

UNIVERZITA PARDUBICE  
FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

2013

Robin Fučík

Univerzita Pardubice

Fakulta chemicko-technologická

Třaskaviny na bázi diazo a diazoniových sloučenin (bez dinolu)

Robin Fučík

Bakalářská práce

2013

## **Zadání Práce**

## **Prohlášení autora**

Prohlašuji, že jsem tuto práci vypracoval samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využil, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

Byl jsem seznámen s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., autorský zákon, zejména se skutečností, že Univerzita Pardubice má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona, a s tím, že pokud dojde k užití této práce mnou nebo bude poskytnuta licence o užití jinému subjektu, je Univerzita Pardubice oprávněna ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložila, a to podle okolností až do jejich skutečné výše.

Souhlasím s prezenčním zpřístupněním své práce v Univerzitní knihovně.

V Pardubicích dne 18. 7. 2013

Robin Fučík

## **Poděkování**

Rád bych poděkoval svému vedoucímu bakalářské práce, panu Ing. Robertu Matyášovi, Ph.D. za trpělivost a odborné rady, které mi poskytoval po celou dobu psaní této práce. Rád bych také poděkoval svému zaměstnavateli, RNDr. Ladislavu Drožovi, Ph.D. za poskytnutí odborných konzultací a za to, že mi umožnil při zaměstnání studovat a také své přítelkyni, Bc. Evě Průchové celkově za psychickou podporu při dokončování studia.

## **Anotace**

Bakalářská práce „Třaskaviny na bázi diazo a diazoniových sloučenin (bez dinolu)“ se zabývá problematikou třaskavin z oblasti diazosloučenin, které již v historii byly zkoumány a které nakonec nenalezly praktické uplatnění jako třaskaviny. Právě tyto dříve zavržené látky by mohly být posouzeny jako ekologicky akceptovatelná náhrada olovnatých a rtuťnatých sloučenin. Práce se zaměřuje na popis fyzikálních a chemických vlastností, výbušných charakteristik a způsobů přípravy vybraných třaskavin s obsahem diazo- či diazoniové skupiny.

## **Klíčová slova**

Třaskaviny, diazosloučeniny, perchloráty diazosloučenin, citlivost, iniciační mohutnost.

## **Title**

Primary explosives- diazo compounds

## **Annotation**

The thesis "Explosives based on diazo and diazonium compounds (without dinol)" is focused on explosives, from the diazocompounds that has ever been researched and didn't find the practical application as explosives. These substances that has been previously deprecated could be considered as an environmentally acceptable alternative to lead and mercury compounds. The work focuses on the description of the physical and chemical properties, explosive characteristics and methods of preparations of selected explosives containing diazo- or diazonium groups.

## **Keywords**

Primary explosives, diazo compounds, perchlorates of diazocompounds, sensitivity, initiation efficiency.

## Obsah

1. Úvod .....	9
2. Základní pojmy .....	12
3. Diazoniové sloučeniny .....	14
3.1. Diazosloučeniny benzenu a jeho derivátů .....	14
3.2. Diazonium perchloráty .....	27
4. Závěr .....	39
5. Seznam použité literatury .....	41

## Seznam obrázků a tabulek

Tabulka 1 – Slučovací teplo vybraných třaskavin.....	14
Tabulka 2 - Srovnání vlastností benzendiazonium nitrátu I. ....	15
Tabulka 3 - Srovnání vlastností benzendiazonium nitrátu II. ....	15
Tabulka 4 - Přehled vlastností některých komplexů benzendiazonium chloridu. ....	17
Tabulka 5 - Výbušinářské parametry vybraných derivátů diazoniumnaftalen perchlorátu.....	28
Tabulka 6 - Srovnávací pokus na citlivost k nárazu za stejných podmínek. ....	31
Tabulka 7 - Mezní náplně 3-nitrobenzendiazonium perchlorátu pro vybrané trhavin. ....	34
Tabulka 8 - Výbušinářské parametry vybraných derivátů diazoniumbenzen perchlorátu. ....	35
Tabulka 9 - Výbušinářské parametry vybraných derivátů bifenylobisdiazonium perchlorátu...	37
Obrázek 1 - 0,1 g výbušiny ložené volně na 0,9 mm hliníkového plechu.....	32
Obrázek 2 - 0,1 g třaskaviny ložené volně na 0,6 mm ocelovém plechu. ....	33



## Seznam použitých zkratk

b.t.	bod tání
DINOL	2-diazo-4,6-dinitrofenol
DMF	dimethylformamid
EtOAc	ethylacetát
HF-Pyr	směs kyseliny fluorovodíkové a pyridinu
hmot.	hmotnostních
kys.	kyselina
kys. pikrová	2,4,6-trinitrofenol
<i>m</i> -	meta poloha
nitromanit	(2R,3R,4R,5R)-hexan-1,2,3,4,5,6-hexol-1,2,3,4,5,6-hexanitrát
NON-TOX	látky nevykazující toxicitu
<i>o</i> -	ortho poloha
<i>p</i> -	para poloha
PEG	polyethylenglykol
PEG-NO <sub>2</sub>	polyethylenglykol s absorbovaným oxidem dusičitým
Tetryl	2,4,6-Trinitrophenylmethylnitramine
TNRO	2,4,6 trinitrobenzen-1,3-diolát olovnatý
TNT	2,4,6-trinitrotoluen

# 1. Úvod

Třaskaviny jsou látky, které se liší od ostatních energetických materiálů svou vlastností velmi rychlého přechodu od hoření až k detonaci. K této přeměně může dojít v malém váhovém množství (řádově do 1 g). Další významnou vlastností třaskavin je jejich vysoká citlivost k některému z vnějších mechanických podnětů. Většinou postačí jednoduchý vnější impuls, např. elektrická jiskra, tření, náraz, nápich aj. Použití třaskavin lze rozdělit podle výstupní energie. V rozbuškách se po počátečním impulsu a detonační přeměně uvolní energie v rázové vlně, pro použití v roznětkách a zápalkách je potřeba uvolnění energie tepelné – plamenu.

První třaskaviny byly popsány až v 17. století. Byla to především třaskavá rtuť, kterou r. 1800 po upadnutí v zapomenutí znovuobjevil E. Howard, která se dočkala praktického použití (1). Nejprve byla používána v zápalkách do palných zbraní, avšak skutečný rozvoj nastal až po patentování třaskavé rtuti (společně s dynamitem) A. Nobelem roku 1867 pro použití v prvních rozbuškách, které se podobaly dnešním systémům (2). Následně byla v Rakousku třaskavá rtuť navržena pro plnění do tzv. rychlozápalných zápalnic – prvních bleskovic (3). Přes zjevně kladné vlastnosti má použití třaskavé rtuti i své nevýhody. Prakticky již od jejího objevení se vědci potýkali s nebezpečnou citlivostí, pro použití ve větším množství bránila i její vysoká cena a v neposlední řadě i vysoká toxicita.

Kvůli výše zmíněným důvodům a rozvoji v chemii byl na přelomu 19. a 20. století objeven a navržen jako náhrada za třaskavou rtuť v rozbuškách azid olovnatý, či azid stříbrný. Tato skupina azidů vynikala výhodou jak chemických, fyzikálních, tak i výbušinářských vlastností. Navíc jsou snadno, bezpečně a kontrolovatelně vyrobitelné. Nespornou výhodou obou azidů je, že je nelze přelisovat. Další výhodou je vysoká iniciační mohutnost azidů, díky čemuž se mohou používat od miligramových množství. Kvůli ceně a dalším faktorům se především azid olovnatý stal ve 20. století jednou z nejpoužívanějších třaskavin vůbec. Prakticky se azidy používají dodnes díky jejich iniciační schopnosti, nízké ceně a dlouhodobě ověřené technologii výroby (3).

Stejně tak i u zápalkových složí došlo k vývoji. Z počátku používaný černý prach a různé mechanismy roznětu nahradilo znovuobjevení třaskavé rtuti (fulminátu rtuťnatého) E. Howardem (1). Prvním patentem pro její použití v zápalkách byl patent z roku 1807 od skotského duchovního A. J. Forsytha (3, 20). Později se používaly směsi třaskavé rtuti se

surmou a chlorečnanem draselným, případně se přidávaly látky pro zvýšení citlivosti směsi, např. jemně mleté sklo. V průběhu času se poměry složek v této směsi měnily jen málo a až ke konci 19. století bylo snahou nahradit chlorečnan jako oksylichovadlo, nicméně hlavní složkou byla stále třaskavá rtuť. Teprve v 2. polovině 20. století se začal používat trinitroresorcinát olovnatý (TNRO), neboli styfnát olovnatý, zejména z důvodu vysoké toxicity rtuti (4). Styfnát se prakticky používá dodnes především do zápalek nábojů malého kalibru (5).

Jednou z dalších používaných třaskavin je diazodinitrofenol (DINOL). Tato látka je vůbec první popsanou diazosloučeninou, kterou Griess popsal spolu s dalšími diazosloučeninami ve své práci již roku 1858. Připravil ji diazotací kys. pikraminové (6). V průběhu historie byla popsána řada dalších diazosloučenin s možnými výbušnými vlastnostmi. Jediný DINOL se díky svým výbušným parametrům, na rozdíl od ostatních diazosloučenin, díky vyhovující stabilitě, stal součástí různých iniciačních systémů. Jeho vlastnostem a popisům výbušných charakteristik se věnovala řada studií, počínaje Lenzem, který jako první popsal jeho výbušné vlastnosti roku 1892 (4). Další studie fyzikálních a výbušinářských vlastností přidal Clark roku 1933 (7), později pak Vaughan a Phillips roku 1947 (34) a další přidali Pluciński se Smoleńskim roku 1952 (4). DINOL je prakticky jedinou jednoduše dostupnou náhradou za azid olovnatý a zároveň je to jediná prakticky používaná diazosloučenina v iniciačních systémech – zejména v Japonsku a USA (4,8).

V posledních letech se můžeme setkat s všeobecným „ekotrendem“. Napříč všemi průmyslovými odvětvími je snahou omezit toxicitu výroby či používaných materiálů a zamezit zápornému ekologickému dopadu na životní prostředí a zdraví všeobecně. Tomuto trendu se tedy logicky nemohly vyhnout ani třaskaviny či energetické materiály obecně. Pravděpodobně nejvíce se to týká právě azidu olovnatého či TNRO, kde je snahou nahradit tyto sloučeniny obsahující toxické olovo jinými NON-TOX sloučeninami. Jeho toxicita je všeobecně známá (9).

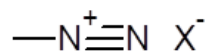
Posledním trendem a nutností ve vývoji třaskavin je tedy přizpůsobit se tomuto ekotrendu. Existují dvě možné cesty. Ta první je snaha získat nové netoxické sloučeniny, které umožní patentovou a výrobní ochranu. Na druhou stranu jsou takové sloučeniny přes kladné výbušinářské a toxické vlastnosti nevhodné po stránce chemické – myšleno hlavně po stránce syntetické. Většina doposud používaných třaskavin byla syntetizována snadno –

v jednom, či několika jednoduchých krocích. U nových látek to mohou být i několika stupňové a složité syntézy vycházející z poměrně drahých látek.

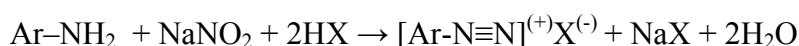
Druhou cestou je přezkoumání starších, zavržených a nepoužívaných látek, což je také cílem této práce. Tyto látky se s ohledem na technický vývoj a vývoj znalostí nemusí zdát již nepoužitelné. Prakticky jedinou vhodnou, netoxickou a snadno připravitelnou látkou je již prozkoumaný DINOL. Cílem této práce je tedy vypracovat přehled vybraných ostatních diazosloučenin, které by mohly být díky svým vlastnostem použity jako třaskaviny.

