

Hydrazynowe kompleksy metali przejściowych jako perspektywiczne materiały wybuchowe

Andrzej WOJEWÓDKA, Janusz BEŁZOWSKI – Wydział Chemiczny, Politechnika Śląska; Gliwice

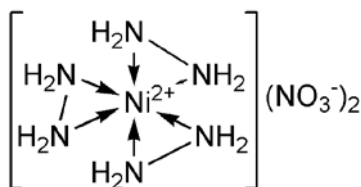
Prosimy cytować jako: CHEMIK 2011, 65, 1, 20-27

I. Wprowadzenie

Rozwój prac nad koordynacyjnymi związkami metali przejściowych jako potencjalnymi materiałami wybuchowymi, szczególnie materiałami inicjującymi, nastąpił w latach 50. i 60. ub.w., 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. XX w., kiedy to pojawiły się takie nowe materiały, jak NHN/NiHN – azotan(V) tris(hydrazyna)nikiel(II) czy HATP–nadchloran di(4-amino-3-hydrazyno-1,2,3-triazol)miedzi(II) [1 ÷ 3]. Prace te nadal się rozwijają, a otrzymywane związki niejednokrotnie wykazują niską wrażliwość na bodźce mechaniczne i wysokie parametry energetyczne [4, 5] oraz stymulację poprzez promieniowanie laserowe, mogąc stanowić bazę do budowy laserowych spłonek detonujących i zapalających [6, 7]. Nowoczesne materiały wybuchowe i środki strzałowe to także spłonki i zapalniki typu NPED – *Non Primary Explosives Detonator*, czyli niezawierające klasycznych materiałów inicjujących. Związki kompleksowe mogą stanowić doskonałe materiały do ich budowy.

I.1. Kompleksy hydrazyny

Jednym z ligandów występujących w koordynacyjnych MWI jest hydrazyna. Zespół badaczy z Chin otrzymał i przebadał związek zwany potocznie NHN – azotan(V) tris(hydrazyna)niklu [1].



Rys. 1. Struktura azotanu(V) tris(hydrazyna)niklu - NHN

Związek ten został dokładnie przebadany 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/cm³ 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 względem detonacji. Zawilgocony potrafi także wybuchać z charakterystyką: 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 inicjowania rurką detonacyjną.

Mimo niższych wrażliwości niż inne MWI, takie jak PbN₆, tetrazen czy diazodinitrofenol (DDNP), nadal trudno go zaliczyć do bezpiecznych i mało wrażliwych MWI.

I.2. Analogi NHN

Inna grupa naukowców z Chin zsyntezowała i przebadła analog NHN z grupą azydkową w roli anionu [8]. 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 tarcu o nacisku 1 kg i detonacja przy pobudzeniu impulsem płomienia pastylki prochu czarnego.

W pracy [9] 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 oraz charakterystykę mieszanin NiHN i CoHN z KClO₃, Pb₂[Fe(CN)₆], AgN₃ czy szkłem (tab. 1).

Tablica 1

Wrażliwość na tarcie i uderzenie NiHN i CoHN oraz ich mieszanin

Mieszanina (stosunek składników)	Wrażliwość na uderzenie, h ₅₀ cm	Wrażliwość na tarcie, N
NiHN	96	10
NiHN + KClO ₃		
9:1	80	10
7:3	80	5
NiHN + Pb ₂ [Fe(CN) ₆]		
9:1	53	16
7:3	51	64
NiHN + AgN ₃		
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 ₃		
9:1	53	16
7:3	51	64
CoHN + Pb ₂ [Fe(CN) ₆]		
9:1	59	40
7:3	58	64

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

2. Część eksperymentalna

Chemików i technologów materiałów wybuchowych interesuje nie tylko możliwość wykorzystania soli metali już przebadanych, ale

także i innych. Jak dotąd nie znaleziono bezpośrednich korelacji pomiędzy rdzeniem kompleksu a jego właściwościami detonacyjnymi, lecz badania prowadzi się tak, aby wprowadzony do kompleksu metal spełniał także wymogi bezpieczeństwa toksykologicznego, z uwzględnieniem jego dostępności i ceny, a przede wszystkim, aby zastosowana sól umożliwiała otrzymanie założonej struktury kompleksu.

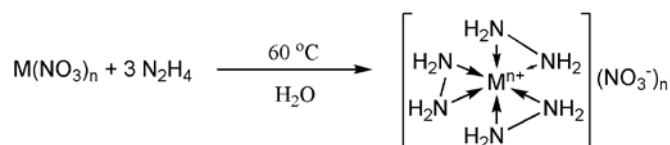
2.1. Synteza i potwierdzenie struktury

Zaplanowano syntezę hydrazynowych kompleksów miedzi, rtęci, chromu, kobaltu, niklu, cynku oraz kadmu w analogach azotanowych i nadchloranowych (rys. 2, 3). Wysoki potencjał redukujący hydrazyny uniemożliwił uzyskanie kompleksów miedzi i rtęci. Badania wstępne wykazały, iż nadchloran tris(hydrazyna)niklu wykazuje tak wysoką wrażliwość na tarcie, że zaniechano jego syntezy w większej skali umożliwiającej przebadanie jego cech użytkowych.

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 (tab. 3 ÷ 7).

