

Inicjujące materiały wybuchowe jako istotne składniki samodiałowych urządzeń wybuchowych

Materiały wybuchowe pozyskiwane z różnych źródeł i w różnorodnej postaci są bardzo chętnie wykorzystywane przez świat przestępczy do realizacji swoich interesów. Terroryzm bombowy pokazał możliwości materiałów wybuchowych chyba w najbardziej brutalny sposób. W większości przypadków motywami tego typu działań są rozliczenia i porachunki między osobami rywalizującymi ze sobą, grupami przestępczymi i ich członkami. Znane są także w Polsce wypadki, gdy akty terroru skierowane były przeciwko osobom postronnym (np. sprawa „Rurabombera” w Warszawie). Dodatkowym czynnikiem potęgującym to zagrożenie jest względna łatwość dostępu do materiałów wybuchowych i prostota konstrukcji domowych urządzeń wybuchowych, które mogą być wykonane przez przeciętnie uzdolnionego majsterkowicza z powszechnie dostępnych w handlu przedmiotów.

Uzyskanie maksymalnej mocy materiałów wybuchowych wiąże się z umiejętnością pobudzenia ich do eksplozji. Najmocniejszą formą wybuchu jest detonacja materiału wybuchowego. Do tego celu w wielu przypadkach wymagane są środki skonstruowane na bazie tzw. inicjujących materiałów wybuchowych. Pozyskanie lub skonstruowanie takich środków inicjujących zwanych spłonkami pobudzającymi lub ich bardziej złożonej formy – zapalnic

ków, pozwala sprawcy na osiągnięcie maksymalnej mocy ładunku materiału wybuchowego.

Celem niniejszej publikacji jest przegląd substancji i mieszanin wybuchowych mających właściwości pobudzające do detonacji, przedstawienie ich właściwości inicjujących oraz przeanalizowanie możliwości ich otrzymania. Tak ujęta problematyka będzie przydatna nie tylko ekspertom laboratoriów kryminalistycznych, lecz także policjantom pionu operacyjnego oraz organom ścigania w poszukiwaniu potencjalnych konstruktorów urządzeń wybuchowych. Również wiele informacji może zostać wykorzystanych przez policjantów (techników bombowych), neutralizujących ujawnione na miejscach zdarzeń urządzenia wybuchowe. W pracy zostaną przedstawione i przeanalizowane możliwości uzyskania inicjujących materiałów wybuchowych tzw. metodami domowymi w taki sposób, aby można było się zorientować w możliwości zastosowania niektórych inicjujących materiałów wybuchowych w samodiałowych konstrukcjach urządzeń wybuchowych.

Materiały wybuchowe są specyficznymi substancjami, które pod wpływem bodźca zewnętrznego (uderzenia, nakłucia, tarcia, podgrzania czy fali uderzeniowej) ulegają szybkiej egzotermicznej reakcji chemicznej, podczas której wydzielają się duże ilości produktów gazowych.

Cechą charakterystyczną każdego wybuchu jest gwałtowny wzrost ciśnienia w ośrodku otaczającym miejsce wybuchu, co jest bezpośrednią przyczyną niszczącego działania na otoczenie.

Materiały wybuchowe są powszechnie stosowane w przemyśle wydobywczym (urabianie górotworu, programowane zawały), pracach inżynierskich (wyburzanie obiektów i konstrukcji, kopanie kanałów, wykonywanie zapór, zagęszczanie gruntów), wysokoenergetycznej obróbce metali (umacnianie, platerowanie, tłoczenie, prasowanie proszków, odprężanie szwów spawalniczych) oraz do otrzymywania materiałów superciężkich (diament, borazon). W zależności od stosowanej techniki wybuchowej wykorzystywane są materiały o zróżnicowanych parametrach detonacyjnych, fizykochemicznych i użytkowych.

Przestępcy, stosując materiały wybuchowe w zamachach bombowych, przeważnie nie kierują się ich specyficznymi właściwościami wybuchowymi, lecz stosują takie materiały, jakie są w stanie zdobyć lub wykonać dzięki posiadanej wiedzy.

