą możliwość wewnętrznego spalania w przemianie wybuchowej.

# 4.6.2. Badanie zdolności do inicjowania detonacji

Badanie zdolności inicjalnej, miało na celu stwierdzenie, który z otrzymanych związków ma charakter materiału wybuchowego inicjującego, tj. zdolności do detonacji od bodźca prostego i pobudzenia MWK. Do testu zastosowano modyfikację metody przebicia płytki ołowianej.

W aluminiowej lub miedzianej łusce spłonkowej o średnicy wewnętrznej ok. 6,4 mm i grubości ścianki 0,3 mm zaprasowano pod ciśnieniem 0,8 MPa, 1 g krystalicznego pentrytu, a następnie zadozowano 200 mg badanego związku i zaprasowano pod tym samym ciśnieniem wraz z czapeczką.

Tak przygotowany zestaw spłonkowy uzbrajano w elektryczny zespół zapalczy, lont prochowy lub rurkę detonującą i umieszczano w komorze strzałowej na płytce ołowianej i dociskano śrubą. Testowy zapalnik podłączano do linii strzałowej, zapalarki iskrowej lub podpalano lont i detonowano. Przebicie płytki ołowianej informowało o przemianie detonacyjnej pentrytu; brak przebicia, oznaczał, że przemiana wybuchowa nie miała charakteru detonacji.



Fot. 4. Układ do badania zdolności inicjalnej. Na zdjęciu testowy zapalnik inicjowany lontem prochowym

Tab. 50. Rodzaj przemiany generowanej w prasowanym pentrycie przez azotanowe(VII)
kompleksy zawierające hydrazynę jako ligand

Zwiezely	Typ inicjowania/Rodzaj przemiany					
Związek	Główka zapalcza	Rurka detonująca	Lont prochowy			
[Co(Hz) <sub>2</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	Deflagracja	Deflagracja	Deflagracja			
[Ni(Hz) <sub>3</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Detonacja	Detonacja	Detonacja			
$[Zn(Hz)_3](NO_3)_2$	Deflagracja	Deflagracja	Deflagracja			
[Cd(Hz) <sub>3</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Deflagracja	Deflagracja	Deflagracja			
[Cr(Hz) <sub>3</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	Deflagracja	Deflagracja	Deflagracja			
[Co(Hz) <sub>3</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	Deflagracja	Deflagracja	Deflagracja			
[Ni(Hz) <sub>3</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	Nie zbadano	ze względu na wysoka	į wrażliwość			
$[Zn(Hz)_3](ClO_4)_2$	Deflagracja	Deflagracja	Deflagracja			
$[Cd(Hz)_3](ClO_4)_2$	Detonacja	Detonacja	Detonacja			
$[Cr(Hz)_3](ClO_4)_3$	Deflagracja	Deflagracja	Deflagracja			

Zwiegoly	Typ inicjowania/Rodzaj przemiany				
Związek	Główka zapalcza	Rurka detonująca	Lont prochowy		
[Cu(5-AT) <sub>2</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Deflagracja	Deflagracja	Deflagracja		
[Hg(5-AT) <sub>2</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Deflagracja	Deflagracja	Deflagracja		
[Co(5-AT) <sub>3</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	Deflagracja	Deflagracja	Deflagracja		
[Ni(5-AT) <sub>3</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Deflagracja	Deflagracja	Deflagracja		
$[Cu(5-AT)_2](ClO_4)_2$	Detonacja	Detonacja	Detonacja		
[Hg(5-AT) <sub>2</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	Deflagracja	Deflagracja	Deflagracja		
[Co(5-AT) <sub>3</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	Deflagracja	Detonacja	Deflagracja		
[Ni(5-AT) <sub>3</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	Detonacja	Deflagracja	Detonacja		

 Tab. 51. Rodzaj przemiany generowanej w prasowanym pentrycie przez azotanowe(V) i chloranowe(VII)

 kompleksy zawierające 5-aminotetrazol jako ligand

Azotanowe(V) i chloranowe(VII) kompleksy zawierające 1,2-etylenodiaminę jako ligand powodowały w warunkach badania deflagrację pentrytu lub jego rozrzucenie, niezależnie od sposobu inicjowania – główka zapalcza, lont prochowy, rurka detonująca.

Podobnie jak kompleksy 1,2-etylenodiaminy, azotanowe(V) i chloranowe(VII) kompleksy zawierające 5-pikryloaminotetrazol jako ligand powodowały w warunkach badania deflagrację pentrytu lub jego rozrzucenie, niezależnie od sposobu inicjowania.

Spośród badanych związków pięć uległo przemianie detonacyjnej zdolnej do pobudzenia prasowanego pentrytu. Wśród kompleksów hydrazynowych zarówno [Cd(Hz)<sub>3</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> jak i [Ni(Hz)<sub>3</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> mają zdolności inicjujące, które w przypadku tego ostatniego były już wcześniej udowodnione i opisane, zatem może on stanowić związek porównawczy.

Innym związkiem wykazującym zdolności inicjujące jest [Cu(5-AT)<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. Możliwość jego wykorzystania jako materiału wybuchowego inicjującego utrudnia silna higroskopijność. Związek ten po kilku minutach na powietrzu rozpływa się w wilgoci pochłoniętej z powietrza.

[Ni(5-AT)<sub>3</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> wykazuje zdolność do inicjowania, lecz obserwacja otworu w płytce ołowianej wykazuje, że przemiana detonacyjna pentrytu była niecałkowita, gdyż przebicie płytki było słabe (średnica otworu wynosiła 4 mm), a sama płytka była okopcona, co wskazuje na częściowe spalanie PETN, a nie jego pełną detonację.



Fot. 5. Płytka ołowiana po próbie badania zdolności inicjalnej [Ni(5-AT)<sub>3</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>

[Co(5-AT)<sub>3</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> wykazywał zdolność inicjowania PETN tylko przy pobudzeniu rurką detonującą. Powoduje to zapewne wrażliwość na uderzenie (10÷15 J). Zatem impuls uderzeniowy z rurki detonującej posiadał dostateczną energię do pobudzenia detonacji w tym związku, a główka zapalcza i lont prochowy nie. Dodatkowym aspektem mniejszej wrażliwości płomień główki zapalczej lontu prochowego fakt, na i jest że [Co(5-AT)<sub>3</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>jest dość silnie higroskopijny i po kilku minutach na powietrzu rozpływa się.

Najlepsze zatem właściwości inicjalne wykazują  $[Cd(Hz)_3](ClO_4)_2$  oraz  $[Ni(Hz)_3](NO_3)_2$ . Już ich 100 mg naważki zaprasowane na pentrycie wywoływały jego pełną detonację, bez względu na typ pobudzenia. Biorąc pod uwagę, że NHN jest związkiem porównawczym, najlepszym inicjatorem detonacji spośród badanych związków jest  $[Cd(Hz)_3](ClO_4)_2$ .

#### 4.6.3. Badanie wrażliwości na promieniowanie laserowe

Badanie wrażliwości na promieniowanie laserowe wykonano w komorze strzałowej poprzez oświetlanie badanego związku światłem lasera generowanym z głowicy laserowej. Do badania zastosowano dwa typy lasera. O dedykowanej długości fali 1064 nm i regulowanej mocy w zakresie 10 mW÷2000 mW oraz laser o długości fali 680 nm i stałej wiązce o mocy 300 mW.

Próbkę badanego związku o masie 40 mg prasowano w matrycy pod ciśnieniem 0,8 MPa. Tak przygotowaną pastylkę umieszczano w komorze strzałowej w gnieździe próbki i kierowano na nią wiązkę lasera o mocy 2000 mW i długości 1064 nm. Próbkę obserwowano za pomocą fotodetektora sprzężonego z oscyloskopem, którego zadaniem było zarejestrowanie pojawienia się płomienia, gdy próbka reagowała. W przypadku braku reakcji,

próbę naświetlano przez 60 s trzykrotnie. Jeśli reakcja nie zaszła uznawano, że badany związek nie jest wrażliwy na promieniowanie danego typu. W przypadku, gdy reakcja zaszła, badanie powtarzano z nową próbką i obniżano moc lasera, za każdym razem rejestrując czas indukcji reakcji w próbce. Próby kontynuowano aż do zaniku reakcji na daną wiązkę lasera.

Ze względu na konstrukcję głowicy laserowej 680 nm i mocy 300 mW, próby prowadzono do zaobserwowania reakcji w materiale w czasie naświetlania do 15 s. Czas ten był wymuszony brakiem układu chłodzenia diody półprzewodnikowej. Badanie prowadzone były przy stałej wielkości plamki światła, dzięki czemu można było wyznaczyć gęstość promieniowania.



Fot. 6. Komora strzałowa do badania wrażliwości na promieniowanie laserowe

Tab.	52.	Wrażliwość azotanowych(V) i chloranowych(VII) kompleksów zawierających
	hy	drazynę jako ligand na promieniowanie laserowe o długości fali1064 nm

Związek	Moc wiązki P [mW]	Czas indukcji płomienia t [s]	Energia wiązki światła E [J]	Gęstość promieniowania ρ [J/cm <sup>2</sup> ]
	2000	1,17	2,34	0,023
[Co(Hz) <sub>3</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	1800	1,82	3,28	0,033
	1600	2,31	3,70	0,037
	1400	2,50	3,50	0,035
	1200	2,62	3,14	0,031
[Ni(Hz) <sub>3</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	2000	2,37	4,74	0,047
	1800	0,18	0,32	0,003
	1600	0,255	0,41	0,004
	1400	0,749	1,05	0,010

Związek	Moc wiązki P [mW]	Czas indukcji płomienia t [s]	Energia wiązki światła E [J]	Gęstość promieniowania ρ [J/cm <sup>2</sup> ]		
	1200	1,06	1,27	0,013		
	1000	0,77	0,77	0,008		
	800	6,9	5,52	0,055		
	600	1,6	0,96	0,010		
$[Zn(Hz)_3](NO_3)_2$	Brak reakcji					
[Cd(Hz) <sub>3</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Brak reakcji					
[Cr(Hz) <sub>3</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	Brak reakcji					
	2000	5,00	10,00	0,100		
[Co(Hz) <sub>3</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	2000	6,00	12,00	0,120		
	2000	8,00	16,00	0,160		
$[Zn(Hz)_3](ClO_4)_2$	Brak reakcji					
$[Cd(Hz)_3](ClO_4)_2$	Brak reakcji					
$[Cr(Hz)_3](ClO_4)_3$		Brak	reakcji			

Tab. 53. Wrażliwość azotanowych(V) i chloranowych(VII) kompleksów zawierających

1.2	etvlenod	liamine	iako	ligand	na	promienio	wanie	laserowe	0	długości fali	1064	nm
- ,-			Juno			promono		140010110	~		100.	