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

2.1.1. Analogi azotanowe



Rys. 2. Schemat otrzymywania azotanowych kompleksów hydrazyny

W kolbie stożkowej o pojemności 500 cm³, umieszczonej w łaźni wodnej, zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne, termometr i wkraplacz, umieszczano 0,02 mol odpowiedniego azotanu, po czym dodawano 200 cm³ wody. We wkraplaczu umieszczano 4,12 cm³ (3,30 g; 0,066 mol) 80% roztworu wodzianu hydrazyny. Roztwór soli mieszano i ogrzewano do osiągnięcia temp. 60°C. Wkraplało roztwór hydrazyny przez ok. 30 min. Po wdropleniu całości, roztwór mieszano jeszcze przez 60 min., po czym przenoszono na wyparkę rotacyjną i odparowywano do sucha. Otrzymany osad rekrytalizowano z etanolu (tab. 2).

Tablica 2

Podsumowanie syntezy azotanowych kompleksów hydrazynowych

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

Tablica 3
Wyniki analizy instrumentalnej i XRF azotanowych kompleksów hydrazyny

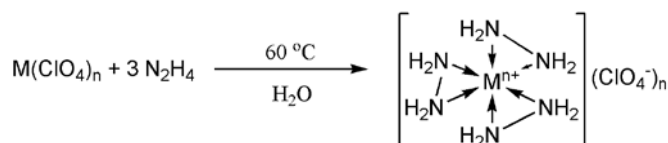
Lp.	Związek	Analiza elementarna, %						Analiza XRF, %	
		Obliczono			Oznaczono			M _{obl.}	M _{ozn.}
		C	H	N	C	H	N		
1.	[Co(Hz) ₃](NO ₃) ₃	0,00	2,61	31,73	0,00	2,66	31,79	19,07	19,02
2.	[Ni(Hz) ₃](NO ₃) ₂	0,00	4,34	40,19	0,00	4,26	40,26	21,05	21,01
3.	[Zn(Hz) ₃](NO ₃) ₂	0,00	4,24	39,24	0,00	4,20	39,29	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) ₃](NO ₃) ₃	0,00	3,62	37,73	0,00	3,73	37,87	15,56	15,68

Tablica 4

Wyniki spektrofotometrii IR azotanowych kompleksów hydrazyny

Lp.	Związek	Spektroskopia IR (KBr), cm ⁻¹	
		NO ₃	NH ₂
1.	[Co(Hz) ₃](NO ₃) ₃	1381	1624, 3265
2.	[Ni(Hz) ₃](NO ₃) ₂	1385	1628, 3241
3.	[Zn(Hz) ₃](NO ₃) ₂	1381	1624, 3261
4.	[Cd(Hz) ₃](NO ₃) ₂	1354	1597, 3265
5.	[Cr(Hz) ₃](NO ₃) ₃	1362	1620, 3234

2.1.2. Analogi nadchloranowe



Rys. 3. Schemat otrzymywania nadchloranowych kompleksów hydrazyny

W kolbie stożkowej o pojemności 500 cm³, umieszczonej w łaźni wodnej, zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne, termometr i wkraplacz, umieszczano roztwór zawierający 0,02 mol odpowiedniego nadchloranu, po czym dodawano 200 cm³ wody. We wkraplaczu umieszczano 4,12 cm³ (3,30 g; 0,066 mol) 80% roztworu wodzianu hydrazyny. Roztwór soli mieszano i ogrzewano do osiągnięcia temp. 60°C. Wkraplało roztwór hydrazyny przez ok. 30 min. Po wdropleniu całości, roztwór mieszano jeszcze przez 60 min., po czym przenoszono na wyparkę rotacyjną i odparowywano do sucha. Otrzymany osad rekrytalizowano z etanolu (tab.5).

Tablica 5

Podsumowanie syntezy nadchloranowych kompleksów hydrazynowych

Lp.	Użyty nadchloran	Masa nadchloranu, g	Otrzymany związek	Masa związku, g	Wydajność reakcji, %
1.	Co(ClO ₄) ₂	5,16	[Co(Hz) ₃](ClO ₄) ₃	3,76	46,1
2.	Ni(ClO ₄) ₂	5,15	[Ni(Hz) ₃](ClO ₄) ₂	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) ₃](ClO ₄) ₂	8,60	93,2
5.	Cr(ClO ₄) ₃	7,01	[Cr(Hz) ₃](ClO ₄) ₃	9,11	91,0

Tablica 6

Wyniki analizy instrumentalnej i XRF nadchloranowych kompleksów hydrazyny

Lp.	Związek	Analiza elementarna, %						Analiza XRF, %	
		Obliczono			Oznaczono			M _{obl.}	M _{ozn.}
		C	H	N	C	H	N		
1.	[Co(Hz) ₃] (ClO ₄) ₃	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	29,68
4.	[Cr(Hz) ₃] (ClO ₄) ₃	0,00	2,71	18,82	0,00	2,70	18,78	11,65	11,76

Tablica 7

Wyniki spektrofotometrii IR nadchloranowych kompleksów hydrazyny

Lp.	Związek	Spektroskopia IR (KBr), cm ⁻¹	
		ClO ₄	NH ₂
1.	[Co(Hz) ₃](ClO ₄) ₃	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

2.2. Badanie cech bezpieczeństwa stosowania

2.2.1. Wrażliwość na tarcie

Badanie wrażliwości na tarcie nowo otrzymanych materiałów wybuchowych wyznaczono w oparciu o standard PN-EN 13631-3:2006. Próby prowadzono do wyznaczenia dwóch granic wrażliwości: górnej granicy 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 (tab. 8).