Materiały inicjujące stanowią tu szczególnie grupę materiałów wybuchowych o specjalnych właściwościach wybuchowych. Materiały te generalnie są słabsze od materiałów kruszących, co przy jednoczesnej dużej wrażliwości na bodźce nie pozwala na używanie ich jako samodzielnych ładunków

wybuchowych. Stanowią one natomiast nieodzowny element pozwalający zdetonować każdy ładunek materiału wybuchowego o działaniu kruszącym. W wielu przypadkach bez ich udziału nie dałoby się doprowadzić ładunków wybuchowych do detonacji.

Inicjujące materiały wybuchowe stosuje się zarówno w postaci czystej, jak i w mieszaninach z innymi materiałami wybuchowymi lub niewybuchowymi. Najważniejszą własnością materiałów inicjujących, odróżniającą je od materiałów kruszących, jest zdolność detonowania pod wpływem elementarnej bodźca pobudzającego (płomienia, uderzenia, ułucia, tarcia, gorącego drutu rozżarzonego prądem elektrycznym i od iskry elektrycznej). Tłumaczy się to tym, że materiały inicjujące odznaczają się krótkim okresem wzrostu prędkości reakcji wybuchowej do prędkości detonacji. Trwałe palenie się materiałów inicjujących może zachodzić tylko w szczególnych warunkach, na przykład przy zbyt silnym ich sprasowaniu. Materiały inicjujące detonują zazwyczaj już przy niewielkich ilościach (dziesiąte części grama i mniej – w zależności od rodzaju materiału). Dzięki tej własności w splotkach detonujących można stosować materiały w ilościach wynoszących dziesiąte części grama, zaś w splotkach zapalających, mających za zadanie zapalenie prochów i rozmaitych mieszanin, stosuje się setne części grama tych materiałów.

Wymagania, jakie stawia się przemysłowym inicjującym materiałem wybuchowym, to:

- mały impuls inicjujący, potrzebny do zapoczątkowania rozkładu,
- łatwość przejścia od palenia do detonacji,
- bezpieczeństwo produkcji materiału i wyrobów,
- łatwość napełniania i zaprasowywania,
- trwałość w temperaturze pokojowej i podwyższonej,

– niekorozyjność wobec metali stosowanych w wyrobach.

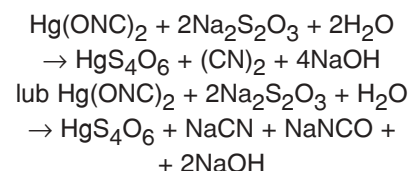
Nie jest natomiast wymagana duża siła wybuchu ani duża prędkość detonacji.

Pioruniany

Pioruniany są solami kwasu piorunowego HONC – izomerycznego z kwasem cyjanowym HCNO i izocyjanowym HNCO. Wolny kwas nie został wyodrębniony w stanie czystym. W roztworze wodnym i eterowym następuje szybka polimeryzacja kwasu piorunowego. Jego hydroliza prowadzi do powstania kwasu mrówkowego i hydroksyloaminy. Sole kwasu piorunowego są trujące i wybuchowe.

Piorunian rtęci – ma postać kryształów o barwie białej, lekko brązowej lub szarej. Barwa piorunianu rtęci nie świadczy o jego czystości i jest zależna od sposobu otrzymywania. Biały produkt otrzymuje się przy stosowaniu niewielkiej ilości kwasu solnego lub soli miedzi, a także gdy używa się do syntezy aldehydu octowego zamiast alkoholu. Jasnoszary albo jasnobrunatny piorunian powstaje w przypadku stosowania czystych odczynników. Barwa nie pochodzi od wolnej rtęci, co było niegdyś sugerowane, tylko – prawdopodobnie – od produktów polimeryzacji kwasu piorunowego. W produkcie białym barwa jest maskowana przez inne domieszki. Wolna rtęć może pojawić się w produkcie na skutek rozkładu fotochemicznego lub termicznego. Szary piorunian ma zwykle postać bardzo regularnych kryształów, podczas gdy kryształy białego piorunianu są mniej regularne. Ten brak regularności wywołany jest obecnością zanieczyszczeń chlorkiem rtęciowym lub, w przypadku stosowania dodatku miedzi, solami miedzi. Bardzo czysta substancja krystalizuje w postaci białych jedwabistych igieł. Gęstość kryształiczna piorunianu rtęci wynosi 4,40–4,42 g/cm³, a niektórzy autorzy sugerują, że po krystalizacji gęstość