## 2. Základní pojmy

### Diazoniové sloučeniny



Diazoniové sloučeniny jsou charakterizovány skupinou  $\text{—N}_2^+$ . Tyto sloučeniny jsou tvořeny výhradně u aromátu. Alifatické diazoniové sloučeniny jsou sice známé, ale jsou velmi nestabilní a prakticky ihned se rozkládají. Při diazotační reakci se na primární aromatické aminy působí vhodným diazotačním činidlem v kyselém prostředí nadbytku anorganické kys. Jako činidlo můžeme použít alkylnitrit, oxid dusitý nebo dusičitý, nitrosylchlorid a alkalické dusitany. Mechanismus diazotace spočívá v reakci elektrofilního nitrosoniového iontu s nukleofilním dusíkem aminu, která je následována sérií posunů a konečnou eliminací vody (10). V praxi se nejvíce setkáme s použitím dusitanu sodného. Diazotaci můžeme tedy popsat obecnou rovnicí (11):



Produktem reakce je diazoniová sůl.

Diazoniové soli bývají málo chemicky stálé, ale velmi reaktivní. Všechny tyto látky mají společnou vlastnost – na vlhku a světlo se celkem snadno a rychle rozkládají. Poskytují celou řadu důležitých reakcí, díky čemuž slouží jako výchozí látka pro přípravu různých derivátů arenů, pro výrobu azobarviv, léčiv a v neposlední řadě také výbušnin (3,7).

### Stabilita diazosloučenin

Jak již bylo řečeno výše, diazosloučeniny jsou chemicky poměrně málo stabilní. Běžně se tyto látky neizolují v pevném stavu a jen výjimečně se lze s nimi setkat v suchém stavu. Díky vysoké citlivosti ke tření a nárazu mohou totiž snadno vybuchnout. Se všemi těmito solemi je zapotřebí pracovat se zvláštní opatrností, a to i když jsou ve vlhkém stavu. Již Griess (6), který je také objevitelem první diazosloučeniny vůbec, udává, že by se mělo pracovat preventivně jen s několika gramy těchto látek, při manipulaci používat otevřených misek a skladovat je v tenkostěnných nádobách, aby při explozi odlétalo málo skla. O škodách způsobených explozí diazo-solí se píše již v první Griessově publikaci (6). Značný vliv na stabilitu diazoniových sloučenin a jejich výbušnost má anion. Obvykle jsou sírany

nebo chloridy více stabilní než např. dusičnany. Zavedení elektronegativních skupin do jádra, hlavně nitro skupiny, má za následek zvýšení stability, účinnosti a výbušnářských charakteristik (3). Další poměrně zásadní skupinou jsou chloristany diazoniových sloučenin, kde k výbušným vlastnostem a potenciálu diazosloučenin značně přispívá i chloristanový anion.

### **Diazosloučeniny jako výbušiny**

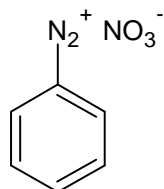
Prakticky jako první navrženou náhradu za nejvíce používaný fulminát rtuťnatý, v oblasti třaskavin, lze považovat látky s diazo-, či diazoniovou skupinou. Byl to právě Griess, objevitel prvních diazo-látek, který navrhl využití jejich výbušného potenciálu, pro užití do rozbušek (6). DINOL dodnes zůstal jedinou prakticky používanou diazoniovou sloučeninou jako třaskavina.

Důležité sloučeniny v tomto ohledu jsou ze skupiny diazonitrofenolů, z nichž některé došly uplatnění v oblasti třaskavin. Řada z nich byla navržena alespoň pro použití v iniciačních systémech (17). Stejně tak chloristany diazosloučenin byly zkoumány pro svoje výbušné parametry. Další skupinou diazosloučenin navrženou pro použití v iniciačních systémech byly chloristany a hlavně deriváty nitrobenzondiazonium chloristanů (47).

### 3. Diazoniové sloučeniny

#### 3.1. Diazosloučeniny benzenu a jeho derivátů

##### Benzendiazonium nitrát



Benzendiazonium nitrát byl ve Francii nazýván jako fulminát anilinu. Jako první jej popsali a připravili Berthelot a Vielle (12) už roku 1881. Tato diazoniová sůl tvoří bílé jehlicovité krystalky, které mohou být v temném a suchém prostředí uchovávány měsíce, avšak na světle a vlhku jsou nestálé a časem mění barvu. Nejprve na růžovou, posléze na hnědou a nakonec až do černa, kdy se rozkládají za vzniku plynů (12).

Benzendiazonium nitrát má při 15 °C hustotu rovnu 1,37 g / cm<sup>3</sup>, je velmi kyprý a špatně se lisuje. Jak udává Berthelot a Vielle (12), tak je to sloučenina se záporným slučovací teplem -198,5 kJ / mol. Srovnání udává Marshall ve své publikaci (13), kde porovnává tuto sůl s ostatními třaskavinami. Viz Tabulka 1.

Tabulka 1 - Slučovací teplo vybraných třaskavin (13).

Látka	Vzorec	Slučovací teplo	
		kJ / mol	kJ / kg
Fulminát rtuťnatý	Hg(CNO) <sub>2</sub>	263,4	925,3
Fulminát stříbrný	AgCNO	185,9	1239,3
Azid olovnatý	PbN <sub>6</sub>	443,4	1523,9
Trichloramin	NCl <sub>3</sub>	161,2	1339,8
Tetranitrid tetrasíry	S <sub>4</sub> N <sub>4</sub>	133,6	2897,3
Diazoniumbenzen nitrát	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> N <sub>2</sub> NO <sub>3</sub>	198,5	1126,3

Pozn.: V původní publikaci je uváděné slučovací teplo záporné. Bylo to tak kvůli tehdejšímu zvyklostem.

Tato látka je velmi citlivá již na slabý vnější podnět (tření, náraz). Má dobrou sypkost a těžko se lisuje. Při zahřátí na 90 °C hlasitě vybuchuje. Výbuchové teplo je rovno 480,7 kJ / mol, jak uvádí Tenney (14). Marshall dále uvádí některé parametry vybraných tehdy známých třaskavin. Viz. Tabulka 2 (13).

**Tabulka 2 - Srovnání vlastností benzendiazonium nitrátu I. (13).**

Látka	Hustota (g / cm <sup>3</sup> ) <sup>1)</sup>	Pracovní schopnost (cm <sup>3</sup> ) <sup>2)</sup>	Teplota vzbuchu °C <sup>1)</sup>
Azid stříbrný	3,38	22,6	290
Fulminát rtuťnatý	3,37	25,6	190
Benzendiazonium nitrát	1,46	43,1	90
Nitrogen sulphide	2,11	39,2	190
Fulminát sodný	1,65	14,9	150
Rtuťnatá sůl nitromethanu	2,45	7,5	160

1) Způsob měření neuveden.

2) Pracovní schopnost třaskavin v olověném válci byla měřena u každé látky v množství 2 g. Toto množství bylo nalisováno do rozbušky s pojistkou a vloženo do olověného válce úměrně menšího než se používá pro měření pracovní schopnosti trhavin.

Marshall došel k závěru, že azid stříbrný a fulminát rtuťnatý jsou jediné látky z výše uvedených, které mají dostatečnou iniciační mohutnost k tomu, aby mohly být použity do rozbušek. Zároveň podotkl, že benzendiazonium nitrát je látkou natolik citlivou, že nemůže být prakticky použit (13). Z tabulky je zřejmý značný rozdíl v energii uvolněné při výbuchu benzendiazonium nitrátu oproti ostatním třaskavinám.

V Tabulce 3 jsou shrnuty některé výbušné a fyzikální vlastnosti benzendiazonium nitrátu v porovnání s fulminátem rtuťnatým uvedené Wöhlerem a Matterem (15).

**Tabulka 3 - Srovnání vlastností benzendiazonium nitrátu II. (15).**

Vlastnost	Benzendiazonium nitrát	Fulminát rtuťnatý
Teplota vzbuchu <sup>1)</sup>	90 °C	190 °C
Spalné teplo	678 kJ / kg	403 kJ / kg
Průrazový test <sup>2)</sup>	1 g neprorazil	1 g prorazil
Trauzlův test <sup>3)</sup>	průměr výdutě – 1,45 cm objem výdutě – 43,1 ml	průměr výdutě – 3,37 cm objem výdutě – 25,6 ml

1) Způsob měření neuveden.

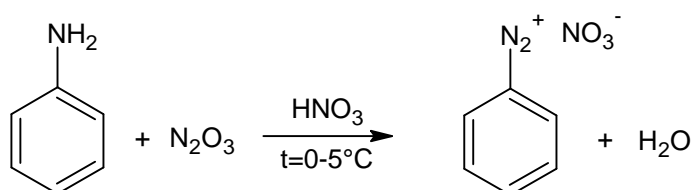
2) 3 mm olověná destička.

3) 2 g vzorku.



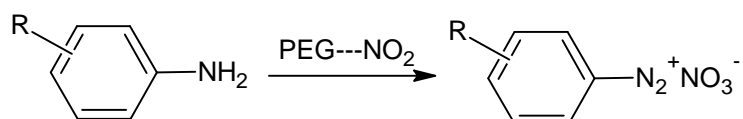
Autoři dále uvádí, že benzendiazonium nitrát má malou akcelerační přeměnu, a tak není schopen iniciovat ani kys. pikrovou. Berthelot a Vielle (12) přirovnali tuto diazoniovou sůl kvůli jejím výbušným parametrům právě k fulminátu rtuťnatému. Dále uvádějí, že je více citlivý i na slabé vnější podněty a teplo a při výbuchu má větší detonační tlak než fulminát rtuťnatý.

Berthelot a Vielle (12) uvádí snadnou přípravu benzendiazonium nitrátu. Připravili jej probubláváním chlazeného vodného roztoku nitrátu anilinu oxidem dusitým dle rovnice:



Produkt poté přečistili a vysráželi etherem za vzniku objemné sraženiny krystalů benzendiazonium nitrátu.

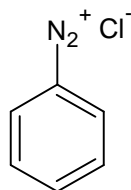
Novější metodu přípravy uvádí Zhang a kol. (16). Autoři takto získali výtěžek 87 % benzendiazonium nitrátu. Obecně se na deriváty anilinu rozpuštěné v PEG působí oxidačně a zároveň diazotačně pomocí PEG-NO<sub>2</sub>. V tomto konkrétním případě se anilin rozpustí v PEG a následně se přidá PEG-NO<sub>2</sub>. Po ukončení reakce se vzniklý benzendiazonium nitrát vysráží diethyletherem a rekrystalizuje se DMF a ethanolem. Tak se získá suchá, bezvodá a čistá sůl. Rovnice obecné reakce:



Jimi navržený způsob je zajímavý tím, že dosahuje vysokého výtěžku čistého a bezvodého produktu.

Marks a Clerk navrhli benzendiazonium nitrát roku 1939 pro použití v rozbuškách jako příměs k azidu olovnatému v podílu 5 – 15 %. Předností tohoto řešení je snížení zápalné teploty primární složky (17).

## Benzendiazonium chlorid



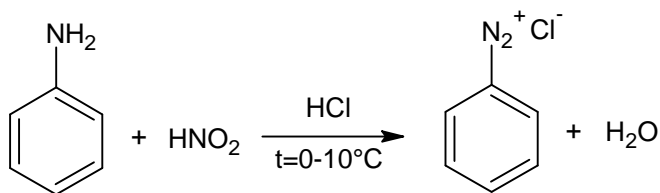
Bzendiazonium chlorid je bezbarvá krystalická látka. Je lehce rozpustná ve vodě a méně rozpustná v alkoholu. Tato sůl je velmi hygroskopická. Na vzduchu a při teplotě nad 10 °C se vlivem vlhkosti rozkládá postupně až na fenol, při tom mění barvu až na hnědou. Stabilitou a rozkladem se zabýval Hantzsch (18). Z jeho měření vycházeli při měření rozkladu diazoniumbenzen chloridu Cain a Nicoll (19). Tato měření byla určena především pro průmysl azo-barviv. U benzendiazonium chloridu dokázali, že průběh rozkladu v rozmezí teplot 20 – 60 °C je rovnoměrný a nevykazuje významné odchylky.