Związek	Moc wiązki R [mW]	Czas indukcji płomienia	Energia wiązki światła	Gęstość promieniowania		
	P [III VV]	t [s]	E [J]	ρ [J/cm <sup>2</sup> ]		
	2000	1,75	3,50	0,035		
	1800	2,38	4,28	0,043		
$[Cu(En)_2](NO_3)_2$	1600	2,63	4,21	0,042		
	1400	3,17	4,44	0,044		
	1200	4,30	5,16	0,052		
$[Hg(En)_2](NO_3)_2$	Brak reakcji					
[Co(En) <sub>3</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	Brak reakcji					
	2000	3,00	6,00	0,060		
	1800	4,00	7,20	0,072		
[Ni(En) <sub>3</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1600	5,00	8,00	0,080		
	1400	6,00	8,40	0,084		
	1200	7,00	8,40	0,084		

Związek	Moc wiązki P [mW]	Czas indukcji płomienia	Energia wiązki światła	Gęstość promieniowania
				ρ[J/cm]
$[Zn(En)_3](NO_3)_2$		Brak		
$[Cd(En)_3](NO_3)_2$		Brak	reakcji	
$[Cr(En)_3](NO_3)_3$		Brak	reakcji	Τ
	2000	12,80	25,60	0,256
$[Cu(En)_{n}](ClO_{n})_{n}$	1800	17,60	31,68	0,317
	1600	19,20	30,72	0,307
	1400	34,00	47,60	0,476
	2000	4,3	8,60	0,086
$[II_{\alpha}(\mathbf{E}_{n})](C \mathbf{O})$	2000	28,4	56,80	0,568
$[\Pi g(E\Pi)_2](CIO_4)_2$	2000	37,4	74,80	0,748
	1800	11,1	19,98	0,199
	2000	2,80	5,60	0,056
	1800	2,86	5,15	0,052
$[Co(En)_3](ClO_4)_3$	1600	3,80	6,08	0,061
	1400	4,20	5,88	0,059
	1200	7,01	8,41	0,084
	2000	1,90	3,80	0,038
	1800	2,30	4,14	0,041
$[Ni(E_n)] (ClO_i)$	1600	2,90	4,64	0,046
$[101(E11)_3](C10_4)_2$	1400	4,70	6,58	0,066
	1200	8,10	9,72	0,097
	1000	10,60	10,60	0,106
$[Zn(En)_3](ClO_4)_2$	Brak reakcji			
$[Cd(En)_3](ClO_4)_2$		Brak	reakcji	
$[Cr(En)_3](ClO_4)_3$		Brak	reakcji	

Związek	Moc wiązki	Czas indukcji płomienia	Energia wiązki światła	Gęstość promieniowania
	P [mW]	t [s]	E [J]	ρ [J/cm <sup>2</sup> ]
	2000	0,18	0,36	0,004
	1800	0,18	0,32	0,003
	1600	0,60	0,96	0,010
	1400	0,98	1,37	0,014
$[Cu(3-A1)_2](NO_3)_2$	1200	0,99	1,08	0,011
	1000	1,52	1,52	0,015
	800	1,98	1,58	0,016
	600	2,88	1,73	0,017
[Hg(5-AT) <sub>2</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>		Brak	reakcji	•
	2000	2,22	4,44	0,023
	1800	0,60	1,08	0,033
	1600	0,68	1,09	0,037
[Co(5-AT) <sub>3</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	1400	1,74	2,44	0,035
	1200	2,86	3,43	0,031
	1000	5,60	5,60	0,035
	800	8,80	7,04	0,031
	2000	1,00	2,00	0,020
	1800	2,26	4,52	0,045
[Ni(5-AT) <sub>2</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1600	2,80	5,04	0,050
	1400	2,80	4,48	0,045
	1200	3,50	4,90	0,049
$[Zn(5-AT)_2](NO_3)_2$		Brak	reakcji	
[Cd(5-AT) <sub>2</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>		Brak	reakcji	
[Hg(5-AT) <sub>2</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>		Brak	reakcji	
	2000	1,26	2,52	0,025
	1800	2,10	3,78	0,038
$[Ni(5-AT)_2](ClO_4)_2$	1600	3,14	5,02	0,050
	1400	3,82	5,35	0,054
	1200	4,38	5,26	0,053

**Tab. 54.** Wrażliwość azotanowych(V) i chloranowych(VII) kompleksów zawierających5-aminotetrazol jako ligand na promieniowanie laserowe o długości fali 1064 nm

Związek	Moc wiązki P [mW]	Czas indukcji płomienia t [s]	Energia wiązki światła E [J]	Gęstość promieniowania ρ [J/cm <sup>2</sup> ]
	1000	4,66	4,66	0,047
$[Zn(5-AT)_2](ClO_4)_2$	Brak reakcji			
$[Cd(5-AT)_2](ClO_4)_2$	Brak reakcji			

 $\textbf{Tab. 55.} Wrażliwość azotanowych(V) \ i \ chloranowych(VII) \ kompleksów \ zawierających$ 

Związek	Moc wiązki P [mW]	Czas indukcji płomienia t [s]	Energia wiązki światła E [J]	Gęstość promieniowania ρ [J/cm <sup>2</sup> ]	
	2000	0,38	0,76	0,008	
	1800	0,42	0,76	0,008	
	1600	0,50	0,48	0,005	
$[C_{22}(5, \mathbf{D}\mathbf{A}, \mathbf{T}), 1(\mathbf{N}\mathbf{O})]$	1400	0,76	1,06	0,011	
$[Cu(3-PAT)_2](NO_3)_2$	1200	0,98	1,18	0,012	
	1000	1,40	1,40	0,014	
	800	1,70	1,36	0,014	
	600	2,08	1,25	0,013	
[Hg(5-PAT) <sub>2</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>		Brak	reakcji		
	2000	0,70	1,40	0,014	
	1800	0,66	1,19	0,012	
[Co(5-PAT) <sub>3</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	1600	1,10	1,76	0,018	
	1400	2,71	3,79	0,038	
	1200	2,22	2,66	0,027	
	2000	2,43	4,86	0,049	
	1800	2,48	4,46	0,045	
[Ni(5-PAT) <sub>3</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1600	4,35	6,96	0,070	
	1400	4,39	6,15	0,062	
	1200	6,09	7,31	0,073	
$[Zn(5-PAT)_3](NO_3)_2$	Brak reakcji				
[Cd(5-PAT) <sub>3</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>		Brak	reakcji		
[Cr(5-PAT) <sub>3</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>		Brak	reakcji		

5-pikryloaminotetrazol jako ligand na promieniowanie laserowe o długości fali 1064 nm

Związek	Moc wiązki	Czas indukcji płomienia	Energia wiązki światła	Gęstość promieniowania		
	P[mW]	t [s]	<b>E</b> [ <b>J</b> ]	ρ [J/cm <sup>2</sup> ]		
	2000	0,18	0,36	0,004		
	1800	0,60	1,08	0,011		
	1600	0,40	0,64	0,006		
$[Cu(5-PAT)_2](ClO_4)_2$	1400	0,52	0,73	0,007		
	1200	0,88	1,06	0,011		
	1000	1,50	1,50	0,015		
	800	1,98	2,97	0,028		
$[Hg(5-PAT)_2](ClO_4)_2$		Brak danych				
$[C_{0}(5, \mathbf{PAT}), ](C(0, \cdot))$	2000	13,70	27,40	0,274		
$[CO(3-FAT)_3](CIO_4)_3$	1800	51,00	92,00	0,920		
	2000	0,60	1,20	0,012		
	1800	0,68	1,22	0,012		
	1600	0,50	0,86	0,009		
[N](5 DAT) (C(0))	1400	0,78	1,09	0,010		
$[101(3-FA1)_3](C104)_2$	1200	0,34	0,41	0,004		
	1000	2,12	2,12	0,021		
	800	3,82	3,06	0,031		
	600	4,34	2,60	0,026		
$[Zn(5-PAT)_3](ClO_4)_2$	Brak reakcji					
[Cd(5-PAT) <sub>3</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	Brak reakcji					
$[Cr(5-PAT)_3](ClO_4)_3$		Brak reakcji				

 Tab. 56. Wrażliwość azotanowych(V) i chloranowych(VII) kompleksów zawierających

5-pikryloaminotetrazol jako ligand na promieniowanie laserowe o długości fali 680 nm

Związek	Moc wiązki P [mW]	Czas indukcji płomienia t [s]	Energia wiązki światła E [J]	Gęstość promieniowania ρ [J/cm <sup>2</sup> ]
[Cu(5-PAT) <sub>2</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	300	0,8	0,24	0,024
[Hg(5-PAT) <sub>2</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	300	1,1	0,33	0,033
[Co(5-PAT) <sub>3</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	300	0,9	0,27	0,027
[Ni(5-PAT) <sub>3</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	300	1,3	0,39	0,039

Związek	Moc wiązki P [mW]	Czas indukcji płomienia	Energia wiązki światła	Gęstość promieniowania
	I [III VV]	t [s]	E [J]	ρ [J/cm <sup>2</sup> ]
[Zn(5-PAT) <sub>3</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	300	1,7	0,51	0,051
[Cd(5-PAT) <sub>3</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	300	2,9	0,87	0,087
[Cr(5-PAT) <sub>3</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	300	4,8	1,44	0,144
$[Cu(5-PAT)_2](ClO_4)_2$	300	1,6	0,48	0,048
$[Hg(5-PAT)_2](ClO_4)_2$	300	2,6	0,78	0,078
[Co(5-PAT) <sub>3</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	300	1,1	0,33	0,033
[Ni(5-PAT) <sub>3</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>		Przepalenie od t	temperatury wiązk	xi
$[Zn(5-PAT)_3](ClO_4)_2$	300	6,3	1,89	0,189
[Cd(5-PAT) <sub>3</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	Brak reakcji			
[Cr(5-PAT) <sub>3</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	300	8,8	2,64	0,264

Wśród azotanowych(V) i chloranowych(VII) kompleksów zawierających jako ligand hydrazynę, 1,2-etylenodiaminę i 5-aminotetrazol tylko jeden związek wykazywał wrażliwość na promieniowanie laserowe o tej długości fali.  $[Cu(En)_2](ClO_4)_2$  reagował na światło lasera o długości 680 nm dla warunków: moc – 300 mW, czas – 15 s, energia wiązki – 0,45 J oraz gęstości promieniowania – 0,045 J/cm<sup>2</sup>.

Badane kompleksy w postaci zaprasowanych pastylek zmieniały swoją wrażliwość na promień lasera w czasie, tj. od momentu przygotowania pastylki do wykonania badania ze względu na higroskopijny charakter większości związków. Zależność wrażliwości na światło lasera od mocy powinna zbiegać się asymptotycznie do pewnej wartości. W wielu przypadkach krzywa wykreślona na podstawie otrzymanych wyników "faluje" lub przybiera postać liniową.

Z powyższych faktów wynikają następujące spostrzeżenia. Niektóre związki zgodnie z oczekiwaniami wykazują wrażliwość na promieniowanie laserowe o różnej długości fali. Większość związków w warunkach badania ulegała gwałtownemu spalaniu lub słabemu wybuchowi, żaden nie wykazał jednak zdolności do detonacji. Można było zaobserwować, że higroskopijność większości z nich, powoduje zmianę wrażliwości na promieniowanie w czasie.

Badania wykazały, że próba opracowania zapalnika lub zapłonnika laserowego wiązać się będzie z koniecznością zabezpieczenia związków przed oddziaływaniem wilgoci

powietrza. Jedną z metod tego typu ochrony może być pokrycie badanych związków lakierem, otrzymanym np. przez rozpuszczenie poli(metakrylanu metylu) w chloroformie.

## 4.6.4. Badanie prędkości detonacji

Badanie prędkości detonacji wykonano dla kompleksów zawierających miedź oraz kobalt z ligandem będącym 5-PAT i wybranych kompleksów miedzi i kobaltu z hydrazyną i 1,2-etylenodiaminą w charakterze ligandu.