maleje do 4,32–4,39 g/cm³. Gęstość usypowa wynosi 1,22–1,60 g/cm³ i jest większa dla produktu grubokryształicznego. Rozpuszczalność w wodzie jest niewielka (na 100 g wody 0,07 g w 12°C, 0,176 g w 49°C i 0,77 g w 100°C), nieco lepsza w alkoholu. Bardzo dobrą rozpuszczalność wykazuje w stężonym amoniaku (w 30–35°C do 4-krotnej ilości), ale w temperaturze 60°C następuje rozkład. Wytrącić piorunian można poprzez odparowanie amoniaku, rozcieńczenie wodą lub dodanie kwasu. Piorunian rozpuszcza się w roztworze cyjanków (wytrącenie rozcieńczonym kwasem azotowym), dobrze – w pirydynie (po rozcieńczeniu wodą wytrąca się addukt, który można rozłożyć przez suszenie) oraz etanolaminie (wytrącenie produktu o wysokiej czystości następuje po rozcieńczeniu wodą lub zakwaszeniu). We wszystkich przypadkach zbyt podwyższenie temperatury powoduje rozkład piorunianu. Piorunian rtęci jest względnie odporny na działanie rozcieńczonych kwasów, zwłaszcza azotowego, ale kwasy stężone powodują jego rozkład (w kontakcie ze stężonym kwasem siarkowym wybuchu), podobnie jak silne alkalia. Pod wpływem stężonego kwasu solnego powstaje hydroksyloamina i kwas mrówkowy. Szybki rozkład przebiega pod wpływem siarczku amonu. Piorunian rozpuszcza się z rozkładem w roztworze tiosiarczanu sodu, co wykorzystywane jest do niszczenia resztek i odpadów (1).



Piorunian rtęci reaguje z większością metali w rozmaitych warunkach, tworząc odpowiednie pioruniany lub produkty ich rozkładu oraz wydzielając rtęć (także korodującą metale). Z glinem i magnezem reaguje gwał-

townie w każdych warunkach, z cynkiem, miedzią i jej stopami – wolno w stanie suchym i szybko w obecności wilgoci. Odporność termiczna piorunianu rtęci jest najmniejsza ze stosowanych materiałów inicjujących, zwłaszcza że rozkład zachodzi ze wzrastającą szybkością. Zauważalny rozkład zachodzi już w temperaturze 50°C. Światło słoneczne powoduje dość szybki rozkład z wydzieleniem gazów (2).



Temperatura pobudzenia wynosi odpowiednio: przy ogrzewaniu 5°/min – 160÷165°C, przy szybkim ogrzewaniu – 187÷190°C, na rozgrzanej płycie po 5 s – 201÷215°C, po 1 s – 239°C, po 0,1 s – 263°C i natychmiast w 277°C. W celu uzyskania odpowiedniej gęstości piorunian rtęci poddaje się zaprasowaniu pod ciśnieniem 250÷350 atm. Prasowanie z zastosowaniem wyższego ciśnienia pozwala uzyskać większe gęstości, lecz powyżej 1600 atm następuje zaprasowanie „na martwo”, co powoduje trudne zapalenie i brak skłonności do przejścia w detonację. Już pod ciśnieniem 500 atm można zaobserwować kilka procent niepełnych wybuchów spłonki. Wrażliwość na nakłucie rośnie ze wzrostem ciśnienia prasowania do 700÷750 atm, po czym maleje aż do zaniku przy 2000 atm. Prędkość detonacji piorunianu rtęci może wynosić od 2250 do 6500 m/s i zależy od średnicy ładunku i gęstości, np. 3500 m/s dla $d=2,0 \text{ g/cm}^3$, 4200 m/s dla $d=3,0 \text{ g/cm}^3$ i 5000 m/s dla $d=4,0 \text{ g/cm}^3$. Wrażliwość na tarcie i uderzenie jest wysoka. Wartości podawane różnią się, ale jego czułość jest większa niż nitrogliceryny. Meyer podaje 1–2 Nm. Dodatek wody lub innych substancji obojętnych (olej, parafina) znieczula piorunian. Dla małych ładunków dodatek 10% wody powoduje rozkład bez wybuchu, a przy 30% wody w ogóle nie ulega rozkładowi. Zdol-