Kyslíková bilance je -165 %. Suchá sůl je značně citlivá již na mírný vnější podnět a ihned přechází do výbuchu. Spolu s dalšími látkami tvoří komplexní sloučeniny, z nichž některé mají zajímavé parametry. Jejich přehled je uveden v Tabulce 4 (20).

**Tabulka 4 - Přehled vlastností některých komplexů benzendiazonium chloridu (20).**

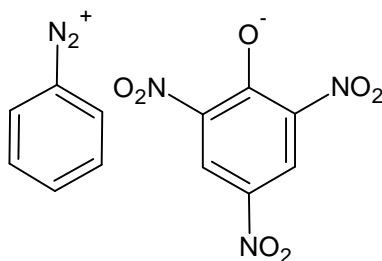
Látka	Bod tání (°C)	Teplota vzbuchu (°C)	Další vlastnosti
$C_6H_5N_2^+Cl^- + BiCl_3$	85 – 87	120	bezbarvé krystaly
$C_6H_5N_2ClBr_2$	61		velmi nestabilní, červeno-žluté krystaly
$C_6H_5N_2Cl_2I$	86 – 87 (rozklad)		žluté jehličkovité krystaly
$2(C_6H_5N_2^+Cl^-) + PbCl_4$	nestabilní	80 – 81	červeno-žluté krystaly
$C_6H_5N_2^+Cl^- + HgCl_2$	122 (rozklad)		bílé jehličkovité krystaly
$C_6H_5N_2^+Cl^- + 2Hg(CN)_2$ (H <sub>2</sub> O)		107 (b.t.)	jehličkovité krystaly
$2(C_6H_5N_2^+Cl^-) + PtCl_4$			vybuchuje při zahřátí, žluté krystaly
$C_6H_5N_2^+Cl^- + ZnCl_2$			sraženina, vybuchla při sušení ve vakuové sušárně (21)

Při přípravě benzendiazonium nitrátu musí být teplota reakce řízena pod 10 °C. Jeho příprava je jednoduchá a probíhá podle následující reakce, kdy je k čištění produktu doporučen alkohol a vykrystalizování z etheru (18):



Bzendiazonium chlorid byl navržen především pro přípravu azobarviv a pro použití ve fotochemii. Právě v oboru barviv je zahrnut do několika patentů jejich příprav (22, 23).

### Bzendiazonium pikrát

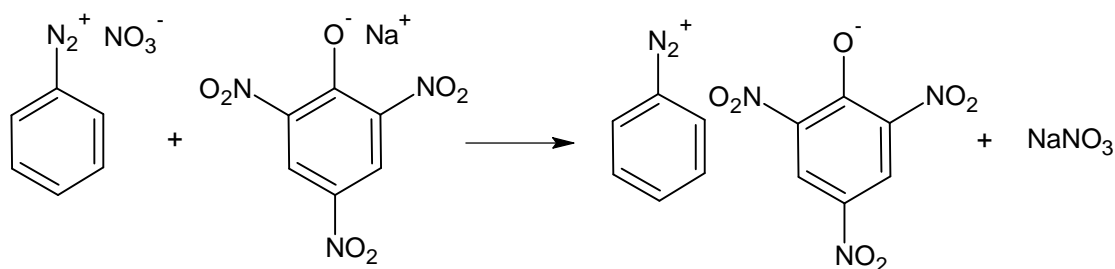


Bzendiazonium pikrát byl popsán relativně pozdě, a to až r. 1951 Huisgenem a Horeldem (24). Autoři se v této publikaci zabývali stabilitou různých diazosloučenin, mezi nimiž se především věnovali derivátům a solím diazoniumbenzenu.

Sůl tvoří jasně žluté jehličkovité krystaly. Je nerozpustná ve vodě, ethanolu i benzenu. Při pokojové teplotě krystaly mění povrchovou barvu na lehce zelenou.

Bzendiazonium pikrát připravený podle Huisgena je jako jeden z mála relativně stabilních benzendiazoniových solí relativně bezpečný pro další práci. Spontánní výbuchy nebyly nikdy pozorovány. K iniciaci nedochází ani při slabším tření kovovou špachtlí. Avšak při prudším zacházení dochází k rychlému rozkladu. K výbuchu dochází při 85 °C (zaznamenáno při měření b.t.) (24).

Příprava této soli je založena na prosté reakci pikrátu sodného s vodným roztokem benzendiazonium nitrátu.



V další Huisgenovo publikaci (25) je uveden jiný způsob přípravy z kys. pikrové, která se rozpustí v benzenu a diazotuje se několik hodin pomocí nitrosoacteanilidu. Po reakci se vzniklé krystaly promyjí a suší. Autoři pro tuto metodu přípravy udávají výtěžek 86 % teorie. Popis reakčních podmínek a kinetiky této a dalších reakcí shrnuje Huisgen a Nakaten v další publikaci (26).

### Benzendiazonium hydrogensulfát

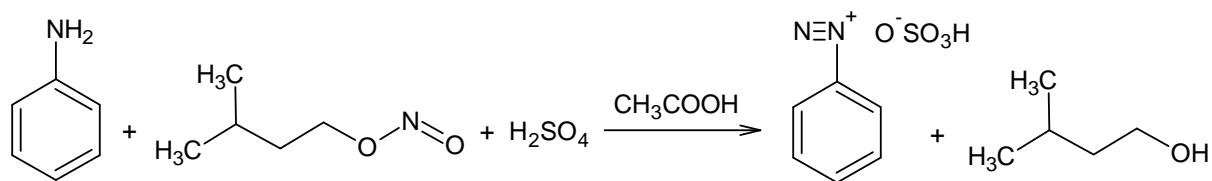


Bzendiazonium hydrogensulfát poprvé připravil a popsal už roku 1866 Griess, společně s řadou dalších aromatických diazosloučenin (27). Tato sůl vytváří bílé jehličkovité krystaly. Je snadno rozpustná ve vodě. V alkoholu se rozpouští méně než ve vodě a v etheru je prakticky nerozpustná. Toho lze využít při čištění. Kvůli své velké hygroskopičnosti se musí uchovávat v absolutním suchu. Na vzduchu rychle váže vlhkost a rozkládá se za vývinu plynů. Oproti ostatním solím diazoniumbenzenu při tření a nárazu vybuchuje s menší razancí a uvolněnou energií. Teplota vzbuchu benzendiazonium hydrogensulfátu je 100 °C (27).

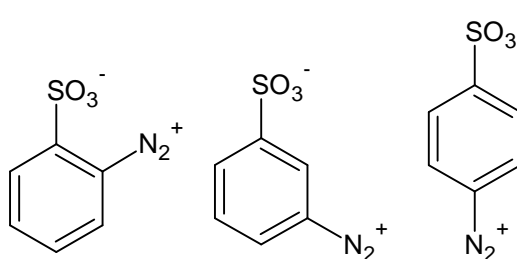
Griess jako první navrhl přípravu vycházející z benzendiazonium nitrátu. Ke koncentrovanému vodnému roztoku této látky se za nízké teploty (0 – 5 °C) postupně nadávkuje kys. sírová. Následně se směs smíchá s alkoholem a posléze etherem, kdy dojde k vyloučení diazoniumbenzen hydrogensulfátu. Ten se ještě několikrát přečistí rekrystalizací směsí alkohol-diethylether.

Knoevenagel ve své publikaci uvádí vhodnější způsob přípravy, jehož předností je vyšší bezpečnost vzhledem k náhradě benzendiazonium nitrátu jako výchozí látky anilinem (28). Reakce opět probíhá za nízké teploty (0 – 4 °C) Do směsi anilinu a ledové kys. octové se

přidává stechiometrické množství kys. sírové a pomalu se dávkuje amylnitrit. Reakce probíhá podle rovnice:



### Benzendiazoniumsulfonové kyseliny

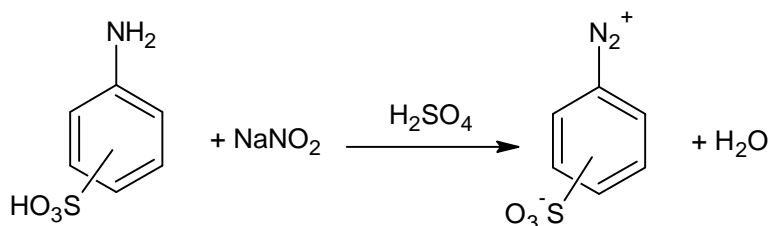


Celkem jsou známy tři stabilní izomery benzendiazoniumsulfonové kys. *O*-, *m*- a *p*-diazoniumbenzensulfonová kys. Jejich vlastnosti poprvé studovali a popsali již roku 1895 Gerilowski a Hantzsch (29).

Izomery *ortho* a *para* tvoří bezbarvé jehličkovité krystaly. Rozkládají se v horké vodě a alkoholu. Oba izomery jsou citlivé i na menší vnější podněty, při zahřátí náhle vybuchují (29).

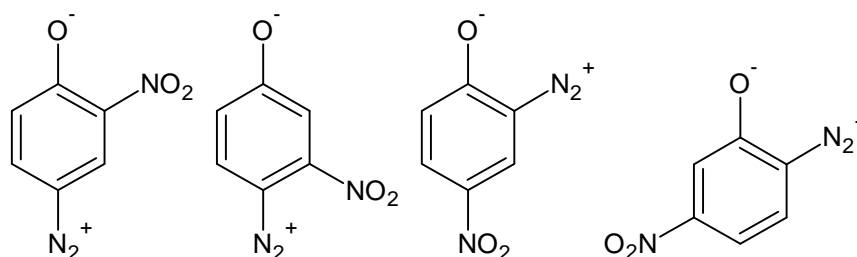
Nejvhodnější vlastnosti pro praktické použití v primárních složích jeví *p*-derivát. Důvodem je jeho menší citlivost v porovnání s ostatními izomery. Pro praktické použití má také dostatečnou teplotu vzbuchu 150 °C (29).

Všechny tři izomery lze připravit diazotací dusitanem sodným příslušné anilinsulfonové kys. v prostředí kys. sírové :



*Para* izomer byl navržen Clerkem a Marksem r. 1940 k použití do roznětných směsí. (17). Autoři navrhují jeho přidavek k azidu olovnatému v množství 10 – 15 %. Předností tohoto řešení je snížení teploty iniciace samotného azidu olovnatého, která je pro použití v zážehových rozbuškách příliš vysoká.

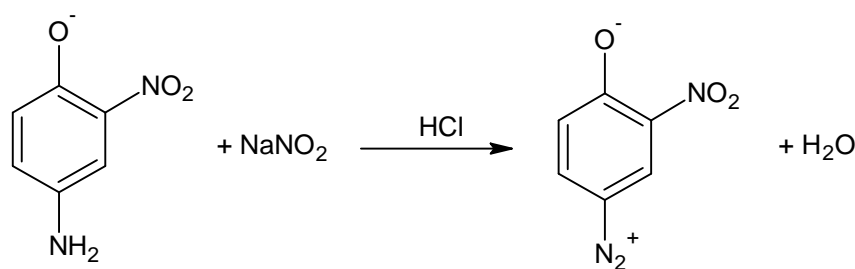
### Diazomononitrofenol



Samotné diazofenoly byly poprvé získány již roku 1868 Schmittem (30). Tyto látky jsou žlutě zbarveny a jsou dobře rozpustné ve vodě. Nelze je z důvodu vysoké nestability izolovat z reakční směsi v suchém stavu.