W aluminiowej lub miedzianej łusce spłonkowej o średnicy wewnętrznej ok. 6,4 mm i grubości ścianki 0,3 mm zaprasowano pod ciśnieniem 14 MPa badany związek tak, aby wysokość warstwy wynosiła nie mniej niż 60 mm. Prasowanie odbywało się partiami po 300 mg związku. Tak przygotowaną próbkę uzbrajano w dwa światłowody – pierwszy na dnie łuski, drugi na górnej płaszczyźnie zaprasowania i uzbrajano od dna w ostry zapalnik, a całość unieruchamiano na drewnianej listewce. Znając wysokość warstwy badanego związku i czas przejścia fali detonacyjnej przez materiał, wyznaczono prędkość detonacji dla danej gęstości zaprasowania.



Fot. 7. Zestaw do pomiaru prędkości detonacji

Tak przygotowany zestaw detonowano, rejestrując za pomocą mikrosekundomierza czas przejścia fali detonacyjnej na znanym odcinku materiału badanego. Próbę powtarzano 3 razy, w celu wyznaczenia średniej prędkości detonacji dla danej gęstości zaprasowania.

Związek	Gęstość zaprasowania [g∙cm⁻³]	Prędkość detonacji [m·s <sup>-1</sup> ]
	1,69	5020
$[Cu(En)_2](ClO_4)_2$	1,68	5000
	1,70	5040
	1,09	5050
$[Co(Hz)_2](NO_3)_3$	1,11	5350
	1,08	5120
	0,79	2870
[Co(5-PAT) <sub>3</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	1,09	6760
	1,14	7220
	1,15	4080
[Co(5-PAT) <sub>3</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0,72	2850
	1,01	3450
	1,06	4810
$[Cu(5-PAT)_2](ClO_4)_2$	1,64	5290
	1,03	4840
	1,06	2730
[Cu(5-PAT) <sub>2</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1,00	2600
_ 、 ,、 ,	1,16	2730

Tab. 57. Wyznaczone prędkości detonacji wybranych związków

Tab. 58. Prędkości detonacji wybranych materiałów wybuchowych [24, 68, 69]

Materiał wybuchowy	Gęstość [g∙cm <sup>-3</sup> ]	Prędkość detonacji [m·s⁻¹]
Azydek ołowiu	4,60	5300
Trinitrorezorcynian ołowiu	2,90	5200
Heksogen	1,76	8750
Pentryt	1,70	8400
Chloran(VII) μ-tris(4-amino- 1,2,4-triazol)miedzi(II)	1,13	5454

Powyższe badania prędkości detonacji prowadzone były dla maksymalnej możliwej gęstości zaprasowania przy zastosowaniu możliwie najmniejszego nacisku prasy. Rozrzut gęstości pomiędzy badanymi związkami, spowodowany był bardzo różnorodną strukturą krystaliczną związków. Od drobnych kryształów  $[Co(5-PAT)_3](NO_3)_3$  do podłużnych (2÷3 mm) igieł  $[Cu(En)_2](ClO_4)_2$ .

Badane związki w zakresie gęstości od 1,00 g/cm<sup>3</sup> do 1,70 g/cm<sup>3</sup> detonowały z prędkościami w zakresie 2600÷7200 m/s. Otrzymane związki kompleksowe wykazują stosunkowo wysokie prędkości detonacji dla dość niskich gęstości zaprasowania. Związki te z powodzeniem mogą wypełnić lukę w MW charakteryzującymi się prędkościami detonacji w przedziale 3000÷5000 m/s (nie uwzględniając przemysłowych, mieszaninowych MW). Materiały wybuchowe o takich prędkościach detonacji mogą być skutecznie stosowane jako samodzielne materiały wybuchowe lub w mieszaninach, szczególnie jako materiały bazowe do prac inżynierskich takich jak zgrzewanie wybuchowe lub jako składniki prochów wielobazowych w amunicji mało i wielkokalibrowej.

Najwyższą wartość prędkości detonacji zarejestrowano dla [Co(5-PAT)<sub>3</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> przy gęstości zaprasowania 1,14 g/cm<sup>3</sup> wynoszącą ponad 7200 m/s, co nasuwa wniosek, że może on być stosowany w pracach wymagających wysokich parametrów detonacyjnych.

### 4.6.5. Badanie względnej zdolności do wykonania pracy w teście wybuchu podwodnego

Spośród zsyntezowanych związków, 24 uległo detonacji przy pobudzeniu azydkiem ołowiu w standardowej łusce spłonkowej, co świadczy o tym, że ich średnica krytyczna znajduje się poniżej tej wartości. Związki te zaklasyfikowano do badania względnej zdolności do wykonania pracy w teście wybuchu podwodnego.

Względną zdolność do wykonania pracy badanych związków wykonano w teście wybuchu podwodnego, a jako związków odniesienia użyto TNT, PETN, RDX oraz HMX.

W aluminiowej łusce spłonkowej o średnicy wewnętrznej ok. 6,4 mm i grubości ścianki 0,3 mm zaprasowano pod ciśnieniem 0,8 MPa: 0,2; 0,5 i 0,7 g badanego związku, a następnie zadozowano 300 mg azydku ołowiu i zaprasowano pod tym samym ciśnieniem wraz z czapeczką.

Tak przygotowany zestaw spłonkowy uzbrajano w elektryczny zespół zapalczy i umieszczano w zbiorniku wodnym na głębokości 40 cm na wprost oddalonego o 40 cm czujnika ciśnienia. Testowany układ podłączano do linii strzałowej i detonowano a przebieg ciśnienia rejestrowano za pomocą oscyloskopu.

Otrzymano przebiegi U=f(t), które, znając charakterystykę czujnika, przetransformowano na zależność P=f(t).



**Rys. 34.** Zakres całkowania krzywej ciśnienia fali uderzeniowej w zakresie od 0 do  $P_{max}$ /e



**Rys. 35.** Czas pierwszego zapadnięcia się gazowego pęcherza produktów detonacji -  $t_b$ 

Wyznaczono w ten sposób trzy charakterystyczne wartości dla danej próbki:  $P_{max}$  – maksymalne ciśnienie fali uderzeniowej,  $E_s$  – równoważnik energii fali uderzeniowej oraz  $E_b$  – równoważnik energii pęcherza gazowego.



**Rys. 36.** Przykładowy wykres zależności równoważnika energii fali uderzeniowej od masy materiału wybuchowego [7]

Każdą próbę wykonano od 3 do 5 razy w celu wyznaczenia średniej wartości  $P_{max}$ ,  $E_s$  oraz  $E_b$  dla testowanych układów o masach ładunków materiału badanego 0,2, 0,5 i 0,7 g. Wyznaczone wartości  $P_{max}$ ,  $E_s$  oraz  $E_b$  badanych związków porównano (jako średnie wartości ze wszystkich pomiarów), dla tak samo wyznaczonych parametrów TNT, RDX, HMX oraz PETN.

Dadany myionaly	P <sub>max</sub> [%]				
Daually Zwłążek	RDX	TNT	HMX	PETN	
[Co(Hz) <sub>3</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	73,6	92,6	74,5	73,3	
[Ni(Hz) <sub>3</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	83,6	105,0	84,5	83,1	
$[Zn(Hz)_3](NO_3)_2$	69,2	86,9	70,0	68,8	
[Cd(Hz) <sub>3</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	74,5	93,6	75,3	74,1	
[Cd(Hz) <sub>3</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	72,2	90,7	73,0	71,8	
[Cr(Hz) <sub>3</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	83,5	104,9	84,4	83,1	

Tab. 59. Porównanie maksymalnego ciśnienia fali uderzeniowej wyznaczonej w teście wybuchu podwodnegoazotanowych(V) i chloranowych(VII) kompleksów zawierających hydrazynę jako ligand

Dodony myionaly	E <sub>s</sub> [%]				
Daually związek	RDX	TNT	HMX	PETN	
[Co(Hz) <sub>3</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	52,7	86,3	53,8	52,0	
[Ni(Hz) <sub>3</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	71,6	117,0	73,0	70,6	
$[Zn(Hz)_3](NO_3)_2$	48,2	78,8	49,2	47,5	
[Cd(Hz) <sub>3</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	55,3	90,4	56,4	54,5	
[Cd(Hz) <sub>3</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	55,2	90,2	56,3	54,4	
$[Cr(Hz)_3](ClO_4)_3$	71,9	117,5	73,3	70,9	

Tab. 60. Porównanie równoważnika energii fali uderzeniowej wyznaczonego w teście wybuchu podwodnegoazotanowych(V) i chloranowych(VII) kompleksów zawierających hydrazynę jako ligand

Tab. 61. Porównanie równoważnika energii pęcherza gazowego wyznaczonego w teście wybuchu podwodnegoazotanowych(V) i chloranowych(VII) kompleksów zawierających hydrazynę jako ligand

Padany zviazak	E <sub>b</sub> [%]				
Dauany Związek	RDX	TNT	HMX	PETN	
[Co(Hz) <sub>3</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	76,5	86,9	77,1	71,9	
[Ni(Hz) <sub>3</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	95,8	108,8	96,6	90,0	
$[Zn(Hz)_3](NO_3)_2$	71,3	80,9	71,8	66,9	
[Cd(Hz) <sub>3</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	70,7	80,3	71,3	66,5	
$[Cd(Hz)_3](ClO_4)_2$	75,4	85,5	76,0	70,8	
$[Cr(Hz)_3](ClO_4)_3$	88,8	100,7	89,5	83,4	

 Tab. 62. Porównanie maksymalnego ciśnienia fali uderzeniowej wyznaczonej w teście wybuchu podwodnego chloranowych(VII) kompleksów zawierających 1,2-etylenodiaminę jako ligand

Badany związek	P <sub>max</sub> [%]				
	RDX	TNT	HMX	PETN	
$[Cu(En)_2](ClO_4)_2$	85,2	107,1	86,2	84,8	
$[Hg(En)_2](ClO_4)_2$	80,2	100,8	81,1	79,8	
$[Co(En)_3](ClO_4)_3$	77,4	97,2	78,3	77,0	
$[Ni(En)_3](ClO_4)_2$	72,8	91,5	73,7	72,5	

Badany związek	E <sub>s</sub> [%]				
	RDX	TNT	HMX	PETN	
$[Cu(En)_2](ClO_4)_2$	73,7	120,5	75,2	72,7	
$[Hg(En)_2](ClO_4)_2$	64,8	105,8	66,1	63,8	
$[Co(En)_3](ClO_4)_3$	60,8	99,3	62,0	59,9	
$[Ni(En)_3](ClO_4)_2$	53,9	88,0	55,0	53,1	

 Tab. 63. Porównanie równoważnika energii fali uderzeniowej wyznaczonego w teście wybuchu podwodnego chloranowych(VII) kompleksów zawierających 1,2-etylenodiaminę jako ligand

 Tab. 64. Porównanie równoważnika energii pęcherza gazowego wyznaczonego w teście wybuchu podwodnego chloranowych(VII) kompleksów zawierających 1,2-etylenodiaminę jako ligand

Badany związek	E <sub>b</sub> [%]				
	RDX	TNT	HMX	PETN	
$[Cu(En)_2](ClO_4)_2$	95,2	108,0	95,9	89,4	
$[Hg(En)_2](ClO_4)_2$	78,8	89,5	79,5	74,1	
$[Co(En)_3](ClO_4)_3$	85,7	97,3	86,4	80,5	
$[Ni(En)_3](ClO_4)_2$	87,1	98,8	87,8	81,8	