Tablica 8

Wartości wrażliwości na tarcie azotanowych i nadchloranowych kompleksów zawierających hydrazynę jako ligand

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

2.2.2. Wrażliwość 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 granicy 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 (tab. 9).

Tablica 9

Wartości wrażliwości na uderzenie azotanowych i nadchloranowych kompleksów zawierających hydrazynę jako ligand

Związek	Wrażliwość na uderzenie, Nm		Związek	Wrażliwość na uderzenie, Nm	
	GGN	DGW		GGN	DGW
[Co(Hz) ₂] (NO ₃) ₃	---	> 25	[Co(Hz) ₃] (ClO ₄) ₃	---	> 25
[Ni(Hz) ₃] (NO ₃) ₂	9	10	[Ni(Hz) ₃] (ClO ₄) ₂	---	---
[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) ₃] (NO ₃) ₃	---	> 25	[Cr(Hz) ₃] (ClO ₄) ₃	1	2

2.2.3. Badanie wrażliwości na elektryczność statyczną

Brak jest uregulowań standaryzacyjnych dotyczących badania materiałów wybuchowych pod kątem ich wrażliwości na elektryczność statyczną. W niniejszych badaniach posłużono się metodą i aparaturą opracowaną przez Instytut Przemysłu Organicznego w Warszawie Oddział w Krupskim Młynie do wyznaczania wrażliwości na elektryczność statyczną.

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 znajdującym się pomiędzy dwiema elektrodami.

Tablica 10

Wartości wrażliwości na elektryczność statyczną azotanowych i nadchloranowych kompleksów zawierających hydrazynę jako ligand

Związek	Energia iskry, J		Związek	Energia iskry, J	
	GGN	DGW		GGN	DGW
[Co(Hz) ₂](NO ₃) ₃	2,000	2,250	[Co(Hz) ₃](ClO ₄) ₃	0,720	0,840
[Ni(Hz) ₃](NO ₃) ₂	0,023	0,027	[Ni(Hz) ₃](ClO ₄) ₂	---	---
[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) ₃](NO ₃) ₃	1,000	1,167	[Cr(Hz) ₃](ClO ₄) ₃	1,500	1,750

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 uruchamiano generator iskry. Po naładowaniu kondensatorów do wymaganego napięcia, wyzwalało iskry. Jeżeli została zaobserwowana reakcja w materiale, tj. nastąpił trzask, błysk, uległ spaleniowi lub zwęgleniu, energię iskry obniżano i powtarzano badanie z nową próbką. Próbkę obserwowano była także przez fotodetektor, który w momencie wygenerowania przez nią płomienia przekazywał impuls do oscyloskopu.

Próby prowadzono, aż do wyznaczenia dwóch granic wrażliwości: górnej granicy 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.

3. Podsumowanie

Syntezę azotanowych i nadchloranowych kompleksów kobaltu, cynku, kadmu, niklu i chromu z hydrazyną, można przeprowadzić w kontrolowany, bezpieczny sposób z zadowalającymi wydajnościami w warunkach laboratoryjnych bez konieczności stosowania drogich, niewodnych rozpuszczalników. Analiza elementarna, IR oraz XRF potwierdziła strukturę otrzymanych kompleksów i ich czystość po jednorazowej krystalizacji.

Relatywnie najniższą wrażliwość na bodziec tarcia wykazują związki chromu, cynku oraz kadmu, z wyjątkiem $[Cd(Hz)_3](ClO_4)_2$, który wykazuje wrażliwość jak typowy 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 $[Ni(Hz)_3](NO_3)_2$, którego wrażliwość na poziomie 20 N jest potwierdzona doniesieniami literaturowymi [1]. Jego analog nadchloranowy, 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 określona.

Wrażliwości niektórych klasycznych MW na tarcie: azydek ołowiu – 0,1 N; trinitrozorcynian ołowiu – 1,5 N; piorunian rtęci (biały) – 5,0 N; tetrazen – 8,0 N; pentryt – 60 N; heksogen – 120 N; oktogen – 120 N [10], pokazują, że nowo otrzymane MW nie są zbyt wrażliwe, a co za tym idzie nadmiernie niebezpieczne w pracy z nimi.

Badane związki wykazują wysoką odporność na bodziec uderzeniowy. Większość z nich nie inicjuje się przy uderzeniu młota spadowego o energii 25 Nm, którą uznano za wyznaczoną górną wartość. Odstępstwem od średniej wykazuje się $[Cr(Hz)_3](ClO_4)_3$, dla którego wartości granic 1 i 2 Nm oznaczają wysoką wrażliwość na tego typu bodziec. Pozostałe, wykazujące wrażliwość na poziomie 6-9 Nm, nie mogą być zaliczone do specjalnie wrażliwych biorąc pod uwagę fakt, że takie klasyczne MW jak pentryt czy azydek ołowiu wykazują dużo niższe wartości tego parametru (azydek ołowiu – 7,5 Nm; trinitrozorcynian ołowiu – 15 Nm; piorunian rtęci (biały) – 2 Nm; tetrazen – 2 Nm; pentryt – 3 Nm; heksogen – 7,5 Nm; oktogen – 7,4 Nm; tetryl – 3Nm) [11].

Wrażliwość na elektryczność statyczną nie jest elementem klasycznej analizy MW na bodźce proste. Badanie to jest jednak ważne, gdyż możliwość wygenerowania iskry elektrostatycznej podczas transportu i pracy z MW jest duża.