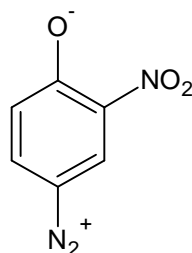
Zvýšení stability diazofenolu lze dosáhnout zavedením  $-NO_2$  skupiny do jádra. Takto byly Schmittem (30) a Morganem s Porterem publikovány nitroderiváty diazofenolů (31).

Schmitt prakticky diazonitrofenoly připravil diazotací nitroaminofenolů. Vzniklé sloučeniny byly rozpuštěny ve vodě a po přidání hydroxidu draselného nebo vlhkého oxidu stříbrného vznikl samotný diazo-oxid (30). Příklad reakce:



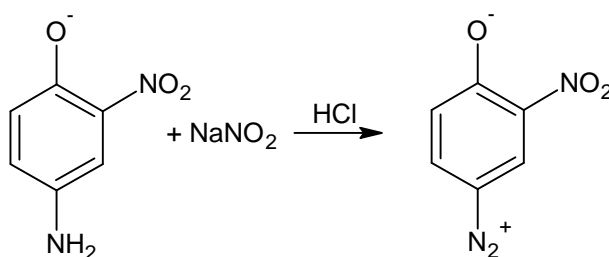
Schmitt dále uvádí, že diazotace probíhala snadno u *o*- a *p*-aminofenolu. Tento způsob přípravy však nelze aplikovat v případě *m*-derivátu. Ten je příliš nestabilní a rozkládá se již v reakční směsi (0 °C) za vzniku plynných zplodin rozkladu. V suchém stavu jej tedy nelze izolovat (30).

## 4-Diazo-2-nitrofenol

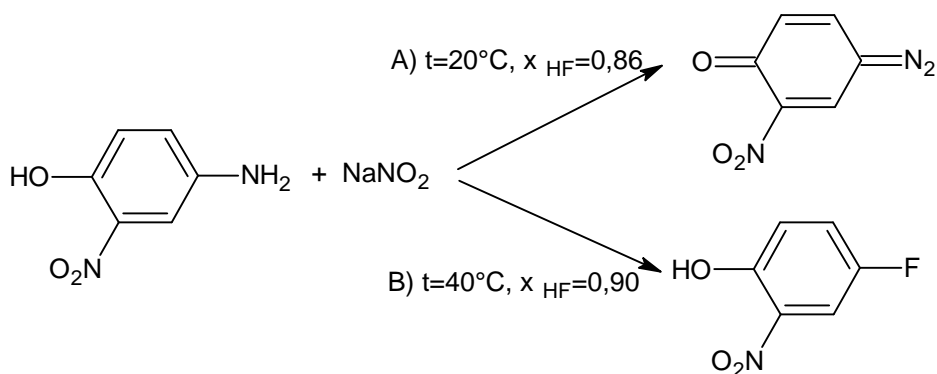


4-Diazo-2-nitrofenol byl připraven Morganem a Porterem diazotací 2-nitro-4-aminofenolu (31). Tato diazosloučenina tvoří žluté listkové krystaly. Teplota tání a vzbuchu je u tohoto derivátu 168 °C.

4-Diazo-2-nitrofenol lze připravit diazotací dusitanem sodným ve studeném roztoku kys. sírové. Nebo také diazotací 4-chloro-3-nitroanilinu v roztoku kys. chlorovodíkové dusitanem sodným. Morgan a Porter uvádějí obě výše uvedené metody (31). Příklad první zmíněné metody:

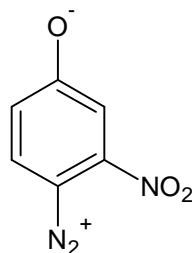


Novější postup přípravy uvádí ve své publikaci Yoneda a Fukuhara (34). Při reakci se vychází také z 2-nitro-4-aminofenolu a využívá se prostředí směsi fluorovodíku a pyridinu. Diazotuje se dusitanem sodným. Při experimentu byly zkoumány různé reakční podmínky, různé koncentrace směsi HF-Pyr, různé časy a teploty. Autoři zkoušeli nejen nitroderivát, ale i další deriváty aminofenolu. Přitom se jim podařilo dosáhnout výtěžku až 80 %. Reakce může probíhat dvěma mechanismy. Výsledky experimentu s 4-amin-2-nitrofenolem jsou uvedeny v následujícím schématu:



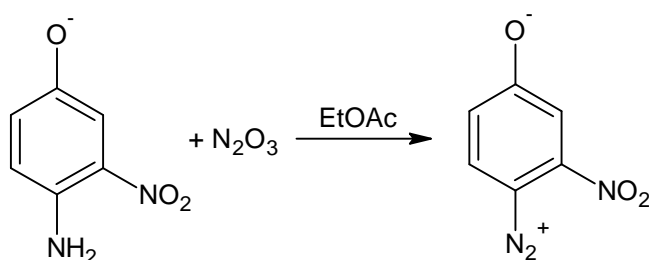
Pozn.: Výchozí množství 5 mmol 4-amino-2-nitrofenolu a 5,5 mmol  $\text{NaNO}_2$ . Reakční doba je 1 hodina.  $X_{\text{HF}}$  je molární zlomek HF ve směsi HF-Pyr. Z výsledků práce vyplývá, že při reakci A nevzniká žádný produkt reakce B, a naopak při reakci B nevzniká žádný produkt reakce A. Výtěžek reakce A je 80 % teorie a výtěžek reakce B je 70 % teorie.

### 4-Diazo-3-nitrofenol



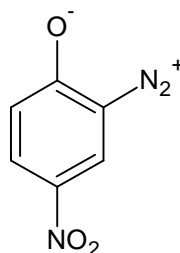
4-diazo-3-nitrofenol poprvé popsali Morgan a Porter (31). Tento diazoderivát nitrofenolu tvoří hnědočervené jehličky. Je snadno rozpustný v teplé vodě, alkoholu, acetonu, ethylacetátu a těžko rozpustný v benzenu. Autoři uvádějí teplotu vzbuchu  $119^{\circ}\text{C}$ .

Podle autorů jej lze připravit působením ethylnitrátu v prostředí ledové kys. octové na 3-nitro-4-aminofenol. Druhou možností je zavádění oxidu dusitý do 3-nitro-4-aminofenolu rozpuštěného v ethylacetátu.



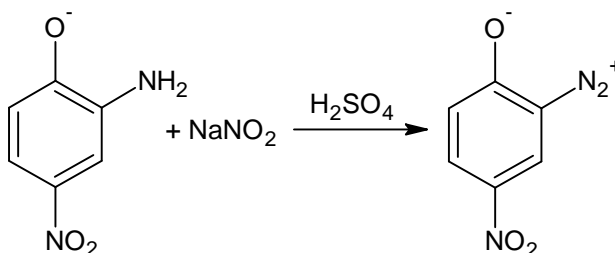


## 2-Diazo-4-nitrofenol

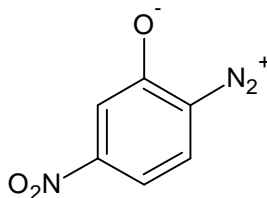


Tento diazoderivát fenolu byl poprvé připraven Griessem (32). 2-Diazo-4-nitrofenol tvoří červenohnědé jehličkovité krystaly. Je lehce rozpustný ve studených minerálních kyselinách, alkoholu a těžko rozpustný ve vodě a etheru. Jeho b.t. a teplota vzbuchu se v různých pramenech liší. Griess (32) uvádí, že výbuch nastal již při 100 °C, výše zmínění Porter a Morgan (31) uvádí teplotu vzbuchu 118 °C, Anderson (33) uvádí teplotu vzbuchu až 127 °C.

Podle Griesse lze 2-diazo-4-nitrofenol připravit diazotací 2-amino-4-nitrofenolu rozpuštěného v etheru dle rovnice:



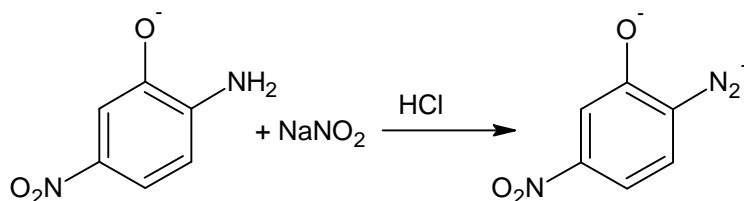
## 2-Diazo-5-nitrofenol



2-Diazo-5-nitrofenol poprvé popsali Morgan a Porter (31). Produkt vykrytalizovaný z acetonu nebo ethylacetátu vytváří červené jehličky. Sloučenina je rozpustná v horkém alkoholu a vodě, kdy zabarvuje roztok dožluta. Po rozpuštění v acetonu a ethylacetátu vzniká oranžovočervený roztok. Těžko se rozpouští v etheru a benzenu. Tento diazoderivát

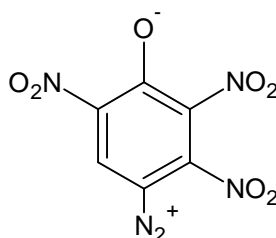
nitrofenolu je termicky relativně málo stabilní. Tmavne při 95 °C, při 105 °C černá a při 111 °C byl zaznamenán prudký rozklad, který vedl až k výbuchu (31).

Morgan a Porter navrhuji dva způsoby přípravy. 2-Diazo-5-nitrofenol lze připravit diazotací 2-amino-5-nitrofenolu pomocí dusitanu sodného v prostředí kys. chlorovodíkové. Nebo také působením ethylnitrátu v prostředí ledové kys. octové na stejný aminonitrofenol (31).



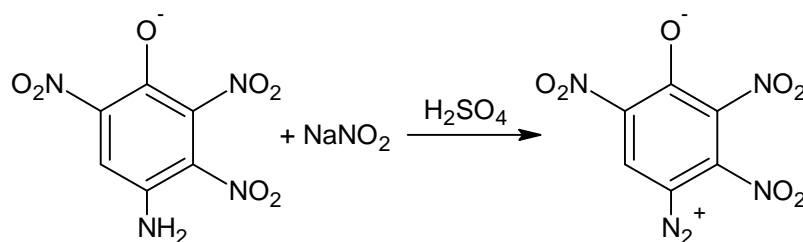
Roku 1947 byla uveřejněna studie Vaughana a Phillipse (35) zabývající se termálním rozkladem a stabilitou výše zmíněných diazonitrofenolů. Rozklad probíhal v rozmezí 50° - 120 °C ve vakuu. Z výsledků experimentů zejména vyplývá, že 2-diazoderiváty jsou méně stabilní než stejné 4-diazoderiváty. Autoři to přisuzují rezonanci omezené blízkostí elektrostatických nábojů na připojených skupinách. Substituce nitro skupiny do polohy *o*- a *p*- vzhledem k atomu kyslíku u 2-diazoderivátů vede ke zvýšení stability celé sloučeniny. U substituce nitro skupiny do polohy *m*- nebyl pozorován žádný další efekt. U 4-diazoderivátů byl stabilizující efekt nitro skupiny pozorován pouze u polohy *o*-. Dalším výsledkem této práce bylo získání kinetických údajů termálního rozkladu těchto látek, především pak u 4-diazo-2-nitrofenolu (35).