ność pobudzająca nie jest najwyższa, zazwyczaj stosuje się w połączeniu z pentrytem, heksogenem lub tetrylem. Ilość potrzebna do pobudzenia TNT wynosi 0,25–0,36 g; tetrylu – od 0,20 do 0,29 g, kwasu pikrynowego – 0,21 g, RDX – 0,19 g, PETN – 0,17 g. Toksyczność jest niewielka ze względu na nierozpuszczalność piorunianu. Zatrucie jest takie jak w przypadku rtęci i jej związków.

Piorunian srebra – jest jedynym piorunianem oprócz piorunianu rtęci, który udało się otrzymać w wyniku bezpośredniej syntezy. Ma postać białych kryształów lub bezpostaciowych aglomeratów, ciemniejących pod działaniem światła. Jest bardzo słabo rozpuszczalny w wodzie: w 100 cm³ rozpuszcza się 0,0075 g w 13°C, 0,018 g w 30°C i 0,25 g w 100°C. Nierozpuszczalny w kwasie azotowym, kwas solny powoduje rozkład.

Synteza i operowanie wymagają szczególnej ostrożności ze względu na bardzo dużą wrażliwość na czynniki mechaniczne. W postaci amorficznej wrażliwość jest nieco mniejsza. Trwałość termiczna piorunianu srebra jest wyraźnie mniejsza niż piorunianu rtęci. Wybucho po 5 s już w temperaturze 170°C. Piorunian srebra ma silniejsze zdolności pobudzające od piorunianu rtęci. Do pobudzenia tetrylu potrzeba tylko 0,02 g piorunianu srebra, 0,05 g – do pobudzenia kwasu pikrynowego i 0,095 g – TNT. Wyjątkowo duża wrażliwość piorunianu srebra całkowicie wykluczyła jego praktyczne zastosowanie w technice materiałów wybuchowych. Z drugiej strony wyjątkowo łatwe pobudzenie piorunianu srebra było przyczyną, dla której był on już w XIX w. wykorzystywany podczas pokazów ulicznych, na jarmarkach itp. Znalazł także zastosowanie w wyrobach rozrywkowych typu petardy i kapiszony.

Związkiem o mniejszej wrażliwości jest piorunian amonu i srebra, $\text{Ag}(\text{NH}_4)(\text{ONC})_2$, niewrażliwy na

działanie światła, słabo rozpuszczalny w wodzie, lepiej w alkoholu. Można go otrzymać z piorunianu srebra i jodku amonu.

Inne metale również tworzą pioruniany, jednak są one otrzymywane zazwyczaj z piorunianu rtęci przez działanie czystym metalem lub amalgamatem. Silniejsze własności wybuchowe i inicjujące mają pioruniany kadmu i miedzi, są one jednak znacznie droższe. Piorunianów nie należy mylić ze znanymi od co najmniej XVI w. związkami kompleksowymi, zwanymi złotem i srebrem piorunującym. Związki te zostały opisane w dalszej części niniejszego artykułu.