Badane związki wykazywały różne wrażliwości na tego typu bodziec. Najbardziej wrażliwym okazał się być $[Cd(Hz)_3](ClO_4)_2$, który swoje najwyższe wrażliwości objawił także w badaniu wrażliwości na tarcie i uderzenie. Związek ten posiada potwierdzone właściwości jako MWI [12] i wykazuje wrażliwości charakterystyczne dla tej grupy związków. W odniesieniu do literaturowych wartości wrażliwości na bodziec elektrostatyczny (azydek ołowiu – 0,037 – 0,113 μ J; trinitrozorcynian ołowiu – 0,40 – 0,72 μ J; 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) [13], badane związki są umiarkowanie wrażliwe na iskry.

Otrzymane związki stanowią perspektywiczne MW możliwe do zastosowania zarówno w środkach strzałowych, jak i jako samodzielne materiały wybuchowe, czy też składniki mieszanin inicjujących czy zapalających.

Literatura

1. 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; No. 1997, **12**, 317-320.
2. A.V. Chernai, V. V. Sobolev, V. A. Chernai, M. A. Ilyushin and A. Długashek: *Laser Ignition of Explosive Compositions Based on di-(3-hydrazino-4-amino-1,2,3-triazole)-Copper(II) Perchlorate*. Combustion, Explosion, and Shock Waves 2003, **39**, 3, 335-339.
3. J. S. Chhabra, M. B. Talawar, P. S. Makashir, S. N. Asthana and Haridwar Singh. Journal of Hazardous Materials 2003, **99**, 225-239.
4. 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 Material 2010, **177**, 146-149.
5. A. Wojewódka, J. Belzowski, Z. Wilk, J. Staś: *Energetic characteristics of transition metal complexes*. Journal of Hazardous Materials 2009, **171**, 1175-1177.
6. S. Cudziło, R. Szmigielski: *Synthesis and investigation of some di-(R-1,2,4-triazolato)copper(II) perchlorates*. Biuletyn WAT 2003, **12**, 5-17.
7. A. Wojewódka, J. Belzowski, M. Romanowski, S. Kudła: *Pyrotechnic mixture ignited by low power laser light; 6th International Conference IPOEX 2009 – Explosives – Research – Application – Safety*. Conference materials, 2009, **23**.
1. Z. Liu, T. Zhang, J. Zhang, S. Wang: *Studies on three-dimensional coordination polymer $[Cd_2(N_2H_4)_2(N_3)_4]_n$: Crystal structure, thermal decomposition mechanism and explosive properties*. Journal of Hazardous Materials 2008, **154**, 832-838.
2. J.S. Chhabra, M.B. Talawar, P.S. Makashir, S.N. Asthana, Haridwar Singh: *Synthesis, characterization and thermal studies of (Ni/Co) metal salts of hydrazine: potential initiatory compounds*. Journal of Hazardous Materials 2003, **A99**, 225-239.
3. R. Meyer, J. Köhler, A. Homburg; Explosives. 6th Ed.; Wiley-VCH & Co. KGaA, Weinheim 2007, **141**.
4. R. Meyer, J. Köhler, A. Homburg; Explosives. 6th Ed.; Wiley-VCH & Co. KGaA, Weinheim 2007, **187**.
5. A. Wojewódka, J. Belzowski, K. Kozuch: *Nowy materiał wybuchowy inicjujący i jego zastosowanie*. Zgłoszenie patentowe nr: P-384953; 26 lutego 2008.
6. 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, Ustroń 6-9 czerwca 2010; Materiały konferencyjne, s. 2.

Dr hab. inż. Andrzej WOJEWÓDKA, prof. Pol. Śl. jest absolwentem Wydziału Chemicznego Politechniki Śląskiej (1974), na którym uzyskał stopień naukowy doktora (1988). Habilitacja w Państwowym Naukowo-Badawczym Instytucie Ochrony Pracy w Kijowie w 2004 r. Medal Edukacji Narodowej 2005 r. Zainteresowania naukowe: chemia i technologia materiałów wybuchowych. Autor 46 artykułów naukowych, 45 referatów i posterów, 13 patentów i zgłoszeń patentowych.

Mgr inż. Janusz BŁZOWSKI jest absolwentem Wydziału Chemicznego Politechniki Śląskiej (2005). Obecnie jest asystentem na Wydziale Chemicznym Politechniki Śląskiej kontynuującym pracę doktorską a także absolwentem studiów podyplomowych z „Kryminalistyki” na Akademii Polonijnej w Częstochowie. Zainteresowania naukowe: chemia i technologia materiałów wybuchowych, synteza organiczna, kryminalistyka. Autor i współautor 7 artykułów naukowych i popularno-naukowych, 8 referatów i posterów konferencyjnych oraz 6 zgłoszeń patentowych.

Hydrazine complexes of transition metals as perspective explosives

Andrzej WOJEWÓDKA, Janusz BEŁZOWSKI - Silesian University of Technology, Faculty of Chemistry, Gliwice; Poland

Please cited as: CHEMIK 2011, 65, 1, 20-27

1. Introduction

Research on coordination compounds of transition metals as potential explosives, particularly primary explosives, thrived in the 1950s and 1960s. However, their extremely high sensitivity to mechanical stimuli disrupted this research. A revival has been observed since the 1980s, when new materials appeared, such as NHN/NiHN – nickel hydrazinium nitrate, or HATP – di-(4-amino-3-hydrazino-1,2,3-triazole)-copper(II) perchlorate [1 ÷ 3]. The research is on-going, and the compounds obtained frequently show low sensitivity to mechanical stimuli and high energetic parameters [4, 5] and stimulation by laser radiation, and may therefore be used in the manufacture of laser detonators and primers [6-7]. Modern explosives and blasting agents also include NPED (*Non Primary Explosives Detonator*) type detonators and blasting cups. Complex compounds may constitute excellent material for formulating these.