Tab. 65. Porównanie maksymalnego ciśnienia fali uderzeniowej wyznaczonej w teście wybuchu podwodnegoazotanowych i chloranowych(VII) kompleksów zawierających 5-aminotetrazol jako ligand

Badany związek	P <sub>max</sub> [%]				
	RDX	TNT	HMX	PETN	
[Cu(5-AT) <sub>2</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	54,5	68,5	55,1	54,1	
$[Cu(5-AT)_2](ClO_4)_2$	80,1	100,7	81,1	79,8	
[Co(5-AT) <sub>3</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	78,9	99,1	79,8	78,5	
[Ni(5-AT) <sub>3</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	70,1	88,0	70,9	69,8	

Tab. 66. Porównanie równoważnika energii fali uderzeniowej wyznaczonego w teście wybuchu podwodnegoazotanowych(V) i chloranowych(VII) kompleksów zawierających 5-aminotetrazol jako ligand

Badany związek	E <sub>s</sub> [%]			
	RDX	TNT	HMX	PETN
$[Cu(5-AT)_2](NO_3)_2$	37,4	61,0	38,1	36,8
$[Cu(5-AT)_2](ClO_4)_2$	56,7	92,7	57,8	55,9
[Co(5-AT) <sub>3</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	60,3	98,3	61,5	59,3
[Ni(5-AT) <sub>3</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	51,9	84,8	52,9	51,2

Badany związek	E <sub>b</sub> [%]			
	RDX	TNT	HMX	PETN
[Cu(5-AT) <sub>2</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	59,5	67,5	59,9	55,9
[Cu(5-AT) <sub>2</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	92,3	104,8	93,0	86,8
[Co(5-AT) <sub>3</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	88,0	99,8	88,7	82,6
[Ni(5-AT) <sub>3</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	72,7	82,4	73,2	68,2

Tab. 67. Porównanie równoważnika energii pęcherza gazowego wyznaczonego w teście wybuchu podwodnegoazotanowych(V) i chloranowych(VII) kompleksów zawierających 5-aminotetrazol jako ligand

Tab. 68. Porównanie maksymalnego ciśnienia fali uderzeniowej wyznaczonej w teście wybuchu podwodnegoazotanowych(V) i chloranowych(VII) kompleksów zawierających 5-pikryloaminotetrazol jako ligand

Badany związek	P <sub>max</sub> [%]			
	RDX	TNT	HMX	PETN
[Cu(5-PAT) <sub>2</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	84,9	106,7	85,9	84,5
[Hg(5-PAT) <sub>2</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	79,1	99,4	80,1	78,7
[Co(5-PAT) <sub>3</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	80,1	100,6	81,0	79,7
[Ni(5-PAT) <sub>3</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	88,3	110,9	89,3	87,9
[Cu(5-PAT) <sub>2</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	81,9	102,8	82,8	81,5
[Hg(5-PAT) <sub>2</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	80,1	100,7	81,0	79,6
[Co(5-PAT) <sub>3</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	81,6	102,5	82,6	81,2
[Ni(5-PAT) <sub>3</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	76,0	95,3	76,8	75,6
$[Zn(5-PAT)_3](ClO_4)_2$	86,4	108,5	87,4	86,0
[Cd(5-PAT) <sub>3</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	75,8	95,2	76,6	75,4

Badany związek	E <sub>s</sub> [%]			
	RDX	TNT	HMX	PETN
[Cu(5-PAT) <sub>2</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	83,3	136,0	84,9	82,1
[Hg(5-PAT) <sub>2</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	72,1	117,6	73,4	71,0
[Co(5-PAT) <sub>3</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	85,9	140,2	87,5	84,7
[Ni(5-PAT) <sub>3</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	82,9	135,4	84,5	81,7
$[Cu(5-PAT)_2](ClO_4)_2$	76,6	125,0	78,0	75,5
$[Hg(5-PAT)_2](ClO_4)_2$	69,5	112,4	70,8	68,5
[Co(5-PAT) <sub>3</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	82,9	135,5	84,5	81,8
[Ni(5-PAT) <sub>3</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	76,6	125,0	78,0	75,5
$[Zn(5-PAT)_3](ClO_4)_2$	89,7	146,3	91,4	88,4
[Cd(5-PAT) <sub>3</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	71,2	116,3	72,6	70,2

**Tab. 69.** Porównanie równoważnika energii fali uderzeniowej wyznaczonego w teście wybuchu podwodnego azotanowych(V) i chloranowych(VII) kompleksów zawierających 5-pikryloaminotetrazol jako ligand

**Tab. 70.** Porównanie równoważnika energii pęcherza gazowego wyznaczonego w teście wybuchu podwodnego azotanowych(V) i chloranowych(VII) kompleksów zawierających 5-pikryloaminotetrazol jako ligand

Badany związek	E <sub>b</sub> [%]			
	RDX	TNT	HMX	PETN
[Cu(5-PAT) <sub>2</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	96,6	109,6	97,4	90,7
[Hg(5-PAT) <sub>2</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	83,5	94,8	84,2	78,5
[Co(5-PAT) <sub>3</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	94,1	106,8	94,8	88,3
[Ni(5-PAT) <sub>3</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	96,2	109,2	97,0	90,4
[Cu(5-PAT) <sub>2</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	81,9	93,0	82,5	76,9
[Hg(5-PAT) <sub>2</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	82,6	93,8	83,3	77,6
[Co(5-PAT) <sub>3</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	93,9	106,6	94,6	88,2
[Ni(5-PAT) <sub>3</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	89,4	101,4	90,1	84,0
$[Zn(5-PAT)_3](ClO_4)_2$	94,2	106,9	94,9	88,5
[Cd(5-PAT) <sub>3</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	91,4	103,7	92,1	85,9

Najwyższe wartości maksymalnego ciśnienia względnego fali uderzeniowej uzyskano dla [Ni(5-PAT)<sub>3</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, które wyniosły: 88,3; 110,9; 89,3 i 87,9 % odpowiednio dla RDX, TNT, HMX oraz PETN. Wyznaczono najwyższe wartości równoważnika energii fali uderzeniowej dla [Zn(5-PAT)<sub>3</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, dla którego względne  $E_s$  wyniosły kolejno w stosunku

do: RDX, TNT, HMX oraz PETN: 89,7; 146,3; 91,4 i 88,4 %, natomiast najwyższe wartości równoważnika energii pęcherza gazowego oznaczono dla  $[Cu(5-PAT)_2](NO_3)_2$ , dla którego wartości  $E_b$  wynosiły kolejno: 96,6; 109,6; 97,4 i 90,7 %. Na podstawie tych wyników, można zaobserwować, który związek wykazuje najwyższe parametry energii wybuchu reprezentowanej poprzez falę uderzeniową oraz właściwości miotające reprezentowane przez gazy postrzałowe odpowiedzialne ze pulsację pęcherza gazowego.

Relatywnie najwyższe parametry uzyskano dla pochodnych zawierających 5-pikryloaminotetrazol jako ligand. Jest to spowodowane głownie tym, że sam ligand jest związkiem o potwierdzonych właściwościach wybuchowych i wysokiej energii rozkładu przebiegającego z dużą ilością gazów postrzałowych.

Średnie wartości parametrów:  $P_{max}$ ,  $E_s$  oraz  $E_b$  analogów azotanowych(V) są o kilka procent niższe, niż dla ich chloranowych(VII) odpowiedników. Dla  $P_{max}$  wartości te wynoszą średnio: 80,87 i 85,06 %, dla  $E_s$ : 73,92 i 81,10 % a dla  $E_b$ : 82,57 oraz 88,65 %. Na podstawie średnich wartości tych parametrów można stwierdzić, że analogi chloranowe(VII) wykazują wyższe zdolności do wykonania pracy względem ich azotanowych(V) odpowiedników.

Najniższe parametry wykazują kompleksy zawierające jako ligand hydrazynę. Trend wzrostowy można zaobserwować w szeregu: hydrazyna  $\rightarrow$  1,2-etylenodiamina  $\rightarrow$  5-aminotetrazol  $\rightarrow$  5-pikryloaminotetrazol.

Im bardziej rozbudowany ligand, dający większy wydatek ciepła i objętość produktów detonacji, tym większa względna zdolność do wykonania pracy przez badany związek. Wyniki wskazują, że otrzymane związki niejednokrotnie nie ustępują parametrami klasycznym kruszącym MW a w kilku przypadkach nawet je przewyższają ([Ni(5-PAT)<sub>3</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> – 110 %  $P_{max}$  dla TNT) co świadczy o ich możliwości zastosowania zarówno w charakterze cywilnych MW, jak w środkach bojowych.
### 4.7. Ocena błędów

Opisano czynniki wpływające na dokładność oznaczeń i obliczono maksymalne błędy względne metod, wyrażone w procentach.

#### Badanie wrażliwości na tarcie

Wrażliwość na tarcie określana jest za pomocą siły nacisku podczas zacierania próbki generowanej przez obciążone ramię aparatu. Na dokładność metody wpływ mają: dokładność wyznaczenia masy odważnika  $\Delta m = 1$  g, jego masa całkowita m = 200 g oraz błąd wyznaczenia długości ramienia równy  $\Delta l = 2$  mm na odcinku l = 120 mm.

$$\delta = \left(\frac{\Delta m}{m} + \frac{\Delta l}{l}\right) \cdot 100 \% = 2,17 \%$$

#### Badanie wrażliwości na uderzenie

Energia wywołująca reakcję w badanym materiale podczas oznaczania wrażliwości na uderzenie związana jest z energią potencjalną spadku swobodnego młota w momencie zwalniania blokady. Na oznaczenie wpływ mają: dokładność oznaczenia masy młota  $\Delta m = 1$  g, jego masa całkowita m = 1000 g, przybliżona wartość przyśpieszenia ziemskiego g = 10 m/s<sup>2</sup> dla dokładności  $\Delta g = 0,19$  m/s<sup>2</sup> oraz wysokość zamocowania młota równa h = 200 mm z dokładnością  $\Delta h = 1$  mm.

$$\delta = \left(\frac{\Delta m}{m} + \frac{\Delta g}{g} + \frac{\Delta h}{h}\right) \cdot 100 \% = 2,50 \%$$

#### Badanie wrażliwości na elektryczność statyczną

Badanie to obarczone jest stosunkowo dużym błędem. Na jego wielkość składają się dwa zasadnicze elementy: błędu związanego z pojemnością kondensatorów oraz błędu nastawienia napięcia na okładkach kondensatora.