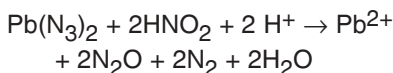
Podobne w budowie do piorunianów są liczne związki będące solami oksymów (kwas piorunowy może być traktowany jak oksym tlenku węgla). Wiele z tych związków wykazuje właściwości inicjujące. Kwas metylonitrowy (nitroformoksym) można otrzymać z nitrometanu i kwasu azotowego, a kwas formylohydroksamowy z hydroksyloaminy i estrów kwasu mrówkowego lub przez utlenianie metyloaminy. Oba związki tworzą z metalami, zwłaszcza ciężkimi, sole wybuchowe.

Azydki nieorganiczne

Azydki metali

Azydek ołowiu – $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$ – to najważniejszy obecnie materiał inicjujący, otrzymywany z roztworów azydku sodu i azotanu ołowiu. Tworzy bezbarwne kryształy o gęstości 4,797 g/cm³. Gęstość usypowa wynosi ok. 1,2 g/cm³. Występuje w dwóch odmianach: α – stabilniejszej, wytrącającej się przy szybkim mieszaniu, i β – powstającej podczas powolnej dyfuzji roztworów. Obecnie stwierdzono istnienie jeszcze odmian γ i δ . Rozpuszcza się słabo w wodzie, lepiej w stężonym roztworze azotanu sodu, a zwłaszcza w octanie sodu (w 18°C odpowiednio 0,023 g, 0,125 g i 1,542 g w 100 cm³ roztworu). Roz-

puszczalność charakteryzuje się dużą zależnością temperaturową, umożliwiającą krystalizację azydku ołowiu. W praktyce nie krystalizuje się go ze względu na liczne przypadki wybuchów. Bardzo dobrym jego rozpuszczalnikiem jest etanoloamina – 100 g rozpuszcza 146 g azydku. Azydek ołowiu ulega powolnemu rozkładowi w obecności tlenu z powietrza (zwłaszcza w obecności dwutlenku węgla) do kwasu azotowodorowego, azotu i amoniaku. Również światło powoduje rozkład, który jednak zatrzymuje się na powierzchniowej warstwie materiału i nie powoduje istotnej zmiany właściwości wybuchowych. Azydek ołowiu rozpuszcza się z całkowitym rozkładem w rozcieńczonym kwasie azotowym lub octowym, zawierającym azotyn sodu. Stosuje się 15% HNO₃ i 8% NaNO₂. Reakcja ta jest wykorzystywana do niszczenia resztek i odpadów azydku ołowiu, obecność azydku sprawdza się roztworem chlorku żelaza, dającym z jonami azydkowymi czerwone zabarwienie (3).



Azydek ołowiu może w długim czasie reagować z miedzią i jej stopami, tworząc azydek miedziowy, wyjątkowo wrażliwy na tarcie. Dlatego azydek ołowiu zaprasowuje się wyłącznie do łusek aluminiowych (można jednak umieścić w łusce miedzianej tulejkę ze stopu ZnAl z zaprasowanym azydkiem). Trwałość termiczna azydku ołowiu jest wyjątkowo duża. Temperatura pobudzenia wynosi 327÷360°C, zależnie od szybkości ogrzewania. Natychmiastowy wybuch na płycie metalowej następuje przy 380°C. Związana z tym jest trudna zapalność azydku ołowiu, zarówno od iskry, jak i bezpośredniego płomienia. Dlatego często azydek miesza się z trinitrorezorcynianem ołowiu lub pokrywa się jego warstwą. Wrażliwość azydku ołowiu na ude-