1.1. Hydrazine complexes

One of the ligands present in coordination primary explosives is hydrazine. A research team in China had prepared and studied a compound usually referred to as NHN – nickel hydrazinium nitrate [1].

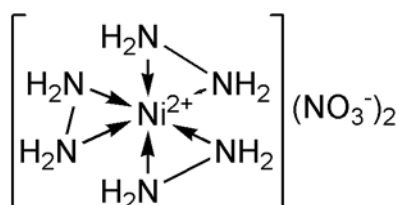


Fig. 1. Structure of nickel hydrazinium nitrate (NHN)

This compound has been examined and described in detail. The following data have been presented: solubility in water, acetone, ethanol, methanol and ether; detonation velocity; sensitivity to friction, impact and electric spark; effect of compacting pressure on density and explosive transformability at given compacting pressure. The study has shown that the compound was practically insoluble in such solvents as water, alcohols, ether; its detonation velocity at maximum density of 1.7 g/cm³ was 7000 m/s, its impact sensitivity was within 21 ÷ 26 cm as tested by dropping a weight of 400 g. The result of friction sensitivity tests carried out under the pressure of 588.4 kPa, was 12% reaction, whereas the minimum energy of an electric spark that caused firing of NHN was 0.02 J.

The tests have also shown that NHN could be dead-pressed. Above the pressure of 60 MPa the amount of deflagration increased in relation to detonation. The explosivity vs. moisture content characteristics were as follows: 25% water – 80% explosions, 35% water – 20% explosions, 40% water – 0% explosions.

Testing of initiating power showed that the mass of NHN required for detonating pressed PETN was 150 mg when using fuse head and 120 mg when using detonating tube.

Despite lower sensitivity than other primary explosives, such as PbN₆, tetrazene or diazodinitrophenol (DDNP), it still could hardly be considered a safe or low sensitive primary explosive.

1.2. NHN analogues

Another research team in China had synthesized and studied an NHN analogue having an azide group as the anion [8]. This compound, however, was less sensitive to mechanical stimuli and flame – 50 cm in the drop hammer (800g) test, 72% explosions caused by friction under the pressure of 1 kg, and detonation under the action of flame of a black powder pellet.

J. S. Chhabra *et al.* [9] reported on their work on NiHN and its cobalt analogue CoHN. In addition to studies on synthesis, thermal stability and structural analysis, sensitivities to friction and impact were presented along with the characterization of NiHN and CoHN mixtures with KClO₃, Pb₂[Fe(CN)₆], AgN₃ and glass (Tab. I).

Table I

Friction and impact sensitivities of NiHN and CoHN and mixtures thereof

Mixture (component ratio)	Impact sensitivity h_{50} , cm	Friction sensitivity, N
NiHN	96	10
NiHN + KClO ₃	9:1	10
	7:3	5
NiHN + Pb ₂ [Fe(CN) ₆]	9:1	16
	7:3	64
NiHN + AgN ₃	100:2.5	8
	100:5.0	8
	100:10.0	6
NiHN + glass	100:2.5	10
	100:5.0	10
	100:10.0	8
CoHN	59	60
CoHN + KClO ₃	9:1	16
	7:3	64
CoHN + Pb ₂ [Fe(CN) ₆]	9:1	40
	7:3	64

The tests have also shown that CoHN had no initiating properties like NiHN. NiHN could be used as an explosive alone and in mixtures. CoHN could be used effectively as a propellant or an additive to propellants and powders.

2. Experimental

Chemists and process engineers dealing with explosives are interested not only in the use of metal salts already studied, but also in

other metal salts. No direct correlation has so far been found between the core of the complex and its detonation properties. Studies are conducted in such manner as to ensure that the metal introduced into the complex is toxicologically safe, readily available at reasonable price, and above all, that the salt used enables the formation of the adopted complex structure.

2.1. Synthesis and structure confirmation

Our plan included the synthesis of hydrazine complexes of copper, mercury, chromium, cobalt, nickel, zinc and cadmium in nitrate and perchlorate analogues (Figs. 2, 3). The high reduction potential of hydrazine precluded the obtaining of copper and mercury complexes. Preliminary tests revealed that nickel hydrazinium nitrate had such high sensitivity to friction that its synthesis on a larger scale enabling the study of its performance was abandoned.

Structural analysis was performed in order to confirm the structure of the complexes obtained. Elemental analysis showed that the compounds contained carbon, nitrogen and hydrogen. X-ray fluorescence spectroscopy confirmed the presence of a metal in the sample, while infrared spectroscopy confirmed the content of individual structural components of the complexes (Tab. 3 ÷ 7).

C, H and N elemental analysis was performed on a Perkin Elmer Series II CHNS/O Analyzer 2400, IR spectra of solids (KBr pellet) were obtained on a BioRad FTIR I 75S spectrometer within the spectral range of $640 \div 4000 \text{ cm}^{-1}$, whereas metals were determined on an EDXRF Spectro Xepos analyzer.