#### 4-Diazo-2,3,6-trinitrofenol



Vlastnosti a reakce trinitroaminofenolu a jeho derivátů zkoumali Meldola a Hay již roku 1909 (36). Mimo jiné připravili i derivát 4-diazo-2,3,5-trinitrofenol. Získali jej z daného trinitroaminofenolu. Tento diazotrinitroderivát fenolu tvoří jasně žluté jehlice. Snadno se rozpouští v alkoholu, kys. octové a benzenu, je mírně rozpustný ve vodě. Autoři uvádí b.t. v rozmezí 119 – 120 °C. Tato látka je velmi citlivá i k slabým vnějším podnětům, reaguje s organickými látkami jako je papír a přechází do výbuchu. Zřejmě kvůli vysoké citlivosti a rizikům plynoucích z ní nebyly výbušné parametry naměřeny.

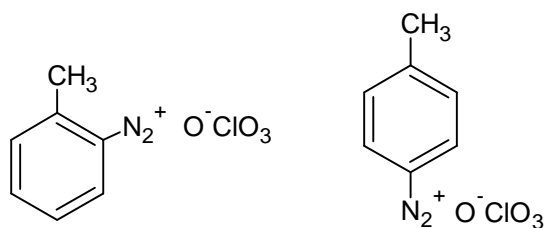
Meldola a Hay (36) zjistili, že tuto látku není možné běžně diazotovat v roztoku kys. octové, jelikož reaktivita amino skupiny snížena přítomností nitro skupiny. Proto musí být rozpuštěna při běžné teplotě v kys. sírové a poté se tato směs musí ochladit na teplotu vhodnou pro reakci. Tuto teplotu autoři neuvádí. Následně se do této směsi za intenzivního míchání přidává v malém množství pevný dusitan sodný. Průběh reakce se sleduje vedlejším pozorováním tak, že se na hodinovém skle sleduje srážení reakční směsi vodou. Konec reakce signalizuje při tomto srážení vznik žluté sraženiny 4-diazo-2,3,5-trinitrofenolu.



### 3.2. Diazonium perchloráty

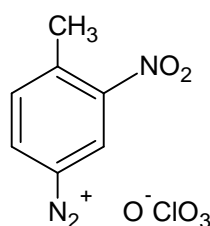
Vůbec jedny z prvních organických perchlorátů připravili Hofmann s Arnoldim (37) v r. 1906 deriváty diazosloučenin. V této době také publikovali Escales a Stettbacher svou práci, v níž upozorňují na výhody této skupiny látek (48). Udávají, že diazonium perchloráty jsou jen málo rozpustné ve vodě. Příznivým důsledkem je absence hygroskopičnosti a větší odolnost a stabilita ve vlhkém prostředí. Tyto látky tak mohou být delší dobu v prostředí nasyceném vlhkými parami, aniž by došlo k rozkladu či ztrátě výbušných vlastností (48).

Již roku 1910 publikoval Hofmann a kol. (38) práci o syntéze *p*-diazaminofenol perchlorátu, kde je popsána jako vůbec nejvýbušnější látka své doby. Autory byla připravena celá řada diazoniumperchlorátů, například diazoniumperchloráty benzenu, fenolu, toluenu a naftalenu. Některé z nich byly rovnou zavrženy z dalšího vývoje vzhledem k jejich značné nestabilitě a citlivosti. Hofman ve své původní publikaci uvádí, že ***o*- a *p*-diazoniumtoluen perchloráty** prudce explodovaly při doteku porcelánovou špachtlí, i když byly tyto soli stále vlhké (37).



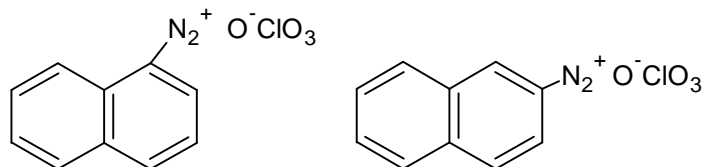
Bagal k těmto látkám uvádí, že *o*- a *m*- izomery tvoří světle hnědé jehličkovité krystaly. *Para* izomer tvoří destičkovité krystaly s lehce modrým odstínem. Autor porovnává jejich výbušnářské parametry s ostatními diazoperchloráty v Tabulce 8 (47).

V Bagalově publikaci můžeme nalézt další sloučeninu a to ***o*-nitro-*p*-diazoniumtoluen perchlorát** (47). Navrhuje přípravu z 4-amino-2-nitrotoluenu v prostředí dýmavé kys. chlorovodíkové. V prvním stupni se diazotuje přidavkem dusitanu sodného a v druhém se vysráží perchlorát přidavkem 20% kys. chloristé. Vysráží se tak dobře sypké růžovo-bílé krystalky. Výtěžek činí 30 – 40% teorie.



Výbušinářské parametry této soli opět porovnává Bagal v Tabulce 8 (47).

Hofmann a Arnoldi uvádí, že při sušení došlo k výbuchu i u  $\alpha$ - a  $\beta$ -naftalendiazonium perchlorátů, které se ukázaly také jako velmi nestabilní (37).



V Bagalově publikace lze nalézt výbušinářské parametry vybraných derivátů diazoniumnaftalenu, které jsou uvedené v Tabulce 5 (47).

**Tabulka 5 - Výbušinářské parametry vybraných derivátů diazoniumnaftalen perchlorátu (47).**

Látka-perchlorát	Vzhled	Teplota vzbuchu (°C) <sup>1)</sup>	Citlivost k nárazu (cm) <sup>2)</sup>	Iniciační mohutnost (mg) <sup>3)</sup>
$\alpha$ -Diazoniumnaftalen	šedo-žluté krystaly	121	11	35
8-Nitro-1-diazoniumnaftalen	světle žluté jehlicovité krystaly	119	13	65
$\beta$ -Diazoniumnaftalen	světle žluté krystaly	110	12	38
5-Nitro-2-diazoniumnaftalen	tmavě žluté jehlicovité krystaly	108	14	30
5,8-Dinitro-2-diazonaftalen	tmavě hnědé krystaly	105	15	37

1) Měřeno při 5°C záhřevu.

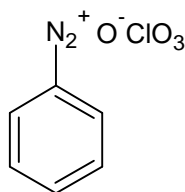
2) Měřeno na úderu 1 kg kladiva, kdy se iniciuje 50 % vzorků.

3) Měřeno na tetryl, rozbuška s pojistkou.

Z tabulky je opět patrný stabilizující účinek nitroskupiny, především pak u dinitroderivátu. Ten má vyšší citlivost než například izomery nitrobenzondiazonium perchlorátu (Tabulka 8). Oproti tomu má horší iniciační schopnosti, ale stále o řád lepší než fulminát rtuťnatý (47).

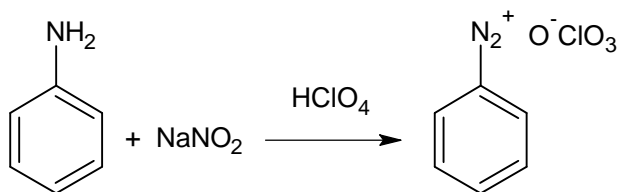
Kvůli výše popsané nestabilitě je tedy nutné tyto látky stabilizovat. Toho lze dosáhnout zavedením elektronegativních skupin (halogen, nitro aj.) na aromatické jádro. S výhodou zvýšení obsahu dusíku, kyslíkové bilance a iniciační účinnosti těchto diazoniových solí je důležitá hlavně nitro skupina  $-\text{NO}_2$  (38,48).

## Benzendiazonium perchlorát



Poprvé byl popsán Hofmannem a Arnoldim roku 1906 (37), ve stejné době se o něm zmiňuje i Vorländer (39). Benzendiazonium perchlorát tvoří jemné bílé jehličkovité krystaly. Rozpustnost této látky je 70 g / 100 g vody při 0 °C. Tato sloučenina je extrémně citlivá na jakýkoliv vnější podnět. Často vybuchuje sama a výbuch byl zaznamenán i u čerstvě připravené a vlhké soli. Hofmann a Arnoldi ve své publikaci uvádí, že došlo k výbuchu po dopadu několika miligramů látky na tvrdou dřevěnou desku, kdy vznikla s hlasitým třeskem hluboká díra. Teplota vzbuchu je rovna 84 °C. Autoři dále uvádí, že jeho iniciační mohutnost je větší než u benzendiazonium chloridu (37). Jeho porovnání citlivosti k nárazu je uvedeno v Tabulce 5 (41). Další výbušné parametry naměřil Bagal a jsou porovnány s dalšími diazonium perchloráty v Tabulce 8 (47).

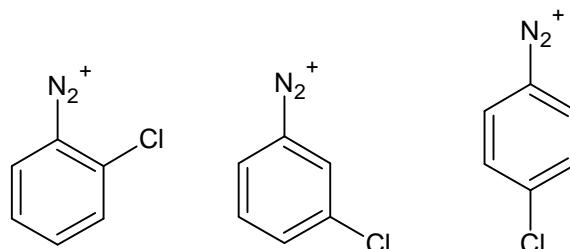
Vorländer (39) uvádí přípravu vycházející z anilinu, který je rozpuštěn v 20% kys. chloristé. Tato směs se diazotuje dusitanem sodným za teploty 0 °C. Nejprve vzniká diazoniumbenzen, který se hned rozpouští, a nakonec se vyloučí objemná sraženina bílých jehliček benzendiazonium perchlorátu.



Produkt se nakonec promývá vodou a methanolem. Jinou přípravu uvádí Hofmann a Arnoldi. Na rozdíl od předchozí přípravy je výchozí látkou diazoniumbenzen chlorid (37). Bagal vychází z čerstvě predestilovaného anilinu, který se rozpustí ve vodě a nadávkuje se kys. chlorovodíková. Takto připravený roztok se ochladí a diazotuje dusitanem sodným. Následuje filtrace a k filtrátu se nadávkuje 20% kys. chloristá. Vysráží se tak krémově zbarvené krystaly benzendiazonium perchlorátu, které se přečistí vodou a suší se nad chloridem draselným. Bagal takto dosáhl výtěžku 50 % teorie (47).

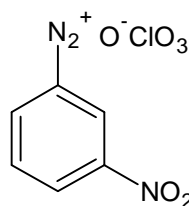
Roku 1912 patentoval Herz benzendiazonium perchlorát, spolu s dalšími perchloráty benzeny, pro použití v rozbuškách (40).

### Chlorobenzendiazonium perchloráty



Bagal ve své monografii popisuje také chlór deriváty benzendiazonium perchlorátu (47). *Ortho* a *para* izomery tvoří špatně rozdělitelné hrudky bílo-šedého zabarvení. *Meta* izomer tvoří sněhově bílé jehličkovité krystalky. Bagal navrhuje přípravu z chloranilinu podle stejného postupu popsaného výše u benzendiazonium perchlorátu. Výbušné parametry změřil Bagal a jsou uvedeny v Tabulce 8 v porovnání vůči ostatním diazonium perchlorátům. Jejich výbušnářské parametry jsou podobné nitrovaným derivátům, liší se zejména v iniciačních schopnostech, které jsou o trochu horší.

### 3-Nitrobenzendiazonium perchlorát



Tato sloučenina byla poprvé připravena Herzem r. 1912 (40). Tvoří bílé jehličkovité krystaly. Na rozdíl tomu Bagal uvádí lehce růžovou barvu krystalků (47). 3-Nitrobenzendiazonium perchlorát je těžko rozpustný ve vodě, alkoholu a diethyletheru. Rozpouští se v koncentrovaných minerálních kyselinách, přičemž dochází k pozvolnému rozkladu, který může končit i výbuchem (47).