rzenie jest mniejsza niż piorunianu rtęci, ale źródła znacznie różnią się co do jej wartości. Natomiast większą wykazuje wrażliwość na tarcie, co jest przyczyną licznych wypadków z azydkiem ołowiu. Szczególnie niebezpieczne są duże kryształy, zwłaszcza w postaci igieł. Naprężenia prowadzące do pęknięcia są uznawane za najczęstszą przyczynę wybuchów podczas takich operacji jak przesypywanie, suszenie czy prasowanie. Ważne jest, aby w produkcji nie występowały kryształy o rozmiarach większych niż 0,1 mm. Istotne jest także dodawanie w procesie produkcyjnym dekstryny, która ułatwia wytwarzanie małych, równomiernych kryształów i zmniejsza wrażliwość azydku ołowiu na tarcie. Azydek ołowiu detonuje bardzo łatwo, nawet w obrębie pojedynczych kryształów. Z tym wiąże się duża skuteczność inicjująca (0,07 g dla TNT i 0,025 g dla tetrylu). Łatwość przejścia od palenia do detonacji potwierdza też mały wpływ wilgoci na czułość azydku ołowiu, nawet 30% wody praktycznie go nie znieczula. Prędkość detonacji jest dość duża i wynosi np. 4500 m/s przy $d=3,8\text{ g/cm}^3$ lub 5300 m/s przy $d=4,6\text{ g/cm}^3$. Azydek ołowiu prasuje się pod ciśnieniem 500–600 atm, ale nawet 2000 atm nie zaprasowuje go „na martwo”.

Azydek kadmu – Cd(N₃)₂ – występuje w postaci białych kryształów o gęstości 3,24 g/cm³ (20°C) i tt. 291°C. Jest higroskopijny, a co za tym idzie – rozpuszczalny w wodzie. Temperatura jego pobudzenia wynosi 296°C. Wrażliwość na uderzenie jest nieco większa niż azydku ołowiu lub znajduje się pomiędzy azydkiem ołowiu i srebra. Posiada bardzo dobre właściwości inicjujące, lepsze niż azydek ołowiu: do pobudzenia tetrylu potrzeba 0,01 g azydku kadmu, 0,02 g – dla kwasu pikrynowego i 0,04 g dla TNT. Na przeszkodzie zastosowaniu Cd(N₃)₂ stoi trudność syntezy związana z jego rozpuszczalnością w wodzie.

Azydek srebra – AgN₃ – występuje w postaci bezbarwnych niehigroskopijnych igieł o gęstości 4,8÷5,1 g/cm³, nierozpuszczalnych w wodzie, alkoholu i eterze. Ciemnieje na świetle wskutek wydzielania metalicznego srebra. Reaguje z bromem i jodem, dając niestabilne azydki halogenów. Początek szybkiego rozkładu z wydzieleniem azotu rozpoczyna się w 254°C, a wybuch próbki 0,02 g – od 297°C (5 s) do 308°C (1 s). Ma bardzo dużą wrażliwość na tarcie, ale mniejszą niż azydki miedzi, niklu i kobaltu. Jego wrażliwość na uderzenie wynosi 6 cm (1 kg) lub 41 cm (0,5 kg). Zdolność inicjująca porównywalna jest do azydku ołowiu: do pobudzenia tetrylu potrzeba 0,02 g AgN₃, kwasu pikrynowego – 0,035 g, a do pobudzenia TNT – 0,09 g. Prędkość detonacji wynosi 1500–1900 m/s.

Azydek srebra może być otrzymywany tą samą metodą co azydek ołowiu. Już w 1893 r. prowadzono badania nad zastosowaniem azydku srebra w detonatorach, jednak do dziś stosowany jest rzadko (np. we Włoszech) ze względu na wysoką cenę. Proponowana była także forma otrzymana w wyniku wytrącania go w postaci filmu na kryształach tetrylu lub pentrytu, co nie pogarszało istotnie jego właściwości inicjujących. Azydek srebra może reagować z jodem lub bromem, dając w wyniku nietrwałe azydki jodu lub bromu. Może być też wykorzystany do syntezy soli amin, takich jak azydek guanidyny.

Azydek miedzi(II) – Cu(N₃)₂ – jest substancją brunatną z czerwonym odcieniem (bezwodny). Występuje też w odmianach zielonej (szarej), czarnej oraz żółtej (sól zasadowa). Początek powolnego rozkładu następuje w 120°C, szybkiego – ~150°C, detonuje w 174°C, a jego gęstość wynosi 2,20÷2,25 g/cm³ w temperaturze 25°C. Jego prędkość detonacji wynosi 5000÷5500 m/s. Ma bardzo wysoką zdolność inicjującą (0,4 mg pobudza PETN) i wrażliwość

na uderzenie (1 kg): 2 cm dla formy bezpostaciowej i 1 cm dla formy kryształicznej. W suchej postaci wykazuje ekstremalnie wysoką wrażliwość na tarcie, a nawet dotknięcie. Zachowuje również dużą wrażliwość na bodźce termiczne i mechaniczne w wilgotnej formie.