2.1.1. Nitrate analogues

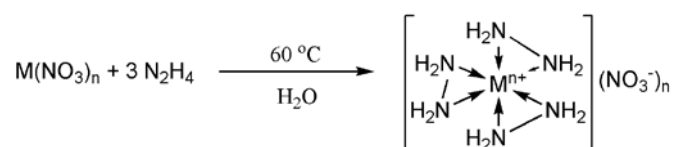


Fig. 2. Preparation route for hydrazine nitrate complexes

Into a 500 cm³ conical flask placed in a water bath and equipped with a mechanical stirrer, thermometer and dropping funnel, 0.02 mole of appropriate nitrate were introduced, followed by 200 cm³ water. The dropping funnel was filled with 4.12 cm³ (3.30 g; 0.066 mole) of 80% solution of hydrazine hydrate. The salt solution was stirred and heated to 60°C. The hydrazine solution was added dropwise over a period of ca. 30 minutes. After all of the hydrazine solution was added the solution was stirred for another 60 minutes, after which it was transferred into a rotary evaporator and evaporated to dryness. The residue obtained was recrystallized from ethanol (Tab. 2).

Table 2

Summary of synthesis of hydrazine nitrate complexes

#	Nitrate used	Nitrate amount, g	Compound obtained	Compound amount, g	Reaction yield, %
1	Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	5.82	[Co(Hz) ₃](NO ₃) ₃	3.13	47.0
2	Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	6.82	[Ni(Hz) ₃](NO ₃) ₂	6.06	91.1
3	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	5.95	[Zn(Hz) ₃](NO ₃) ₂	6.16	90.8
4	Cd(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	6.17	[Cd(Hz) ₃](NO ₃) ₂	7.24	93.7
5	Cr(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	8.00	[Cr(Hz) ₃](NO ₃) ₃	7.23	93.4

Table 3

Results of instrumental and XRF analysis of hydrazine nitrate complexes

#	Compound	Elemental analysis, %						XRF analysis, %	
		Calculated			Determined			M _{cal.}	M _{det.}
		C	H	N	C	H	N		
1	[Co(Hz) ₃](NO ₃) ₃	0.00	2.61	31.73	0.00	2.66	31.79	19.07	19.02
2	[Ni(Hz) ₃](NO ₃) ₂	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) ₃](NO ₃) ₃	0.00	3.62	37.73	0.00	3.73	37.87	15.56	15.68

Table 4

Results of IR spectrophotometry of hydrazine nitrate complexes

#	Compound	IR spectroscopy (KBr), cm ⁻¹	
		NO ₃	NH ₂
1	[Co(Hz) ₃](NO ₃) ₃	1381	1624, 3265
2	[Ni(Hz) ₃](NO ₃) ₂	1385	1628, 3241
3	[Zn(Hz) ₃](NO ₃) ₂	1381	1624, 3261
4	Cd(Hz) ₃ (NO ₃) ₂	1354	1597, 3265
5	[Cr(Hz) ₃](NO ₃) ₃	1362	1620, 3234

2.1.2. Perchlorate analogues

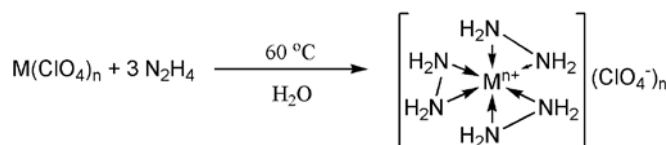


Fig. 3. Preparation route for hydrazine perchlorate complexes

In a 500 cm³ conical flask placed in a water bath and equipped with a mechanical stirrer, thermometer and dropping funnel, 0.02 mole of respective perchlorate were introduced, followed by 200 cm³ water. The dropping funnel was filled with 4.12 cm³ (3.30 g; 0.066 mole) of 80% solution of hydrazine hydrate. The salt solution was stirred and heated to 60°C. The hydrazine solution was added dropwise over a period of ca. 30 minutes. After all of the hydrazine solution was added the solution was stirred for another 60 minutes, after which it was transferred into a rotary evaporator and evaporated to dryness. The residue obtained was recrystallized from ethanol (Tab.5).

Table 5

Summary of synthesis of hydrazine perchlorate complexes

#	Perchlorate used	Perchlorate amount, g	Compound obtained	Compound amount, g	Reaction yield, %
1	Co(ClO ₄) ₂	5.16	[Co(Hz) ₃](ClO ₄) ₂	3.76	46.1
2	Ni(ClO ₄) ₂	5.15	[Ni(Hz) ₃](ClO ₄) ₂	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) ₃](ClO ₄) ₂	8.60	93.2
5	Cr(ClO ₄) ₃	7.01	[Cr(Hz) ₃](ClO ₄) ₃	9.11	91.0

Table 6

Results of instrumental and XRF analysis of hydrazine perchlorate complexes

#	Compound	Elemental analysis, %						XRF analysis, %	
		Calculated			Determined			M _{cal.}	M _{det.}
		C	H	N	C	H	N		
1	[Co(Hz) ₃](ClO ₄) ₃	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	29.68
4	[Cr(Hz) ₃](ClO ₄) ₃	0.00	2.71	18.82	0.00	2.70	18.78	11.65	11.76

Table 7

Results of IR spectrophotometry of hydrazine perchlorate complexes

#	Compound	IR spectroscopy (KBr), cm ⁻¹	
		ClO ₄	NH ₂
1	[Co(Hz) ₃](ClO ₄) ₃	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

2.2. Safety of use testing

2.2.1. Friction sensitivity

The obtained explosives were tested for friction sensitivity in accordance with the PN-EN 13631-3:2006 standard. The tests were performed until two sensitivity limits were determined: upper insensitivity limit (UIL), that is the highest load at which no reaction was obtained in the material tested in six subsequent trials, and lower sensitivity limit (LSL), that is the lowest load at which a reaction was obtained in the material tested in at least one out of six trials (Tab. 8).