Przeciętna tolerancja pojemności kondensatora wysokiego napięcia wynosi 5 % tj.  $\Delta C = 0.0125 \ \mu\text{F}$ , przy całkowitej pojemności C = 0.25  $\mu\text{F}$ . Napięcie na okładkach

kondensatora regulowane było z dokładnością  $\Delta U = 0,1$  kV, przy minimalnym nastawie równym U = 2 kV, zatem:

$$\delta = \left(\frac{\Delta C}{C} + 2\frac{\Delta U}{U}\right) \cdot 100 \% = 10,05 \%$$

## Badanie zdolności do przemiany detonacyjnej

Badanie zdolności do przemiany detonacyjnej obarczone jest błędem dozowania badanego materiału jak i materiału inicjującego. Błąd dozowania badanego związku wynosił  $\Delta m_x = 1,0\cdot 10^{-2}$  g, przy masie całkowitej  $m_x = 1,0$  g; błąd dozowania masy azydku ołowiu  $\Delta m_i = 1,0\cdot 10^{-2}$  g, przy jego masie  $m_i = 0,2$  g.

$$\delta = \left(\frac{\Delta m_x}{m_x} + \frac{\Delta m_i}{m_i}\right) \cdot 100 \% = 6,00 \%$$

#### Badanie zdolności do inicjowania detonacji

Podobnie jak w przypadku badania zdolności do przemiany detonacyjnej, pomiar obarczony jest błędem dozowania badanego materiału jak i materiału inicjującego. Błąd dozowania badanego związku wynosił  $\Delta m_x = 1,0\cdot 10^{-2}$  g, przy masie całkowitej  $m_x = 0,2$  g; błąd dozowania masy pentrytu  $\Delta m_p = 1,0\cdot 10^{-2}$  g, przy jego masie  $m_p = 1,0$  g.

$$\delta = \left(\frac{\Delta m_x}{m_x} + \frac{\Delta m_p}{m_p}\right) \cdot 100 \% = 6,00 \%$$

#### Badanie wrażliwości na promieniowanie laserowe

Wyznaczanie zdolności do przemiany wybuchowej pod wpływem promieniowania laserowego jest obarczone błędem zadanej mocy wiązki  $\Delta P = 1$  mW, przy minimalnym nastawie P = 300 mW oraz oznaczaniem czasu indukcji reakcji w materiale za pomocą oscyloskopu z dokładnością  $\Delta \tau = 1.10^{-8}$  s, przy minimalnych rejestrowanych czasach  $\tau = 0.18$  s.

$$\delta = \left(\frac{\Delta P}{P} + \frac{\Delta \tau}{\tau}\right) \cdot 100 \% = 0.33 \%$$

#### Badanie prędkości detonacji

Badanie prędkości detonacji obarczone jest błędem pomiaru długości odcinka znajdującego się pomiędzy sondami oraz błędem pomiaru czasu. Błąd odcinka pomiarowego w przypadku wykonanego badania wynosi  $\Delta l = 1$  mm, gdyż z taką dokładnością mierzona była wysokość warstwy związku w łusce spłonkowej, przy całkowitej długości równej l = 60 mm. Błąd pomiaru czasu wynika z rozdzielczości mikrosekundomierza użytego do badania wynoszącej  $\Delta \tau = 1 \cdot 10^{-8}$  s (100 Mhz). Minimalny czas oznaczony w pomiarach jest równy  $\tau = 8,3 \cdot 10^{-6}$  s.

$$\delta = \left(\frac{\Delta l}{l} + \frac{\Delta \tau}{\tau}\right) \cdot 100 \% = 1,79 \%$$

#### Badanie względnej zdolność do wykonania pracy w teście wybuchu podwodnego

Ze względu na stopień skomplikowania układu badawczego wpływ na dokładność wyznaczenia parametrów w teście wybuchu podwodnego ma wiele czynników. Wśród elementów wprowadzających błąd wyróżniamy: błąd masy dozowania badanego związku  $\Delta m_x = 0,1\cdot 10^{-3}$  g, przy masie całkowitej  $m_x = 0,2$  g; błąd masy dozowania badanego azydku ołowiu  $\Delta m_i = 10\cdot 10^{-3}$  g, przy masie całkowitej  $m_i = 0,3$  g; błąd głębokości zanurzenia zapalnika  $\Delta h = 1$  mm, przy głębokości h = 400 mm; dokładność pomiaru czasu równa  $\Delta \tau = 1\cdot 10^{-5}$  ms, przy rejestrowanym czasie  $\tau = 25$  ms, dokładność odczytu napięcia czujnika  $\Delta U = 3\cdot 10^{-4}$  mV, przy zakresach U = 0,87 mV.

$$\delta = \left(\frac{\Delta m_x}{m_x} + \frac{\Delta m_i}{m_i} + \frac{\Delta h}{h} + \frac{\Delta \tau}{\tau} + \frac{\Delta U}{U}\right) \cdot 100 \% = 3,67 \%$$

### 4.8. Ocena ekonomiczna

Ważnym aspektem otrzymywania nowych materiałów wybuchowych są ich koszty, w znaczący sposób wpływające na możliwość ich wdrożenia do praktyki przemysłowej. Szacunek cen surowców stosowanych do syntezy można podjąć po próbach produkcji w skali wielkolaboratoryjnej lub ułamkowotechnicznej.

Analiza zużycia surowcowego, pozwala na ocenę kosztów materiałowych produkcji danego MW. W pracy [24] przedstawiono bilans masowy produkcji na 1 kg otrzymanego TCuP.



Rys. 37. Bilans masowy produkcji TCuP [24]

Jak widać z powyższego rysunku koszt surowców otrzymanego produktu składa się z kosztów soli metalu, ligandu oraz zastosowanego rozpuszczalnika. Kalkulując ilości podane w bilansie masowym oraz ceny poszczególnych składników, które kształtują się następująco<sup>1</sup>:

- chloran(VII) miedzi(II) -0.75 kg -1780 zł,
- 4-amino-1,2,4-triazol -0,51 kg -9500 zł,
- etanol -13,1 kg 6700 z

można wyznaczyć całkowity koszt surowców wynoszący ok 18 tysięcy złotych na kilogram otrzymywanego TCuP. Warto zauważyć, że ponad 1/3 kosztów generuje zastosowany rozpuszczalnik.

W niniejszej pracy syntezę finalnych związków przeprowadzano w środowisku wodnym. Wstępne syntezy w małej skali prowadzono z 20 % dodatkiem alkoholu w mieszaninie reakcyjnej, w celu zwiększenia rozpuszczalności 5-aminotetrazolu i 5-pikryloaminotetrazolu. Próby te wykazały, że syntezy można także prowadzić w środowisku wodnym bez dodatku alkoholu. Poniżej przedstawiono bilans masowy jednego z otrzymanych kompleksów, będących MWI; także kompleks miedzi.



**Rys. 38.** Bilans masowy otrzymywania [Cu(5-AT)<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Ceny odczynników wg Sigma-Aldrich w lutym 2011 r.

Ceny poszczególnych składników kształtują się następująco<sup>2</sup>:

٠	chloran(VII) miedzi(II)	– 0,27 kg	– 2900 zł,
•	5-aminotetrazol	– 0,64 kg	– 800 zł,
		1 4 70 1	220 1

• woda -14,73 kg - 230 zł.

Całkowity koszt surowców wynosi ok 3900 zł/kg [Cu(5-AT)<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> i jest kilkukrotnie niższy. Dużą rolę odgrywa także kwestia użytego ligandu. 5-Aminotetrazol jest kilkukrotnie tańszy od przedstawionego wyżej 4-AT. Dodatkowym pozytywnym elementem jest brak odpadowego przesączu poreakcyjnego, którego utylizacja lub regeneracja byłaby koniecznością, gdyż stanowi go woda możliwa do recyrkulacji. W przypadku prowadzenia syntezy w wodzie, koszty rozpuszczalników są niemalże pomijalne. Nadmiarowy 5-AT odsączany po syntezie może być zawrócony do procesu.

Ocena ekonomiczna powinna zawierać także koszty niepoliczalne, w wielu aspektach ważniejsze od kosztów surowcowych. Badania nad koordynacyjnymi związkami metali przejściowych o właściwościach wybuchowych prowadzone są w celu uzyskania nowych, bezpieczniejszych w produkcji, transporcie, magazynowaniu i użytkowaniu materiałów wybuchowych inicjujących lub kruszących możliwych do zastosowania w systemie NPED. Zagrożenia jakie generują materiały inicjujące, wywołane wysoką wrażliwością na bodźce proste, takie jak tarcie, uderzenie czy elektryczność statyczną pociągają za sobą szereg wymogów stawianych zarówno budynkom produkcyjnym, aparaturze jak i jej obsłudze. Materiały wybuchowe inicjujące generują ryzyko śmierci pracowników wielokrotnie większe niż MWK. Wrażliwość tych pierwszych na bodźce jest dużo większa, przez co zdolności produkcyjne i możliwości przechowywania tego typu związków są ograniczone.

Wprowadzenie do przemysłowego zastosowania nowych materiałów wybuchowych inicjujących, posiadających wielokrotnie niższe wrażliwości na bodźce proste, pozwala wyeliminować lub znacznie ograniczyć ogromne koszty utraty życia pracowników oraz koszty zniszczonej aparatury i budynków produkcyjno-magazynowych.

Kolejnym aspektem, który należy uwzględnić w tego typu rozważaniach jest ekologia otrzymywania i stosowania związków wybuchowych zawierających w swoim składzie atomy metali, a w szczególności metali ciężkich. Obecnie podstawowym materiałem wybuchowym inicjującym jest azydek ołowiu. Związek ten zawiera w swoim składzie aż 71 % ołowiu. Przeciętna spłonka czy zapalnik zawiera ładunek MWI o masie 120 mg. W przypadku prac strzałowych odbywających się bardzo często w zamkniętych chodnikach kopalni ołów

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Ceny odczynników wg Sigma-Aldrich w lutym 2011 r.

pozostały po detonacji przenosi się do powietrza w chodniku. Przy założeniu strzelania 50 otworów strzałowych, łączna masa użytego azydku to 6 g, co powoduje wprowadzenie 4,26 g ołowiu do atmosfery. Wybuchowe kompleksy mające w swoim składzie metale, także te uznawane za toksyczne, generują dużo niższe zagrożenie zatrucia ludzi i zanieczyszczenia środowiska. Zawartość niklu w [Ni(5-AT)<sub>3</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> wynosi 12,2 %. Znaczy to, że w przypadku zastosowania jego kompleksu w miejscu azydku ołowiu, zawartość niklu w atmosferze powybuchowej wynosi ok 0,073 g, to jest ponad pięćdziesięciokrotnie mniej od ilości generowanego ołowiu.

Aspekt bezpieczeństwa toksykologicznego to także wymogi stawiane producentom MW przez organizacje je zrzeszające oraz Unię Europejską. Fakt wszechobecnego stosowania związków ołowiu w MWI jest na razie koniecznością lecz badania nad tego typu kompleksami mogą zmienić podejście legislacyjne dotyczące produkowanych i stosowanych materiałów wybuchowych.