Azydek miedzi(I) – CuN_3 – białe lub żółtozielonkawe kryształy pod wpływem światła przechodzące w głęboko czerwone z odcieniem fioletowym. Bardzo wrażliwy na uderzenie i tarcie. Od uderzenia detonują już kryształy o wielkości 0,06–0,09 mm. Suche kryształy o wielkości ~3 mm wybuchają od dotknięcia piórkiem. Dobra zdolność inicjująca: 0,025 g pobudza tetryl, 0,045 g – kwas pikrynowy i 0,095 g – TNT.

Azydki miedzi nie mają żadnego zastosowania, ale są ważne ze względu na możliwość ich powstawania w wyniku kontaktu azydku ołowiu ze stopami miedzi. Z tego względu nie wolno zaprasowywać azydku ołowiu w spłonkach miedzianych i mosiężnych.

Azydek rtęci(II) – $\text{Hg}(\text{N}_3)_2$ – występuje w postaci kryształów bezbarwnych oraz o zabarwieniu cytrynowożółtym. Istnieje w dwóch formach: stabilnej α i wyjątkowo czulej, niestabilnej β (w postaci aglomeratów lub igieł). Jest słabo rozpuszczalny w zimnej wodzie, a dobrze – w gorącej. Początek rozkładu z wydzieleniem gazu obserwowany jest w 212°C, wybuch od 220°C do 300°C. Związek ten jest bardziej wrażliwy na uderzenie i tarcie od piorunianu rtęci. Bywa na tyle niestabilny, że wybuchą od lekkiego dotknięcia. Jego czułość silnie zależy od wielkości kryształów. Syntezę azydku rtęci(II) uważa się za jedną z najmniej niebezpiecznych ze względu na łatwość powstawania odmiany β , szczególnie podczas krystalizacji z wody lub acetonu. Rozkłada się powoli pod wpływem światła, zmieniając barwę na pomarańczową, brą-

zową, czarną i w końcu szarą, dając wolną rtęć.

Azydek rtęci(I) – $\text{Hg}_2(\text{N}_3)_2$ – występuje w postaci białych anizotropowych kryształów w formie igieł. Początek rozkładu z wydzieleniem gazu następuje w 215°C, a wybuch w 270°C. W wodzie rozpuszcza się bardzo słabo. Jest trwalszy niż azydki ołowiu i srebra, ale żółknie na świetle, przy dłuższej ekspozycji wydzielając metal. Nie reaguje z miedzią i jej stopami. Ma zdolność inicjującą nieco słabszą od azydku ołowiu: do pobudzenia tetrylu potrzeba 0,045 g $\text{Hg}_2(\text{N}_3)_2$ do pobudzenia kwasu pikrynowego – 0,075 g, a TNT – 0,145 g.

Azydki innych metali nie mają praktycznego znaczenia: w większości są wybuchowe, mają niższą odporność termiczną (150–200°C) i często większą wrażliwość na uderzenie (np. niklu i kobaltu). Azydki wapniowców palą się gwałtownie (azydek wapnia może nawet detonować). Azydek sodu pali się, lecz nie jest uważany za materiał wybuchowy. Znane są ponadto liczne sole zespolone, zazwyczaj rozpuszczalne w wodzie, wybuchowe w stanie suchym i często o właściwościach inicjujących, np. $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{N}_3)_2$, $[\text{Co}(\text{N}_3)_2(\text{NH}_3)_4]\text{N}_3$, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6](\text{N}_3)_3$, $[\text{NH}_4\text{N}_3\cdot\text{Co}(\text{N}_3)_2]$.