Na vzduchu se pomalu rozkládá, ale v prostředí nasyceném vodními parami patří k nejstabilnějším nitrodiazo perchlorátům. Oproti tomu je na světle za normální teploty a bez přístupu vzduchu zcela stabilní a při zvýšení teploty nad  $60\text{ }^\circ\text{C}$  ztrácí výbušné vlastnosti

zhruba po šesti týdnech (44). Bagal uvádí, že nitrobenzediazonium perchloráty mohou být skladovány v suchu (sušidlo KCl) a temnu po dobu 2,5 let bez zřetelné známky rozkladu. Dále Bagal uvádí pokus, kdy působil rozptýleným světlem na nitroderiváty benzediazonium perchlorátu a pozoroval úbytek hmotnosti jednotlivých vzorků s následujícími výsledky (47):

2-nitrobenzediazonium perchlorát	1000 hodin expozice	-2,9% hmot.
3-nitrobenzediazonium perchlorát	525 hodin expozice	-6,6% hmot.
4-nitrobenzediazonium perchlorát	230 hodin expozice	-17,5% hmot.

Z výsledků je patrné, že nejvíce stabilní se jeví 2-nitrobenzediazonium perchlorát. Přestože je 3-nitrobenzediazonium perchlorát částečně stabilizován nitro skupinou, je velmi citlivý a již mírné vnější podněty jej mohou lehce přivést k výbuchu (41).

3-Nitrobenzediazonium perchlorát je tedy látkou velmi citlivou, která i při malých množstvích vybuchuje s velkým třeskem. Teplota vzbuchy je 154 °C (41). Escales a Stetbacher uvádí, že při záhřevu do 100 °C nebyly pozorovány žádné změny na struktuře látky, nad 100 °C se mění barva na lehce žlutou. Samotný výbuch byl pozorován v několika experimentech v rozmezí 150 – 155 °C (48). Je to látka značně brisantní a energeticky bohatá. Krauz ho ve své knize (41) přirovnává k třaskavé rtuti, kde však uvádí značně větší citlivost perchlorátu k nárazu oproti fulminátu. Jejich porovnání je v Tabulce 6.

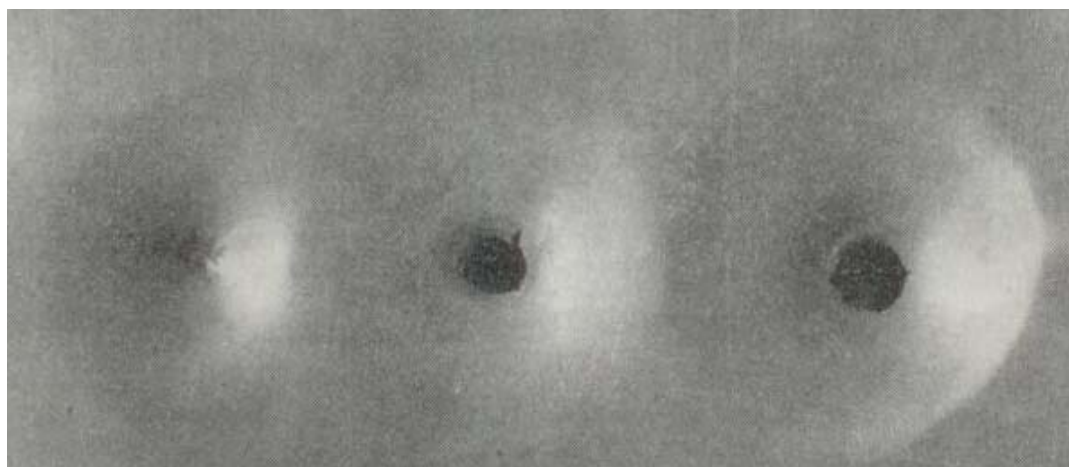
**Tabulka 6 - Srovnávací pokus na citlivost k nárazu za stejných podmínek (41).**

Látka	Výška pádu 0,5kg kladiva (cm)
Benzediazonium perchlorát	3 – 4
Nitrobenzediazonium perchlorát	10 – 12
Fulminát rtuťnatý	40 – 50

Z této tabulky jasně vyplývá, že je třaskavá rtuť mnohem méně citlivá na náraz než oba perchloráty. Zároveň je patrný i stabilizující účinek nitro skupiny vůči nesubstituovanému diazoniumbenzen perchlorátu, který redukuje citlivost k nárazu. Iniciační mohutnost 3-nitrobenzediazonium perchlorátu uvádí Colver (42), který udává, že rozbuška obsahující 15 mg 3-nitrobenzediazonium perchlorátu je schopna iniciovat kys. pikrovou. Množství 100 – 300 mg 3-nitrobenzediazonium perchlorátu spolehlivě iniciuje i amonledkové nálože. Na



Obrázku 1 je porovnání jeho účinnosti s dalšími třaskavinami při testu průrazu, který provedl Stettbacher (43).



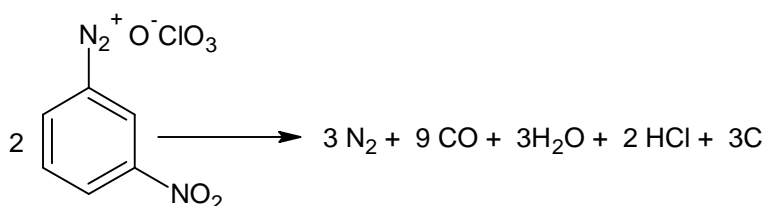
1. Azid olovnatý

2. 0,09g Fulminát rtuťnatý  
0,01g Azid olovnatý

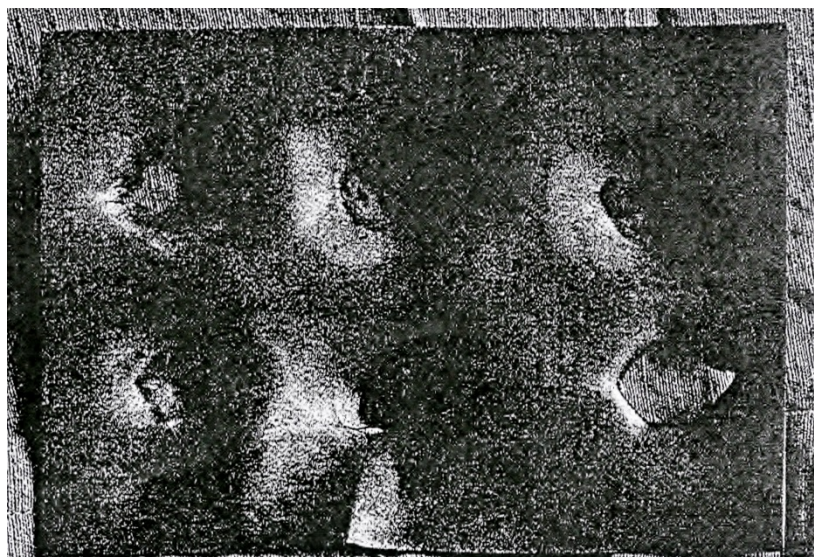
3. 3-nitrobenzondiazonium perchlorát

**Obrázek 1 - 0,1 g výbušiny volně ložené na 0,9 mm hliníkového plechu (43).**

Tato látka je schopna uvolnit při výbuchu velké množství energie – v porovnání s azidem olovnatým je téměř trojnásobná (44). Z výbuchové rovnice je patrný velký objem vzniklých plynů, který je větší než u azidu olovnatého či fulminátu rtuťnatého.



V Escalesovo a Stettbacherovo knize je uveden další příklad velkého množství energie, který je 3-nitrobenzondiazonium perchlorát schopen uvolnit při výbuchu do svého okolí (48). Autoři zkoušeli iniciovat 0,2 g azidu olovnatého a stejné množství 3-nitrobenzondiazonium perchlorátu vložené do jedlového hranolu o velikosti 3 x 4 x 9 cm. Výsledkem bylo, že při výbuchu azidu se hranol rozdělil na čtyři velké kusy. Při výbuchu perchlorátu se hranol rozdělil na více než sto malých kousků a třísek. Na Obrázku 2, převzatého ze stejné publikace, je přehled výsledku testu průrazu vybraných třaskavin a směsí třaskavin. Test byl prováděn na 0,6 mm ocelovém plechu a látky byly volně sypané (48).



Horní řada zleva:

0,1 g Azid olovnatý

0,1 g Azid stříbrný

0,1 g Fulminát stříbrný

Dolní řada zleva:

0,1 g Acetylid stříbrný

0,1 g 3-Nitrobenzodiazonium perchlorát

0,09 g Fulminát rtuťnatý  
+ 0,01 g Azid olovnatý

**Obrázek 2 - 0,1g třaskaviny volně ložené na 0,6mm ocelovém plechu (48).**

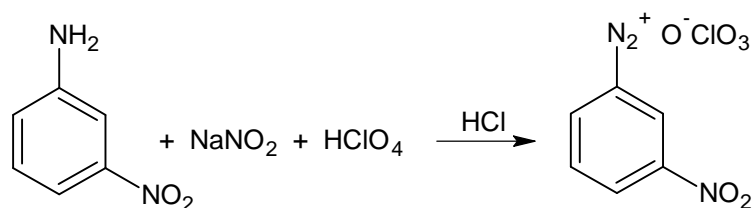
Z výsledku testu průrazu je zřejmé, že energie uvolněná u azidů je podobná energii uvolněné 3-nitrobenzodiazonium perchlorátem. Přičemž autoři provedli řadu testů o různých navážkách a při navážce 2 g látek je patrný velký rozdíl mezi azidy a perchlorátem, kdy perchlorát uvolní mnohem větší množství energie. V množství 0,05 g je perchlorát schopen oproti fulminátu stříbrnému stále plech prorazit (48).

V publikaci Špičáka a Šimečka z roku 1957 (44) se dále uvádí, že výduť v olovném válci je zhruba 25 ml (1 g látky lisované tlakem  $250 \text{ kg / cm}^2$ ) - stejně jako u DINOLU, oproti tomu fulminát rtuťnatý vytvoří výduť o objemu 8,1 ml. Při nalisování této látky tlakem  $500 \text{ kg / cm}^2$  do rozbušky č. 3 dosahuje mezních náplní pro uvedené trhaviny hodnot 5 – 15 mg. Viz. Tabulka 7.

Tabulka 7 - Mezní náplně 3-nitrobenzediazonium perchlorátu pro vybrané trhavy (44).

trhavina	mezní náplň perchlorátu (mg)
Pentrit	5
Tetryl	5
Kys. pikrová	5
Tritol	15

Hofmann a Arnoldi (37) uvádí přípravu vycházející z *m*-nitroanilinu v prostředí kys. chlorovodíkové. Do reakční směsi se postupně nadávkuje kys. chloristá a diazotuje se dusitanem sodným. Vznikne produkt ve formě žlutých jehliček, které se promyjí vodou, alkoholem a nakonec etherem. Reakce probíhá podle rovnice:



Podrobné návody přípravy pak uvádí ve svých pracích Tenney (14) a Stettbacher (43). Bagal (47) uvádí stejnou přípravu jako Hofmann a Arnoldi pouze s rozdílem, že používá 20% HClO<sub>4</sub> a uvádí výtěžek 80 – 90 % teorie ve formě jemně růžových krystalků.

Escales a Stettbacher ve své práci uvádí, že je vhodné nahradit při této reakci část kys. chloristé kys. chlorovodíkovou. Pokud by byla použita pouze kys. chlorovodíková, tak by se tvořily místo perchlorátů pouze diazonium chloridy. V tomto případě je však vhodné použít část kys. chlorovodíkové ze dvou důvodů. Za prvé by toto vhodné množství kys. chlorovodíkové mělo stačit na rozklad dusitanu a za druhé je vzniklý diazonium chlorid na rozdíl od perchlorátu rozpustný a tudíž nakonec vzniká pouze chloristan. Autoři shrnují tento poznatek tak, že je vhodné použít část kys. chlorovodíkové pro urychlení reakce a snížení množství drahé kys. chloristé, která se v mnoha případech používala v nadbytku (48). V téže publikaci také autoři upozorňují na důležitost krystalické formy 3-nitrobenzediazonium perchlorátu. Například krystalická forma rekrystalizovaná z diethyletheru tvoří jemné, volné a drobné krystaly, které jsou méně rozpustné a chemicky více stabilní (48).