Table 8

Friction sensitivity values of nitrate and perchlorate complexes containing hydrazine as the ligand

Compound	Friction sensitivity, N		Compound	Friction sensitivity, N	
	UIL	LSL		UIL	LSL
[Co(Hz) ₂](NO ₃) ₃	54	60	[Co(Hz) ₃](ClO ₄) ₃	28	36
[Ni(Hz) ₃](NO ₃) ₂	20	24	[Ni(Hz) ₃](ClO ₄) ₂	< 1	---
[Zn(Hz) ₃](NO ₃) ₂	360	> 360	[Zn(Hz) ₃](ClO ₄) ₂	180	192
[Cd(Hz) ₃](NO ₃) ₂	192	216	[Cd(Hz) ₃](ClO ₄) ₂	1.5	2
[Cr(Hz) ₃](NO ₃) ₃	60	64	[Cr(Hz) ₃](ClO ₄) ₃	84	96

2.2.2. Impact sensitivity

The obtained explosives were tested for impact sensitivity in accordance with the PN-EN 13631-4:2006 standard.

The tests were performed until two impact sensitivity limits were determined: upper insensitivity limit (UIL), that is the highest impact energy at which no reaction was obtained in the material tested in six subsequent trials, and lower sensitivity limit (LSL), that is the lowest impact energy at which a reaction was obtained in the material tested in at least one out of six trials (Tab.9).

Table 9

Impact sensitivity values of nitrate and perchlorate complexes containing hydrazine as the ligand

Compound	Impact sensitivity, Nm		Compound	Impact sensitivity, Nm	
	UIL	LSL		UIL	LSL
[Co(Hz) ₂](NO ₃) ₃	---	> 25	[Co(Hz) ₃](ClO ₄) ₃	---	> 25
[Ni(Hz) ₃](NO ₃) ₂	9	10	[Ni(Hz) ₃](ClO ₄) ₂	---	---
[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) ₃](NO ₃) ₃	---	> 25	[Cr(Hz) ₃](ClO ₄) ₃	1	2

2.2.3. Sensitivity to static electricity

There are no standards concerning testing of explosives with regard to their sensitivity to static electricity. In our tests we have applied a method and apparatus developed by the Institute of Industrial Organic Chemistry in Warsaw (IPO), Krupski Młyn Branch, for determining sensitivity to static electricity.

The basic component of the apparatus was a spark generator comprising a high voltage power supply and a battery of capacitors. The power supply charges the battery of capacitors of defined capacity, at set voltage, after which the battery of capacitors is discharged in the form of a spark through the compound tested placed between two electrodes.

Table 10

Static electricity sensitivity values of nitrate and perchlorate complexes containing hydrazine as the ligand

Compound	Spark energy, J		Compound	Spark energy, J	
	UIL	LSL		UIL	LSL
[Co(Hz) ₂](NO ₃) ₃	2.000	2.250	[Co(Hz) ₃](ClO ₄) ₃	0.720	0.840
[Ni(Hz) ₃](NO ₃) ₂	0.023	0.027	[Ni(Hz) ₃](ClO ₄) ₂	---	---
[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) ₃](NO ₃) ₃	1.000	1.167	[Cr(Hz) ₃](ClO ₄) ₃	1.500	1.750

A standard sample of the tested compound was placed in the pocket of the electrode socket; it was covered with a foil disk with a central hole and secured with a cap. The top and bottom electrodes were brought closer together and the spark generator was actuated.

After the capacitors were charged to the required voltage, a spark was triggered. If a reaction was observed in the material tested, i.e. when a sound of a crack or a flash occurred, or the material had burnt or charred, then the test was repeated with a new sample using lower spark energy. The sample was also observed by a photo detector, which transmitted an impulse to an oscilloscope when a flame occurred.

The tests were performed until two sensitivity limits were determined: upper insensitivity limit (UIL), that is the highest spark energy, at which no reaction was obtained in the material tested in six subsequent trials, and lower sensitivity limit (LSL), that is the lowest spark energy at which a reaction was obtained in the material tested in at least one out of six trials.

3. Summary

Synthesis of nitrate and perchlorate hydrazine complexes of cobalt, zinc, cadmium, nickel and chrome can be carried out in a controlled and safe manner with satisfactory yields under laboratory conditions without the need to use expensive inaqueous solvents. Elemental, IR and XRF analyses have confirmed the structure of the complexes obtained and purity thereof after single crystallization.

The lowest sensitivity to fracture was shown by compounds of chromium, zinc and cadmium, except for $[\text{Cd}(\text{Hz})_3](\text{ClO}_4)_2$, which showed sensitivity equal to that of typical primary explosives. Sufficiently safe in use and processing proved to be the compounds of cobalt and nickel, in the case of which the load that triggered a reaction of the material reached tens or even hundreds of N. One exception was $[\text{Ni}(\text{Hz})_3](\text{NO}_3)_2$, the sensitivity of which at a level of 20 N was reported in the literature [1]. Its perchlorate analogue showed such high sensitivity to friction that after synthesizing 2 g of this compound further studies on it were halted, and its precise friction sensitivity has not been determined during the tests.