## 5. Wnioski

Analiza literatury tematu oraz uzyskanych wyników badań pozwala na sformułowanie następujących wniosków:

- Syntezę azotanowych(V) i chloranowych(VII) kompleksów kobaltu, cynku, kadmu, niklu i chromu z hydrazyną, 1,2-etylenodiaminą, 5-aminotetrazolem i 5-pikryloaminotetrazolem można przeprowadzić w kontrolowany, bezpieczny sposób z zadowalającymi wydajnościami w warunkach laboratoryjnych bez konieczności stosowania drogich, niewodnych rozpuszczalników.
- Otrzymano 52 związki (48 nowych, nieopisanych), z których najbardziej obiecujące zostały zgłoszone do opatentowania [70, 71].
- Badane związki wykazują niską wrażliwość na bodźce proste, takie jak tarcie, uderzenie czy elektryczność statyczna. Większość otrzymanych kompleksów charakteryzuje się wrażliwością na poziomie klasycznych MWK takich jak PETN, RDX, HMX czy TNT.
- Spośród zsyntezowanych związków 24 uległo detonacji w standardowej łusce spłonkowej, co świadczy o tym, że ich średnica krytyczna jest mniejsza niż 6,4 mm.
- Badanie zdolności inicjalnej wykazało, że 5 spośród otrzymanych związków ma właściwości MWI, tzn. pobudzone bodźcem prostym takim jak płomień czy fala uderzeniowa generowana rurką detonującą inicjują prasowany PETN do detonacji.
- Ponad połowa badanych związków wykazała zdolność do przemiany wybuchowej pod wpływem promieniowania laserowego podczerwonego (1064 nm) oraz widzialnego (680 nm). Większość związków w warunkach badania ulegała gwałtownemu spalaniu lub słabemu wybuchowi, żaden nie wykazał jednak zdolności do detonacji, a czas indukcji wynosił niejednokrotnie ułamki sekund.
- Prędkość detonacji wybranych kompleksów zawierała się w zakresie 2700÷7200 m/s dla gęstości ładowania 1,00÷1,70 g/cm<sup>3</sup>.
- Względna zdolność do wykonania pracy badanych związków wyznaczona w teście wybuchu podwodnego, wykazała, że charakteryzują się one wysokimi parametrami detonacyjnymi porównywalnymi z silnymi, klasycznymi MW.
- Otrzymane i zbadane związki mogą stanowić bazę do konstrukcji nowoczesnych zapalników i zapłonników inicjowanych światłem lasera oraz nowoczesnych spłonek i zapalników typu NPED, co także zgłoszono do opatentowania [72, 73].

#### Literatura cytowana

- M. H. V. Huynh, M. A. Hiskey, T. J. Meyer, M. Wetzler; *Green primaries: Environmentally friendly energetic complexes*; Proceedings of the National Academy of Sciences; 103 (2006) 5409-5412.
- [2] V. P. Sidnitsky, A. E. Fogelzang; Energetic materials based on co-ordination compounds; Russian Journal of Chemistry; 41 (1997) 74–80.
- [3] S. G. Zhu, Y. C. Wu, W. Y. Zhang and J. G. Mu; *Evaluation of a new primary explosive: nickel hydrazine nitrate (NHN) complex*; Propellants, Explosives and Pyrotechnics; 12 (1997) 317-320.
- [4] A. V. Chernai, V. V. Sobolev, V. A. Chernai, M. A. Ilyushin and A. Dlugashek; Laser ignition of explosive compositions based on di-(3-hydrazino-4-amino-1,2,3-triazole)copper(II) perchlorate; Combustion, Explosion, and Shock Waves, 39, 3 (2003) 335-339.
- [5] J. S. Chhabra, M. B. Talawar, P. S. Makashir, S. N. Asthana and Haridwar Singh; Synthesis, characterization and thermal studies of (Ni/Co) metal salts of hydrazine: potential initiatory compounds; Journal of Hazardous Materials; 99 (2003) 225-239.
- [6] S. Cudziło, M. Nita; Synthesis and explosive properties of copper(II) chlorate(VII) coordination polymer with 4-amino-1,2,4-triazole bridging ligand; Journal of Hazardous Materials; 177 (2010) 146-149.
- [7] A. Wojewódka, J. Bełzowski, Z. Wilk, J. Staś; *Energetic characteristics of transition metal complexes*; Journal of Hazardous Materials; 171 (2009) 1175–1177.
- [8] S. Cudziło, R. Szmigielski; Synthesis and investigation of some di-(R-1,2,4-triazolato)copper(II) perchlorates; Biuletyn WAT; 12 (2003) 5-17.
- [9] A. Wojewódka, J. Bełzowski, M. Romanowski, S. Kudła; *Mieszanina pirotechniczna inicjowana światłem lasera małej mocy*; VI Międzynarodowa Konferencja Naukowa IPOEX 2009 Materiały wybuchowe Badania Zastosowanie Bezpieczeństwo, Instytut Przemysłu Organicznego, Materiały konferencyjne (2009) 23.
- [10] G. I. Brown; *Historia materiałów wybuchowych*; Książka i Wiedza; Warszawa (2001) 225.
- [11] T. Urbański; *Chemia i technologia materiałów wybuchowych. Tom 3*; Wydawnictwo MON; Warszawa (1955) 98-99.
- [12] M. C. Pivzner; Derivatives of 1,2,4-triazole high energy compounds; Russian Journal of Chemistry; 41, 2 (1997) 73-83.

- [13] V. A. Ostrovsky; *Energy-containing tetrazoles*; Russian Journal of Chemistry;
  41, 2 (1997) 84-98.
- [14] A. Yu. Zhilin, M. A. Ilyushin, I. V. Tselinskii, A. S. Kozlov, and I. S. Lisker; *High-energy-capacity cobalt(III) tetrazolates*; Russian Journal of Applied Chemistry; 76, 4 (2003) 572-576.
- [15] M. B. Talawar, A. P. Agrawal, S. N. Asthana; Energetic co-ordination compounds: synthesis, characterization and thermolysis studies on bis-(5-nitro-2H-tetrazolato-N<sup>2</sup>)tetraammine cobalt(III) perchlorate (BNCP) and its new transition metal (Ni/Cu/Zn) perchlorate analogues; Journal of Hazardous Materials; 120 (2005) 25-35.
- [16] S. Cudziło; Współczesne i przyszłe materiały wybuchowe; Wiadomości chemiczne;
  62 (2008) 1117-1136.
- [17] V. Andrevv; *Primer detonator (variants)*; Patent RU 2104466 (1998).
- [18] M. B. Talawar, A. P. Agrawal, J. S. Chhabra, S. N. Asthana; Studies on lead-free initiators: synthesis, characterization and performance evaluation of transition metal complexes of carbohydrazide; Journal of Hazardous Materials; 113 (2004) 57-65.
- [19] Z. Liu, T. Zhang, J. Zhang, S. Wang; Studies on three-dimensional coordination polymer [Cd<sub>2</sub>(N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(N<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sub>n</sub>: Crystal structure, thermal decomposition mechanism and explosive properties; Journal of Hazardous Materials; 154 (2008) 832-838.
- [20] S. F. A. Kattle; *Fizyczna chemia nieorganiczna*; Wydawnictwo Naukowe PWN; Warszawa (1999) 45-46.
- [21] J. Evers, W. Beck, M. Göbel, S. Jakob, P. Mayer, G. Oehlinger, M. Rotter, T.M. Klapötke; *The structures of*  $\delta$ -*PdCl*<sub>2</sub> and  $\gamma$ -*PdCl*<sub>2</sub>: *Phases with negative thermal expansion in one direction*; Angewandte Chemie International Edition; 49 (2010) 5677-5682.
- [22] Y. Huang, B. Ding, H. Gao, P. Cheng, D. Liao, S. Yan, Z. Jiang; Syntheses, structures and characterization of novel cobalt(II) mono- and bi-triazole complexes; Journal of Molecular Structure; 743 (2005) 201–207.
- [23] J. Liu, X. He, M. Shao, M. Li; Syntheses, crystal structures and characterizations of three new copper(II) azide coordination polymers with 1,2,4-triazole ligands; Journal of Molecular Structure; 919 (2009) 189-195.
- [24] S. Cudziło, M. Nita, L. Gierlotka, J. Całkowska-Nowak, B. Matyszkiewicz; Dichloran(VII) μ-tris(4-amino-1,2,4-triazol)miedzi(II) (TCuP) jako perspektywiczny inicjujący materiał wybuchowy; VII Międzynarodowa Konferencja Naukowa IPOEX 2010 - Materiały wybuchowe - Badania - Zastosowanie - Bezpieczeństwo, Instytut Przemysłu Organicznego, Materiały konferencyjne (2010) 2.

- [25] T. M. Klapötke, C. Miró Sabaté; Less sensitive transition metal salts; Central European Journal of Energetic Materials; 7, 2 (2010) 161-173.
- [26] B. E. Forch, A.W. Barrows, R.A. Beyer, J.E. Newberry, J.J. O'Reilly; *Trends observed in the laser ignition of blackpowder and JA2 propellant*; Army Research Lab Aberdeen Proving Ground; Technical Report (1994) 1-40.
- [27] T. X. Phuoc; Laser-induced spark ignition fundamental and applications; Optics and Lasers in Engineering; 44 (2006) 351–397.
- [28] P. A. Persson, R. Holmberg, J. Lee; *Rock blasting and explosives engineering*; CRC Press; Boca Raton (1993) 148.
- [29] Q. Wang, X. Li, G. Hu, X. Zhang, T. Xu; Non-primary explosive detonator; Patent US4727808 (1988).
- [30] NITRO NOBEL Gyttorb AB; *Initiating element for non-primary explosive detonators*; Patent EP365503 (1989).
- [31] NITRO NOBEL Gyttorb AB; *Pyrotechnical charge for detonators*; Patent WO97/22571 (1997).
- [32] W. M. Cobb; *Detonator or blasting cup*; Patent US2400103 (1946).
- [33] M. A. Ilyushin, I. V. Bachurina, A. V. Smirnov, I. V. Tselinsky, I. V. Shugalei; Study of the interaction of polynitro compounds with transition metals coordination complexes with 1,5-pentamethylenetetrazole as a ligand; Central European Journal of Energetic Materials; 71 (2010) 33-46.
- [34] PN-EN 13631-3; Materiały wybuchowe do użytku cywilnego Materiały wybuchowe kruszące - Część 3: Oznaczanie wrażliwości materiałów wybuchowych na tarcie; (2006).
- [35] PN-EN 13631-4; Materiały wybuchowe do użytku cywilnego Materiały wybuchowe kruszące Część 4: Oznaczanie wrażliwości na uderzenie; (2004).
- [36] PN-C-86010; Materiały wybuchowe. Oznaczanie wrażliwości na uderzenie metodą Kasta; (1993).
- [37] M. Sućeska; Test methods for explosives; Springer-Verlag, New York (1995) 25-26.
- [38] M. B. Talawar, A. P. Agrawal, M. Anniyappan, D. S. Wani, M. K. Bansode, G. M. Gore; *Primary explosives: Electrostatic discharge initiation, additive effect and its relation to thermal and explosive characteristics*; Journal of Hazardous Materials; 137 (2006) 1074–1078.
- [39] M. Sućeska; Test methods for explosives; Springer-Verlag, New York (1995) 91.