Díky relativně dobrým výbušinářským parametrům byla tato diazoniová sůl patentována Herzem (40) do rozbušek jako primární náplň ve složených systémech s nitromanitem a dalšími brizantními výbušinami, kde mohla nahradit tehdy používaný fulminát rtuťnatý. Přes řadu vhodných vlastností však nenašel 3-nitrobenzodiazonium perchlorát v komerční ani vojenské sféře delšího uplatnění. Omezeně se používal pouze v pyrotechnice při výrobě tzv. bouchacích kuliček či žabek (44).

## 2- a 4-Nitrobenzodiazonium perchloráty

Pro srovnání udává Bagal (47) popis zbylých dvou derivátů mononitrobenzodiazonium perchlorátu. Oba deriváty navrhuje Bagal připravit podle způsobu uvedeného výše u 3-nitrobenzodiazonium perchlorátu. Takto připravený 2-nitrobenzodiazonium perchlorát připomíná strukturně nitrocelulózu s bílo-růžovým zabarvením. 4-Nitrobenzodiazonium perchlorát tvoří světle žluté krystaly. U těchto dvou derivátů také Bagal jako jediný změřil výbušinářské parametry. Ty jsou uvedeny v Tabulce 8 (47).

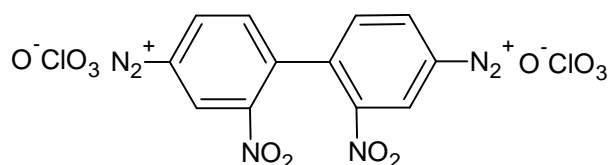
Tabulka 8 – Výbušinářské parametry vybraných derivátů diazoniumbenzen perchlorátu (47).

Látka- perchlorát	Teplota vzbuchu (°C) <sup>1)</sup>	Citlivost k nárazu (cm) <sup>2)</sup>	Brisance (g) <sup>3)</sup>	Iničiační mohutnost (mg) <sup>4)</sup>	
				TNT	Tetryl
Benzodiazonium	119 – 120	6	46,5	63	13
<i>m</i> -Nitrobenzodiazonium	169 – 171	9	48,5	45	11
<i>p</i> -Nitrobenzodiazonium	163 – 169	12	49,3	35	12
<i>o</i> -Nitrobenzodiazonium	155 – 159	14	50,6	44	11
<i>o</i> -Diazoniumtoluen	109 – 110	8	46,9	98	22
<i>m</i> -Diazoniumtoluen	110 – 111	7	45,9	91	22
<i>p</i> -Diazoniumtoluen	132 – 133	9	46,2	68	20
<i>o</i> -Nitro- <i>p</i> -diazoniumtoluen	189 – 194	18	45,4	53	15
<i>o</i> -Chlorodiazoniumbenzen	188 – 190	9	46,8	81	16
<i>m</i> -Chlorodiazoniumbenzen	153 – 155	9	44,0	103	20
<i>p</i> -Chlorodiazoniumbenzen	160 – 162	9	46,0	65	14

- 1) Měřeno při 5°C záhřevu.
- 2) Měřeno na úderu 1 kg kladiva, kdy se iniciuje 50 % vzorků.
- 3) Písková zkouška. Měřená frakce 0,4 g.
- 4) Rozbuška bez pojistky.

Z této tabulky je zejména patrný účinek stabilizující  $-\text{NO}_2$  skupiny. Látky obsahující tuto skupinu jsou mnohem méně citlivé k nárazu. Zároveň je účinek této skupiny také patrný v parametrech iniciační mohutnosti, kde dosahují nitro deriváty nejlepších výsledků. Určitý stabilizující účinek poskytuje i chlór. Chlorované deriváty mají dobrou zejména tepelnou odolnost.

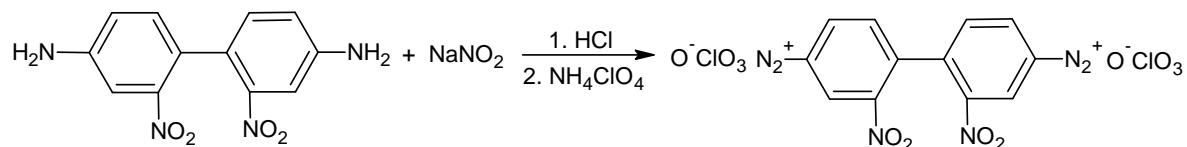
### 2,2'-Dinitro-bifeny-4,4'-bisdiazonium perchlorát



Davis a Huntress navázali r. 1931 na Herzův patent (40) a sami navrhli přípravu a použití diazoderivátu bifenyly a jeho nitroderivátů pro využití v oblasti traskavin (45). Čistý 2,2'-dinitro-4,4'-bisdiazoniumbifeny-4,4'-bisdiazonium perchlorát tvoří sytě oranžové krystalky.

I přes svou citlivost patří tyto sloučeniny k nejstálejším a nejučinnějším diazonium perchlorátům. Jejich iniciační vlastnosti jsou podobné dále popsánému 3-nitrobenzen-1,4-bisdiazonium perchlorátu (45).

Výše zmíněný dinitro derivát připravili Davis a Huntress (45) z 2,2'-dinitrobenzidinu. Ten se diazotuje pomocí dusitanu sodného v prostředí studené kys. chlorovodíkové. Perchlorát se následně vysráží přidávkem chloristanu amonného. Pro příklad souhrnná rovnice:



Produktem reakce je jasně oranžová sraženina, která se odfiltruje a promyje vodou, alkoholem a nakonec etherem. Suchá sůl je extrémně citlivá a rozkládá se sebemenším podnětem a hlasitě a silně vybuchuje (45). Stejným způsobem je možno připravit další diazonium perchloráty bifenyldiaminu a bifenyldiaminu či jejich nitro deriváty. Výbušinářským

parametrům těchto solí se věnuje ve své publikaci Bagal (47), který uvádí, že nitro deriváty jsou více stabilní než deriváty bez této stabilizující skupiny. Především pak upozorňuje na to, že s 4,4'-bisdiazoniumbifenylyl perchlorátem se nedá prakticky pracovat ani za vlhka a jedná se o mimořádně citlivou látku. Naměřené hodnoty vybraných derivátů bifenylylbisdiazonium perchlorátu jsou uvedeny v Tabulce 9 (47).

**Tabulka 9 – Výbušnářské parametry vybraných derivátů bifenylylbisdiazonium perchlorátu (47).**

Látka- perchlorát	Teplota vzbuchu (°C) <sup>1)</sup>	Citlivost k nárazu (cm) <sup>2)</sup>	Iničiační mohutnost (mg) <sup>3)</sup>	
			S pojistkou	Bez pojistky
4,4'-Bisdiazoniumbifenylyl	137,2	9	4,0	5,0
2-Nitro-4,4'-bisdiazoniumbifenylyl	131,0	12	2,4	3,5
2,2'-Nitro-4,4'-bisdiazoniumbifenylyl	126,0	13	2,2	3,0
Fulminát rtuťnatý	-	-	280	-

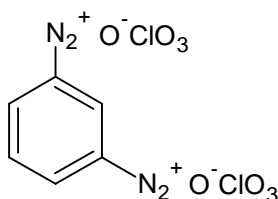
1) Měření nespecifikováno.

2) Měřeno na úderu 1 kg kladiva, kdy se iniciuje 50 % vzorků.

3) Iničiovanou látkou je tetryl.

Z výsledků je zřejmý velký potenciál těchto sloučenin, které jsou schopné iniciovat tetryl již od pár miligramů a jsou tedy v tomto parametru řádově lepší než předchozí perchloráty a o tři řády lepší než třaskavá rtuť. Jejich naměřená citlivost je na pomezí 3-nitrobenzediazonium perchlorátu nebo dokonce i lepší v případě nitro derivátů.

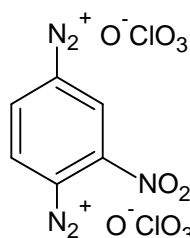
### Benzen-1,3-bisdiazonium perchlorát



Benzen-1,3-bisdiazonium perchlorát tvoří červenohnědou sraženinu. Bagal popisuje přípravu vycházející z benzen-1,3-diaminu a diazotaci dusitanem sodným v prostředí kys. chloristé. Dále uvádí, že při sušení této soli dochází k samovolným výbuchům na papírovém filtru (47). To v podstatě potvrzuje i Špičák a Šimeček, kteří ve své publikaci uvádějí: „Je přímo nebezpečně citlivý na sebemenší počáteční impuls a někdy vybuchuje i samovolně

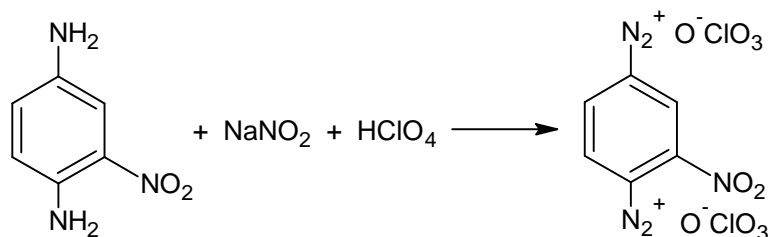
např. při sušení na filtračním papíře“ (44). Zároveň uvádějí, že tato sloučenina je zdrojem značného množství energie, avšak chybějící stabilizující skupina se nepříznivě projevuje na extrémní citlivosti. Z těchto důvodů nenašel praktického uplatnění.

### 3-Nitrobenzen-1,4-bisdiazonium perchlorát



3-Nitrobenzen-1,4-bisdiazonium perchlorát poprvé připravili Hofmann a Arnoldi (37). Jeho výbušný potenciál však objevil a patentoval Herz (46). Rovněž u této látky působí nitroskupina stabilizačně. Je mnohem více stabilní a méně citlivý k vnějším podnětům než výše zmíněný benzen-1,3-bisdiazonium perchlorát, případně benzen-1,4-bisdiazonium perchlorát (47). Díky tomu patří k nejstabilnějším a nejúčinnějším diazonium perchlorátům vůbec (44, 49).

Jeho iniciační schopnost je velmi vysoká a převyšuje i azid olovnatý. V Herzově patentu je uvedeno, že dokáže iniciovat tritol a kys. pikrovou při použití v rozbuškách jako primární náplň již v množství 15 – 20 mg. Mezní náplň pro cheddity, dynamity a trhací želatiny je v rozmezí 20 – 50 mg a pro amonledkové je mezní náplň 100 – 300 mg (46). Připravuje se přímou diazotací 3-nitrobenzen-1,4-diaminu v prostředí kys. chloristé (37).



Díky těmto vlastnostem a poměrně dobré stabilitě jej Herz navrhl pro použití v rozbuškách (46). Například do rozbušky č. 8 jako primární třaskavinu navrhuje použít právě 0,2 g 3-nitrobenzen-1,4-bisdiazonium perchlorátu a k němu kys. pikrovou. Obě tyto složky musí být odděleny měděným plíškem nebo cínovou fólií, aby spolu nezareagovaly.

## 4. Závěr

Cílem této práce bylo zpracování přehledu a historického vývoje diazosloučenin použitelných v oblasti třaskavin, kromě DINOLU. Ten je pro své vyhovující vlastnosti mezi diazosloučeninami v současné době v podstatě jedinou komerčně využívanou diazo třaskavinou.