Friction sensitivities of some traditional explosives (lead azide – 0.1 N; lead trinitroresorcinate – 1.5 N; mercury fulminate (white) – 5.0 N; tetrazene – 8.0 N; PETN – 60 N; hexogen – 120 N; octogen – 120 N [10], show that the explosives obtained are not very sensitive, and are thereby not exceedingly hazardous in handling.

The compounds tested showed high resistance to impact stimulus. Most of them were not initiated by a drop hammer impact of 25 Nm, which was adopted as the set upper limit. One exception was $[\text{Cr}(\text{Hz})_3](\text{ClO}_4)_3$, in the case of which the limits of 1 and 2 Nm indicated high sensitivity to this type of stimulus. The other compounds, the sensitivities of which were determined at the level of 6 to 9 Nm, should not be deemed exceedingly sensitive if one takes into account the fact that the corresponding values for such traditional explosives as PETN or lead azide are much lower (lead azide – 7.5 Nm; lead trinitroresorcinate – 15 Nm; mercury fulminate (white) – 2 Nm; tetrazene – 2 Nm; PETN – 3 Nm; hexogen – 7.5 Nm; octogen – 7.4 Nm; tetryl – 3 Nm) [11].

Sensitivity to static electricity is not part of usual testing of the reaction of explosives to simple stimuli. Such test, however, is important as the probability of producing an electrostatic spark during transportation and handling of explosives is high.

The compounds studied demonstrated diverse sensitivities to this type of stimulus. $[\text{Cd}(\text{Hz})_3](\text{ClO}_4)_2$ proved to be the most sensitive, and it also showed the highest sensitivity in friction and impact tests. This compound has the properties of a primary explosive [12] and the sensitivities it shows are characteristic of this group of materials. In relation to the sensitivities to electrostatic stimulus reported in the literature (lead azide – 0.037 - 0.113 μJ ; lead trinitroresorcinate – 0.40 - 0.72 μJ ; tetrazene – 2.0 - 7.6 mJ; PETN – 300 - 436 mJ; μ -tris(4-amino-1,2,4-triazole)-copper(II) chlorate – 120 - 198 mJ) [13], the compounds studied showed moderate sensitivity values.

The compounds obtained constitute prospective explosives that could be used both in blasting agents, as well as form explosives on their own or be included as ingredients of detonating or priming materials.

Literature

1. 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; No. 1997, **12**, 317-320.
2. 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 2003, **39**, 3, 335-339.
3. J. S. Chhabra, M. B. Talawar, P. S. Makashir, S. N. Asthana and Haridwar Singh. Journal of Hazardous Materials 2003, **99**, 225-239.
4. 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 Material 2010, **177**, 146-149.
5. A. Wojewódka, J. Belzowski, Z. Wilk, J. Staś: *Energetic characteristics of transition metal complexes*. Journal of Hazardous Materials 2009, **171**, 1175-1177.
6. S. Cudziło, R. Szmigielski: *Synthesis and investigation of some di-(R-1,2,4-triazolato)copper(II) perchlorates*. Biuletyn WAT 2003, **12**, 5-17.
7. A. Wojewódka, J. Belzowski, M. Romanowski, S. Kudła: *Pyrotechnic mixture ignited by low power laser light; 6th International Conference IPOEX 2009 – Explosives - Research - Application – Safety*. Conference materials, 2009, **23**.
8. Z. Liu, T. Zhang, J. Zhang, S. Wang: *Studies on three-dimensional coordination polymer $[\text{Cd}_2(\text{N}_2\text{H}_4)_2(\text{N}_3)_n]_n$: Crystal structure, thermal decomposition mechanism and explosive properties*. Journal of Hazardous Materials 2008, **154**, 832-838.
9. J.S. Chhabra, M.B. Talawar, P.S. Makashir, S.N. Asthana, Haridwar Singh: *Synthesis, characterization and thermal studies of (Ni/Co) metal salts of hydrazine: potential initiatory compounds*. Journal of Hazardous Materials 2003, A99, 225-239.
10. R. Meyer, J. Köhler, A. Homburg; Explosives. 6th Ed.; Wiley-VCH & Co. KGaA, Weinheim 2007, 141.
11. R. Meyer, J. Köhler, A. Homburg; Explosives. 6th Ed.; Wiley-VCH & Co. KGaA, Weinheim 2007, 187.
12. A. Wojewódka, J. Belzowski, K. Kozuch: *Nowy materiał wybuchowy inicjujący i jego zastosowanie*. Zgłoszenie patentowe nr: P-384953; 26 lutego 2008.
13. 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, Ustroń 6-9 czerwca 2010; Materiały konferencyjne, s. 2.

Andrzej WOJEWÓDKA, Prof. (D.Sc; Eng)- graduated from the Silesian University of Technology, Faculty of Chemistry (1974), where he acquired Ph.D. degree in 1988. D.Sc. degree acquired (2004) in National Research Institute for Labor Protection in Kiev. Medal of National Education in 2005. Scientific interests: chemistry and technology of explosives. Author of 46 scientific articles, 45 of conference reports and posters and 13 of patents applications.

Janusz BELZOWSKI, M.Sc. Eng- graduated from the Silesian University of Technology, Faculty of Chemistry (2005). At present he is an assistant in Faculty of Chemistry on Silesian University of Technology with continuation of Ph.D. thesis, also graduate of postgraduate studies "Forensic science". Scientific interests: chemistry and technology of explosives, organic synthesis, forensic science. He is the author and co-author of 7 scientific and popular-scientific articles, 8 conference reports and posters and 6 patent applications.