- [40] S. Cudziło, A. Maranda, J. Nowaczewski, R. Trębiński, W. A. Trzciński; Wojskowe materiały wybuchowe; Wydawnictwo Wydziału Metalurgii i Inżynierii Materiałowej Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa (2000) 240-242.
- [41] P. Cooper, S.R. Kurowski; *Introduction to the technology of explosives*; Wiley-VCH Inc.; New-York (1996) 68.
- [42] PN–C–86041; Zapalniki elektryczne. Sprawdzanie zdolności przebijania płytek olowianych; (1996).
- [43] S. Cudziło, A. Maranda, J. Nowaczewski, R. Trębiński, W. A. Trzciński; Wojskowe materiały wybuchowe; Wydawnictwo Wydziału Metalurgii i Inżynierii Materiałowej Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa (2000) 121.
- [44] M. Sućeska; Test methods for explosives; Springer-Verlag, New York (1995) 35-36.
- [45] A. V. Chernal; On the mechanism of ignition of condensed secondary explosives by a laser pulse; Combustion, Explosion, and Shock Waves; 32, 1, (1996) 8-15.
- [46] S. Cudziło, A. Maranda, J. Nowaczewski, R. Trębiński, W. A. Trzciński; Wojskowe materiały wybuchowe; Wydawnictwo Wydziału Metalurgii i Inżynierii Materiałowej Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa (2000) 239.
- [47] PN-EN 13631-14; Materiały wybuchowe do użytku cywilnego. Materiały wybuchowe kruszące. Część 14: Oznaczanie prędkości detonacji; (2005).
- [48] S. Cudziło, A. Maranda, J. Nowaczewski, R. Trębiński, W. A. Trzciński; Wojskowe materiały wybuchowe; Wydawnictwo Wydziału Metalurgii i Inżynierii Materiałowej Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa (2000) 227.
- [49] PN-C-86037; Materiały wybuchowe. Oznaczanie zdolności do wykonania pracy w bloku ołowianym; (2000).
- [50] PN-C-86035; Materiały wybuchowe. Oznaczanie względnej zdolności do wykonania pracy za pomocą wahadła balistycznego; (1999).
- [51] M. Lownds, M. P. du Plessis; *The double pipe test for commercial explosives I. Description and results*; Propellants, Explosives, Pyrotechnics; 9 (1984) 88-192.
- [52] W. A. Trzciński, S. Cudziło, *Characteristics of high explosives obtained from cylinder test data*; Chinese Journal of Energetic Materials; 1, 14 (2006) 1-7.
- [53] R. H. Cole; Underwater explosions; Princeton University Press; Princeton (1948).
- [54] G. Bjarnholt, R. Holmberg, *Explosive expansion works in underwater detonations*; Proceedings VI Symposium on Detonation, Colorado (1976).
- [55] M. Sućeska; Test methods for explosives; Springer-Verlag, New York (1995) 182-185.
- [56] A. Grządziela; Model dynamiczny oddziaływania wybuchu podwodnego; Zeszyty Naukowe Akademii Marynarki Wojennej; 2, 173 (2008) 7-17.

- [57] PN-EN 13763-15; Materiały wybuchowe do użytku cywilnego zapalniki i przekaźniki, cześć 15: Wyznaczanie równoważnika zdolności inicjowania; (2004).
- [58] P. Koślik, J. Staś, Z. Wilk, A. Zakrzewski, Research of high explosives based on RDX, HMX and CL-20 in the small scale underwater test examination, Central European Journal of Energetic Materials; 4, 3 (2007) 3-13.
- [59] I. Baranowska i inni; *Wybrane działy chemii ogólnej i metod eksperymentalnych*; Wydawnictwo Politechniki Śląskiej; Gliwice (1997) 61-64.
- [60] J. P. Agrawal, R.D. Hodgson; Organic chemistry of explosives; John Wiley & Sons Ltd.; Chichester (2007) 166.
- [61] I. Baranowska i inni; Wybrane działy chemii ogólnej i metod eksperymentalnych;
  Wydawnictwo Politechniki Śląskiej; Gliwice (1997) 60-61.
- [62] A. Bielański. *Podstawy chemii nieorganicznej*; Wydawnictwo Naukowe PWN; Warszawa (2002) 463-478.
- [63] S. F. A. Kettle; *Fizyczna chemia nieorganiczna*; Wydawnictwo Naukowe PWN; Warszawa (1999) 68-76.
- [64] *Ibid.* 82-87.
- [65] J. P. Agrawal, R. D. Hodgson; Organic chemistry of explosives; John Wiley & Sons Ltd.; Chichester (2007) 314.
- [66] R. Meyer, J. Köhler, A. Homburg; *Explosives.* 6<sup>th</sup> Ed.; Wiley-VCH & Co. KGaA, Weinheim (2007) 141.
- [67] *Ibid.* 187.
- [68] *Ibid.* 195, 175.
- [69] T. Urbański; *Chemia i technologia materiałów wybuchowych. Tom 3*; Wydawnictwo MON; Warszawa (1955) 146.
- [70] A. Wojewódka, J. Bełzowski, K. Kożuch; Nowy materiał wybuchowy inicjujący i jego zastosowanie; Zgłoszenie patentowe nr: P-384953; (2008).
- [71] A. Wojewódka, M. Romanowski, J. Bełzowski, S. Kudła; *Mieszanina pirotechniczna inicjowana laserowo i jej zastosowanie*; Zgłoszenie patentowe nr: P-384961; (2008).
- [72] A. Wojewódka, E. Misztal, J. Misztal, J. Bełzowski; *Bezpieczna pirotechniczna mieszanina opóźniająca o stabilnej prędkości palenia*; Zgłoszenie patentowe nr: P-386002; (2008).
- [73] A. Wojewódka, E. Misztal, J. Misztal, J. Bełzowski, K. Kożuch; Bezpieczna pirotechniczna mieszanina opóźniająca o stabilnej prędkości palenia; Zgłoszenie patentowe nr: P-386003; (2008).

## Spis rysunków, tabel i fotografii

# Spis rysunków

Rys. 1.	Chlorany(VII) (R-tetrazol-N <sup>2</sup> )pentaaminakobaltu(III) [8]	2
Rys. 2.	Schemat otrzymywania chloranów(VII) (R-tetrazol-N <sup>2</sup> )pentaaminakobaltu(III) 13	3
Rys. 3.	Struktura BNCP14	4
Rys. 4.	Struktura CCP i NCP	4
Rys. 5.	Struktura azotanu(V) tris(hydrazyna)niklu – NHN	5
Rys. 6.	Polimeryczna struktura chlorku palladu(II)18	8
Rys. 7.	Struktura polimerycznych kompleksów 1,2,4-triazolu	8
Rys. 8.	Struktura $[Co_3(4-AT_2)_6(NCS)_4(H_2O)_2](NCS)_2 \cdot H_2O$	8
Rys. 9.	Chemiczna struktura TCuP	9
Rys. 10.	Schemat otrzymywania adduktów z 5-nitrotetrazolem jako anionem 2	1
Rys. 11.	Komora strzałowa do badania wrażliwości na iskrę elektryczną – po lewej widok	
	wnętrza, po prawej widok z zewnątrz. 1. Elektroda ujemna, 2. Elektroda dodatnia,	
	3. Gniazdo badanej próbki, 4. Badana próbka, 5. Fotodetektor, 6. Obudowa	
	komory, 7. Uszczelka pokrywy, 8. Okienko, 9. Rygle pokrywy komory 28	8
Rys. 12.	Układ do badania wrażliwości na iskrę elektryczną - widok szczegółowy.	
	1. Elektroda ujemna, 2. Elektroda dodatnia, 3. Gniazdo badanej próbki, 4. Badana	
	próbka, 5. Fotodetektor	8
Rys. 13.	Schemat detonującego MW. 1. Rozprężające się produkty detonacji, 2. Strefa	
	reakcji, 3. Niezdetonowany MW, 4. Płaszczyzna Chapmana-Jougueta, 5. Front fali	
	detonacyjnej	0
Rys. 14.	Schemat wykonywania pomiaru prędkości masowej. 1. Czujnik, 2. Badany MW,	
	3. Bieguny elektromagnesu, 4. Końcówki do podłączenia oscyloskopu 30	0
Rys. 15.	Kształty czujników stosowanych w metodzie elektromagnetycznej. Od lewej:	
	czujnik Lorentza, czujnik klasyczny, czujnik z dwiema płaszczyznami roboczymi . 3	1
Rys. 16.	Przykładowy oscylogram otrzymany w metodzie elektromagnetycznej	
	z zaznaczonym punktem odpowiadającym płaszczyźnie Chapmana-Jougueta (CJ). 32	2
Rys. 17.	Schemat zapalnika do testu zdolności do detonacji. 1. Materiał inicjujący,	
	2. Badany związek	2

Rys. 18.	Komora strzałowa do próby przebicia płytki ołowianej. 1. Obudowa komory,
	2. Śruba dociskowa, 3. Testowy zapalnik, 4. Płytka ołowiana, 5. Podpory płytki
	ołowianej
Rys. 19.	Charakterystyka przejścia z palenia w detonację dla MWK i MWI 34
Rys. 20.	Schemat zapalnika do testu zdolności do inicjowania. 1. Badany związek -
	inicjujący, 2. Ładunek wtórny (PETN)
Rys. 21.	Testowe zapalniki do badania zdolności inicjalnej. 1. Elektryczny,
	2. Nieelektryczny, 3. Lontowy
Rys. 22.	Układ do badania zdolności inicjalnej w zależności od rodzaju pobudzenia.
	1. Komora strzałowa, 2. Czapeczka, 3. Badany materiał, 4. Materiał wybuchowy
	kruszący – ładunek wtórny, 5. Płytka ołowiana, 6. Główka zapalcza, 7. Lont
	prochowy, 8. Rurka detonująca
Rys. 23.	Schemat układu do badania wrażliwości na światło lasera. 1. Źródło
	promieniowania laserowego, 2. Rozdzielacz wiązki, 3. Zwierciadło, 4. Komora
	strzałowa, 5. Badana próbka, 6. Detektor płomienia, 7. Detektor promienia lasera,
	8. Oscyloskop
Rys. 24.	Zmodyfikowany schemat układu do badania wrażliwości na światło lasera
Rys. 25.	Układ do badania wrażliwości na światło lasera – widok ogólny. 1. Detektor
	płomienia, 2. Podstawa gniazda próbki, 3. Gniazdo próbki, 4. Badany MW,
	5. Głowica laserowa, 6. Wiązka lasera, 7. Komora strzałowa, 8. Uszczelka
	pokrywy komory
Rys. 26.	Układ do badania wrażliwości na światło lasera – widok szczegółowy
Rys. 27.	Układ do pomiaru ciągłego prędkości detonacji. 1. Zapalnik, 2. Badany MW,
	3. Otoczka, 4. Końcówki czujnika podłączane do oscyloskopu
Rys. 28.	Układ do pomiaru prędkości detonacji wg PN-EN 13631-14. 1. Zapalnik,
	2. Badany MW, 3. Otoczka, 4. Czujniki
Rys. 29.	Układ do przeprowadzania testu wybuchu podwodnego. 1. Zbiornik wodny,
	2. Układ nośny, 3. Czujnik piezoelektryczny, 4. Zapalnik doświadczalny,
	5. Izolacja tłumiąca, 6. Podłoże
Rys. 30.	Wybrane metale bloku <i>d</i>
Rys. 31.	Struktury kompleksów o LK 4 i (płaskokwadratowa.) i LK 6 (oktaedryczna) 47
Rys. 32.	Stereoizomery kompleksowego jonu chromu(III) z acetyloacetonem 50
Rys. 33.	Możliwe wiązania pierścienia tetrazolu z centralnym atomem metalu
Rys. 34.	Zakres całkowania krzywej ciśnienia fali uderzeniowej w zakresie od 0 do $P_{max}/e \dots 102$

Rys. 35.	Czas pierwszego zapadnięcia się gazowego pęcherza produktów detonacji - $t_b$ 10	)2
Rys. 36.	Przykładowy wykres zależności równoważnika energii fali uderzeniowej od masy	
	materiału wybuchowego 10	)3
Rys. 37.	Bilans masowy produkcji TCuP 11	2
Rys. 38.	Bilans masowy otrzymywania [Cu(5-AT) <sub>2</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	3