Výsledkem práce je přehled téměř dvou desítek látek obsahujících diazo- či diazoniovou skupinu, které byly v historii popsány a u kterých byly povšimnuty jejich výbušné vlastnosti. Při psaní této práce jsem se potýkal s řadou problémů. Prvním z nich byla jazyková bariéra. Většina originálních prací je sepsána v němčině či francouzštině. Obsáhlou publikaci pojednávající o třaskavinách obsahující také diazo- skupinu lze nalézt u ruského autora Bagala (47). Druhý problém umocňující jazykovou bariéru je ten, že všechny tyto práce vznikly v 19. století – 1. polovině 20. století, tudíž je v použitém jazyku mnoho archaismů. O mnoho větší problém této literatury je však v jejím obsahu – chemických a dalších informacích. Tehdejší technologie a znalosti nebyly zdaleka na takové úrovni jako dnes a proto jsou často uváděné informace nepřesné či byly uváděny podle tehdejších zvyklostí. Nejvíce je to patrné v názvosloví, v zakreslení struktur, metod měření aj.

U některých struktur chybí fyzikální či chemické informace, které nebyly naměřeny, případně nebyly nalezeny. Týká se to hlavně výbušinářských parametrů, které byly podrobněji změřeny pouze u benzendiazonium nitrátu a díky Bagalovi (47) i u většiny perchlorátů.

Přes množství získaných informací však lze doporučit některé látky pro další zkoumání. Snadnost přípravy splňují všechny výše uvedené látky, jelikož jde většinou o jednoduché diazotační reakce. Můžeme přihlédnout k výbuchové teplotě, která byla zjištěna skoro u všech látek, a zároveň je žádoucí, aby splňovala potřebné parametry. Tj. aby byla pro další zacházení s látkou co nejvyšší a látka stále vykazovala potřebnou termickou stabilitu. Bohužel většina diazonium nitrátů, sulfátů a chloridů nespĺňuje nutné požadavky pro případné praktické použití jako je termická stabilita, citlivost a iniciační mohutnost. V tomto ohledu se nejlépe jeví 3-nitrobenzondiazonium perchlorát, u kterého byly navíc zjištěny i jeho výbušinářské parametry a navíc byl Herzem patentován pro použití do iniciačních systémů. Dalšími důležitými parametry pro praktické použití je citlivost a iniciační mohutnost látek. I v těchto ohledech 3-nitrobenzondiazonium perchlorát splňuje nároky kladené pro případné použití. Zajímavé parametry tak poskytuje *o*-nitro-*p*-diazoniumtoluen, který byl Hoffmanem a



Vörländerem (38, 39) zavržen pro svou vysokou citlivost, avšak z Bagalových naměřených parametrů v Tabulce 8 je patrné, že *o*-nitro-*p*-diazoniumtoluen dosahuje vyšších hodnot citlivosti než právě 3-nitrobenzendiazonium perchlorát (47). Obecně lze říci, že látky ze skupiny diazonium perchlorátů by bylo vhodné dále prozkoumat a získat všechny nutné parametry.

Lze vycházet i ze znalostí výzkumu DINOLU a aplikovat je na látky ze stejné skupiny nitrodiazofenolů. Nicméně toto počínání nemá větší význam vzhledem k tomu, že žádná z těchto látek nemá dostatečný teoretický potenciál, aby překonala bezvadně fungující DINOL. Přesto by bylo zajímavé pro porovnání získat alespoň částečné chemicko-fyzikální a výbušinářské parametry.

Mnoho látek nebylo v minulosti technicky možné získat v potřebné kvalitě a čistotě, což mohlo způsobit popsanou citlivost látek. Citlivost látek je dána velikostí a tvarem částic. Úpravou těchto vlastností je umožněno citlivost redukovat na požadovanou hladinu, jako se v historii podařilo redukovat vysokou citlivost azidu stříbrného a kyanurtriazidu. Proto nemusí být vysoká citlivost limitující. Dostupnost a ceny látek jsou také na lepší úrovni, než tomu bylo dříve. Vzhledem ke stáří použitých citací, pokroku vědění a technologií tedy navrhuji pro další prozkoumání výše popsané látky s ohledem na jejich potenciál v oblasti výbušinářských vlastností.

## 5. Seznam použité literatury

1. Howard E.: "On a new fulminating mercury", *Philosophical Transactions of Royal Society of London*, **1800**, 90, 204-238.
2. Nobel A., "Dynamite", patent GB1345, **1867**.
3. Krauz C., "Technologie výbušnin", Vědecko-technické nakladatelství, Praha **1950**.
4. Urbański T., "Chemie a technologie výbušnin", SNTL, Praha **1959**.
5. European Chemical Agency, "Agentura ECHA doplňuje seznam látek o dvacet nových látek vzbuzujících mimořádné obavy", web: [http://echa.europa.eu/documents/10162/13595/pr\\_11\\_26\\_candidate\\_list\\_update\\_cs.pdf](http://echa.europa.eu/documents/10162/13595/pr_11_26_candidate_list_update_cs.pdf), Helsinky **2011**.
6. Griess P.: "Vorläufige Notiz über die Einwirkung von salpetriger Säure auf Amidinitro- und Aminirophenylsäure", *Justus Liebigs Annalen der Chemie*, **1858**, 106, 123-125.
7. Clark L. V.: "Diazodinitrophenol, a Detonating Explosive", *Industrial & Engineering Chemistry*, **1933**, 25, 663-669.
8. Matyáš R., Pachman J., "Primary Explosives", Springer, Heidelberg **2013**.
9. Kafka Z., Punčochářová J.: "Těžké kovy v přírodě a jejich toxicita", *Chemické listy*, **2002**, 96, 611- 617.
10. Svoboda J., "Organická syntéza I.", Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Praha **2000**.
11. Novák J., "Preparativní reakce v organické chemii III.", ČSAV, Praha **1956**, 306.
12. Berthelot M., Vieille P., "Sur le nitrate de Diazobenzol", *Des Comptes rendus des séances de l'Académie des sciences*, **1881**, leden-červen, 1074-1079.
13. Marshall A., "Explosive vol. 2.", P. Blakiston's Son & Co., Philadelphia **1917**.
14. Tenney L. D., "The Chemistry of Powder and Explosive", Angriff Press, **1941**, 442.
15. Wöhler L., Matter O.: "Beitrag zur Wirkungder Initialzündung von Sprengstoffen", *Zeitschrift für das gesamte Schiess – und Sprengstoffwesen*, **1907**, 14, 203-207.

16. Zhang Q. a kol.: "A new method for the synthesis of dry diazonium nitrates in nonaqueous condition", *Indian Journal of Chemistry*, **2002**, *41*, 1531-1534.
17. Marks, Clerk, "An Improved Process for making Explosive Compositions for Detonating Rivets", patent GB528299A, **1939**.
18. Hantzsch A.: "Untersuchungen über die Spaltung der Diazoniumsalze", *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, **1900**, *33*, 2517-2541.
19. Cain J. C., Nicoll F.: "The Rate of Decompositions of Diazo-compounds. Part I. Diazo-compounds of the Benzene Series", *Journal of Chemical Society*, **1902**, *81*, 1412-1441.
20. Fedoroff B. T., Sheffield O., "Encyclopedia of explosives and related items", Picatinny Arsenal, New Jersey **1962**.
21. Muir G. D.: "Explosion of Benzene-diazonium chloride", *Chemistry and Industry*, **1956**, 58.
22. American Color and Chemical Corporation, "Process for preparing p-[[p-(phenylazo)phenyl]azo]-phenol", patent US414892, **1979**.
23. Graham B., "Production of 4-aryldiazo-5-pyrazolones", patent US2694703, **1952**.
24. Huisgen R., Horeld G.: "Der Mechanismus des Zerfalls labiler Diazo- und Azoverbindungen I.", *Justus Liebigs Annalen der Chemie*, **1949**, *562*, 137-162.
25. Huisgen R.: "Nitroso-acyl-amine und Diazo-ester II.", *Justus Liebigs Annalen der Chemie*, **1951**, *573*, 163-181.
26. Huisgen R., Nakaten H.: "Nitroso-acyl-amine und Diazo-ester III.", *Justus Liebigs Annalen der Chemie*, **1951**, *573*, 181-195.
27. Griess P.: "Ueber eine neue Klasse organischer Verbindungen, in denen Wasserstoff durch Stickstoff vertreten ist", *Justus Liebigs Annalen der Chemie*, **1866**, *137*, 39-91.
28. Knoevenagel E.: "Zur Darstellung trockener Diazosalze", *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, **1890**, *23*, 2994-2998.

29. Hantzsch A., Gerilowski D.: "Ueber die Diazosulfanissäure and ihre stereoisomeren Salzreihen", *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, **1895**, 28, 2002-2012.
30. Schmitt R.: "Ueber die Diazophenole", *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, **1895**, 1, 67-68.
31. Morgan G. T., Porter J. W.: "The constitution of internal Diazo-oxides", *Journal of Chemical Society*, **1915**, 107, 645-659.
32. Griess P.: "Ueber eine neue Klasse organischer Verbindungen, welche Wasserstoff durch Stickstoff vertreten enthalten", *Justus Liebigs Analen der Chemie*, **1860**, 113, 201-217.
33. Le Fèvre J. W., Anderson J. D. C., Wilson I. R.: "Dipole moments and spectrographic data for certain diazophenoles and diazonaphtols", *Journal of Chemical Society*, **1949**, 2082-2088.
34. Yoneda N., Fukuhara T.: "Facile preparation of aromatic fluorides by deaminative fluorination of aminoarenes using hydrogen fluoride combined with bases", *Tetrahedron*, **1996**, 52, 23-36.
35. Vaughan J., Phillips L.: "Thermal decomposition of explosives in the solid phase. Part I. The thermal decomposition in vacuum of certain mono – and di-nitrobenzenediazo-oxides, with a note of the kinetics of thermal breakdown of 2-nitrobenzene-4-diazo-1-oxide", *Journal of Chemical Society*, **1947**, 1560-1565.
36. Meldola R., Hay J. G.: "2:3:5-Trinitro-4-aminophenol and derivatives", *Journal of Chemical Society*, **1909**, 95, 1378-1386.
37. Hofmann K. A., Arnoldi H.: "Diazoniumperchlorate", *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, **1906**, 39, 3146-3148.
38. Hofmann K. A., Höbold K., Metzler A., Roth R.: "Beziehung zwischen Konstitution und Verhalten gegen Wasser bei den Ammonium- und Oxonium-perchloraten", *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, **1910**, 43, 2624-2630.
39. Vorländer D.: "Benzoldiazonium-perchlorat und Phenylacridin-perchlorat", *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, **1906**, 39, 2713-2715.

40. Herz E., "Explosives", patent GB27198, **1912**.
41. Krauz C., "Technologie výbušin", Vědecko-technické nakladatelství, Praha **1950**, 805-807.
42. Colver E. W. S., "High Explosives", Technical Press, London **1918**, 738.
43. Stettbacher A., "Spreng- und Schiesstoffe: Atomzerfallselemente und ihre Entladungserscheinungen", Rascher Verlag, Zurich **1948**, 99.
44. Špičák S., Šimeček J., "Chemie a technologie třaskavin", Vojenská technická akademie Antonína Zápotockého, Brno **1957**.
45. Davis T. L., Huntress E. H., "Process for the preparation of diazonium perchlorates of aminodiphenyl", patent US1828960, **1931**.
46. Herz E., "Initialzündsätze", patent DE258679, **1911**.
47. Bagal L.I., "Khimija i tjechologia inicirujuscikh vzryvcatyh vjescjestv", Mashinostroenie, Moscow **1975**.
48. Escales R., Stettbacher A., "Initialexplosivstoffe", Verlag von Veit & Comp., Leipzig **1917**.
49. Stettbacher A.: "Altes und Neues über Initialzündstoffe ", *Zeitschrift für das gesamte Schiess – und Sprengstoffwesen*, **1914**, 9, 355-393.