## Spis tabel

Tab. 1.	Parametry niektórych chloranów(VII) (R-tetrazol-N <sup>2</sup> )pentaaminakobaltu(III)
Tab. 2.	Wrażliwość na tarcie i uderzenie NiHN i CoHN oraz ich mieszanin 17
Tab. 3.	Wybrane parametry TCuP
Tab. 4.	Stopniowe stałe trwałości wybranych związków kompleksowych w temperaturze
	25 °C
Tab. 5.	Związki przewidziane do syntezy 50
Tab. 6.	Podsumowanie syntezy azotanowych(V) kompleksów hydrazynowych 56
Tab. 7.	Podsumowanie syntezy chloranowych(VII) kompleksów hydrazynowych 57
Tab. 8.	Podsumowanie syntezy azotanowych(V) kompleksów 1,2-etylenodiaminy 58
Tab. 9.	Podsumowanie syntezy chloranowych(VII) kompleksów 1,2-etylenodiaminy 59
Tab. 10.	Podsumowanie syntezy azotanowych(V) kompleksów 5-aminotetrazolu 61
Tab. 11.	Podsumowanie syntezy chloranowych(VII) kompleksów 5-aminotetrazolu
Tab. 12.	Podsumowanie syntezy azotanowych(V) kompleksów 5-pikryloaminotetrazolu 63
Tab. 13.	Podsumowanie syntezy chloranowych(VII) kompleksów 5-pikryloaminotetrazolu. 64
Tab. 14.	Wyniki analizy instrumentalnej i XRF azotanowych(V) kompleksów hydrazyny 66
Tab. 15.	Wyniki spektrofotometrii IR azotanowych(V) kompleksów hydrazyny 67
Tab. 16.	Wyniki analizy instrumentalnej i XRF chloranowych(VII) kompleksów
	hydrazyny
Tab. 17.	Wyniki spektrofotometrii IR chloranowych(VII) kompleksów hydrazyny 67
Tab. 18.	Wyniki analizy instrumentalnej i XRF azotanowych(V) kompleksów
	1,2-etylenodiaminy
Tab. 19.	Wyniki spektrofotometrii IR azotanowych(V) kompleksów 1,2-etylenodiaminy 68
Tab. 20.	Wyniki analizy instrumentalnej i XRF chloranowych(VII) kompleksów
	1,2-etylenodiaminy
Tab. 21.	Wyniki spektrofotometrii IR chloranowych(VII) kompleksów 1,2-etylenodiaminy. 69

Tab. 22.	Wyniki analizy instrumentalnej i XRF azotanowych(V) kompleksów
	5-aminotetrazolu
Tab. 23.	Wyniki spektrofotometrii IR azotanowych(V) kompleksów 5-aminotetrazolu 70
Tab. 24.	Wyniki analizy instrumentalnej i XRF chloranowych(VII) kompleksów
	5-aminotetrazolu
Tab. 25.	Wyniki spektrofotometrii IR chloranowych(VII) kompleksów 5-aminotetrazolu 71
Tab. 26.	Wyniki analizy instrumentalnej i XRF azotanowych(V) kompleksów
	5-pikryloaminotetrazolu
Tab. 27.	Wyniki spektrofotometrii IR azotanowych(V) kompleksów
	5-pikryloaminotetrazolu
Tab. 28.	Wyniki analizy instrumentalnej i XRF chloranowych(VII) kompleksów
	5-pikryloaminotetrazolu
Tab. 29.	Wyniki spektrofotometrii IR chloranowych(VII) kompleksów
	5-pikryloaminotetrazolu
Tab. 30.	Wartości wrażliwości na tarcie azotanowych(V) i chloranowych(VII)
	kompleksów zawierających hydrazynę jako ligand75
Tab. 31.	Wartości wrażliwości na tarcie azotanowych(V) i chloranowych(VII)
	kompleksów zawierających 1,2-etylenodiaminę jako ligand76
Tab. 32.	Wartości wrażliwości na tarcie azotanowych(V) i chloranowych(VII)
	kompleksów zawierających 5-aminotetrazol jako ligand 76
Tab. 33.	Wartości wrażliwości na tarcie azotanowych(V) i chloranowych(VII)
	kompleksów zawierających 5-pikryloaminotetrazol jako ligand 76
Tab. 34.	Wrażliwość na tarcie kilku klasycznych materiałów wybuchowych77
Tab. 35.	Wartości wrażliwości na uderzenie azotanowych(V) i chloranowych(VII)
	kompleksów zawierających hydrazynę jako ligand 79
Tab. 36.	Wartości wrażliwości na uderzenie azotanowych(V) i chloranowych(VII)
	kompleksów zawierających 1,2-etylenodiaminę jako ligand 79
Tab. 37.	Wartości wrażliwości na uderzenie azotanowych(V) i chloranowych(VII)
	kompleksów zawierających 5-aminotetrazol jako ligand 79
Tab. 38.	Wartości wrażliwości na uderzenie azotanowych(V) i chloranowych(VII)
	kompleksów zawierających 5-pikryloaminotetrazol jako ligand 80
Tab. 39.	Wrażliwość na uderzenie kilku klasycznych materiałów wybuchowych 80
Tab. 40.	Przebieg badania wrażliwości na elektryczność statyczną dla [Ni(En) <sub>3</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 83

Tab. 41.	Wartości wrażliwości na elektryczność statyczną azotanowych(V)
	i chloranowych(VII) kompleksów zawierających hydrazynę jako ligand 83
Tab. 42.	Wartości wrażliwości na elektryczność statyczną azotanowych(V)
	i chloranowych(VII) kompleksów zawierających 1,2-etylenodiaminę jako ligand 84
Tab. 43.	Wartości wrażliwości na elektryczność statyczną azotanowych(V)
	i chloranowych(VII) kompleksów zawierających 5-aminotetrazol jako ligand 84
Tab. 44.	Wartości wrażliwości na elektryczność statyczną azotanowych(V)
	i chloranowych(VII) kompleksów zawierających 5-pikryloaminotetrazol jako
	ligand
Tab. 45.	Wrażliwość na iskrę elektrostatyczną wybranych materiałów wybuchowych
Tab. 46.	Zdolność do przemiany detonacyjnej azotanowych(V) i chloranowych(VII)
	kompleksów zawierających hydrazynę jako ligand
Tab. 47.	Zdolność do przemiany detonacyjnej azotanowych(V) i chloranowych(VII)
	kompleksów zawierających 1,2-etylenodiaminę jako ligand 87
Tab. 48.	Zdolność do przemiany detonacyjnej azotanowych(V) i chloranowych(VII)
	kompleksów zawierających 5-aminotetrazol jako ligand 87
Tab. 49.	Zdolność do przemiany detonacyjnej azotanowych(V) i chloranowych(VII)
	kompleksów zawierających 5-pikryloaminotetrazol jako ligand 88
Tab. 50.	Rodzaj przemiany generowanej w prasowanym pentrycie przez azotanowe(V) i
	chloranowe(VII) kompleksy zawierające hydrazynę jako ligand
Tab. 51.	Rodzaj przemiany generowanej w prasowanym pentrycie przez azotanowe(V)
	i chloranowe(VII) kompleksy zawierające 5-aminotetrazol jako ligand 90
Tab. 52.	Wrażliwość azotanowych(V) i chloranowych(VII) kompleksów zawierających
	hydrazynę jako ligand na promieniowanie laserowe o długości fali1064 nm92
Tab. 53.	Wrażliwość azotanowych(V) i chloranowych(VII) kompleksów zawierających
	1,2-etylenodiaminę jako ligand na promieniowanie laserowe o długości fali
	1064 nm
Tab. 54.	Wrażliwość azotanowych(V) i chloranowych(VII) kompleksów zawierających
	5-aminotetrazol jako ligand na promieniowanie laserowe o długości fali 1064 nm 95
Tab. 55.	Wrażliwość azotanowych(V) i chloranowych(VII) kompleksów zawierających 5-
	pikryloaminotetrazol jako ligand na promieniowanie laserowe o długości fali
	1064 nm

Tab. 56.	Wrażliwość azotanowych(V) i chloranowych(VII) kompleksów zawierających				
	5-pikryloaminotetrazol jako ligand na promieniowanie laserowe o długości fali				
	680 nm				
Tab. 57.	Wyznaczone prędkości detonacji wybranych związków100				
Tab. 58.	Prędkości detonacji wybranych materiałów wybuchowych 100				
Tab. 59.	Porównanie maksymalnego ciśnienia fali uderzeniowej wyznaczonej w teście				
	wybuchu podwodnego azotanowych(V) i chloranowych(VII) kompleksów				
	zawierających hydrazynę jako ligand 103				
Tab. 60.	Porównanie równoważnika energii fali uderzeniowej wyznaczonego w teście				
	wybuchu podwodnego azotanowych(V) i chloranowych(VII) kompleksów				
	zawierających hydrazynę jako ligand104				
Tab. 61.	Porównanie równoważnika energii pęcherza gazowego wyznaczonego w teście				
	wybuchu podwodnego azotanowych(V) i chloranowych(VII) kompleksów				
	zawierających hydrazynę jako ligand104				
Tab. 62.	Porównanie maksymalnego ciśnienia fali uderzeniowej wyznaczonej w teście				
	wybuchu podwodnego chloranowych(VII) kompleksów zawierających				
	1,2-etylenodiaminę jako ligand				
Tab. 63.	Porównanie równoważnika energii fali uderzeniowej wyznaczonego w teście				
	wybuchu podwodnego chloranowych(VII) kompleksów zawierających				
	1,2-etylenodiaminę jako ligand				
Tab. 64.	Porównanie równoważnika energii pęcherza gazowego wyznaczonego w teście				
	wybuchu podwodnego chloranowych(VII) kompleksów zawierających				
	1,2-etylenodiaminę jako ligand				
Tab. 65.	Porównanie maksymalnego ciśnienia fali uderzeniowej wyznaczonej w teście				
	wybuchu podwodnego azotanowych i chloranowych(VII) kompleksów				
	zawierających 5-aminotetrazol jako ligand 105				
Tab. 66.	Porównanie równoważnika energii fali uderzeniowej wyznaczonego w teście				
	wybuchu podwodnego azotanowych(V) i chloranowych(VII) kompleksów				
	zawierających 5-aminotetrazol jako ligand 105				
Tab. 67.	Porównanie równoważnika energii pęcherza gazowego wyznaczonego w teście				
	wybuchu podwodnego azotanowych(V) i chloranowych(VII) kompleksów				
	zawierających 5-aminotetrazol jako ligand 106				

## Spis fotografii

Fot. 1.	Płytka	ołowiana	przebita	standardowym	zapalnikiem	skalnym,
	natychmi	astowym				
Fot. 2.	Stanowis	ko badawcze	do wyznac	zania wrażliwości	na elektryczność	é statyczną.
	1. Komor	ra strzałowa	, 2. Elekt	rody, 3. Fotodete	ktor, 4. Gener	ator iskry,
	5. Oscylo	oskop				
Fot. 3.	Układ do badania zdolności do detonacji					
Fot. 4.	Układ do badania zdolności inicjalnej. Na zdjęciu testowy zapalnik inicjowany					
	lontem pr	rochowym				
Fot. 5.	Płytka oł	owiana po pr	óbie badania	a zdolności inicjalno	ej [Ni(5-AT) <sub>3</sub> ](C	lO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> 91
Fot. 6.	Komora s	strzałowa do	badania wra	żliwości na promie	niowanie laserov	ve92
Fot. 7.	Zestaw de	o pomiaru pr	ędkości deto	onacji		