Azydki niemetalu

Azydek bromu – BrN_3 – jest pomarańczowoczerwona cieczą, mieszącą się w każdym stosunku z eterem, gorzej rozpuszczalną w benzenie i ligroinie. Stanowi bardzo silny materiał wybuchowy, który można otrzymać, działając bromem na azydek sodu lub srebra. Rozkłada się natychmiast pod wpływem wody. Wybuchą w kontakcie m.in. z fosforem i folią srebrną. Jest skrajnie wrażliwy na bodźce cieplne i mechaniczne. Roztwory w eterze lub benzenie są stabilne w ciemności, ale po zażyczeniu mogą wybuchnąć od wstrząśnięcia.

Azydek jodu – IN_3 – to żółte lotne ciało stałe, rozpuszczalne w wodzie i eterze. W roztworach wodnych powoli hydrolizuje do kwasu azotowodorowego i podjodowego. W rozpuszczalnikach organicznych powoli rozkłada się na jod i azot. Bardzo silnie toksyczny – jednorazowa ekspozycja może spowodować obrażenia skóry i błon śluzowych groźne dla życia. Wyjątkowo niebezpieczny materiał wybuchowy. Wybuchą łatwo pod wpływem ogrzania i bodźców mechanicznych. W stanie suchym rozkład wybuchowy może następować spontanicznie.

Azydek siarczyny – $\text{SO}_2(\text{N}_3)_2$, – występuje jako bezbarwna ciecz, hydrolizująca powoli w wodzie lub alkoholu, szybciej po ogrzaniu. Wybuchą gwałtownie po podgrzaniu, często nawet dochodzi do spontanicznego rozkładu wybuchowego w temperaturze pokojowej. Ogrzewanie jej z węglowodarami aromatycznymi prowadzi do całkowitego rozkładu. Związkami analogicznymi są sole kwasu azydosiulfonowego, np. KSO_2N_3 , również łatwo wybuchające po ogrzaniu. Pod wpływem kwasów mineralnych rozkładają się one na kwas azotowodorowy i siarkowy.

Azydek cyjanu – NCN_3 – jest bezbarwnym olejem, który detonuje gwałtownie pod wpływem impulsów cieplnych lub mechanicznych. Stosunkowo bezpieczne są operacje na roztworach tego związku. Może być przechowywany bez rozkładu w acetonitrylu poniżej 0°C, ale już w temperaturze pokojowej 50% rozkładu następuje po 15 dniach. Azydek ten może być otrzymany z chlorku cyjanu z zachowaniem daleko idącej ostrożności.

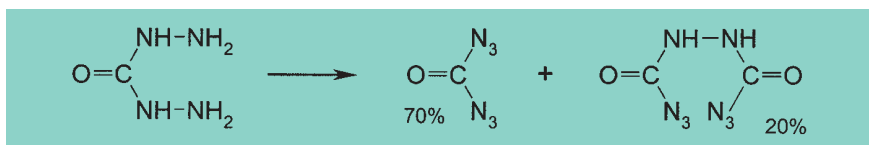
Azydki organiczne

Większość azydków organicznych jest zdolna do wybuchu, lecz ze względu na małą trwałość nie znajduje zastosowania jako materiał wybuchowy. Najmniejszą trwałość wykazują azydki acylowe.

Amidoazydek kwasu szczawio-wego wykazuje właściwości inicjujące, ale rozkłada się z wybuchem już w 115°C. Nieco większą trwałość wykazują azydki aromatyczne, choć znane są liczne przypadki wybuchów podczas pracy z nimi. Azydki alifatyczne są zwykle dość trwałe i można je np. destylować. Można orientacyjnie przyjąć, że możliwość wybuchu występuje, gdy stosunek (C+O)/N jest mniejszy niż 3, o ile nie występują w cząsteczce inne ugrupowania eksplozoforowe.

Mogą być silnymi materiałami wybuchowymi, jak **azotan 2-azydoetanolu**, o właściwościach podobnych do nitrogliceryny, większej wrażliwości na uderzenie i temperaturze pobudzenia 190°C w zamkniętym naczyniu.

Diazydek karbonylu – diazyd kwasu węglowego, karbazyd – został otrzymany jeszcze w 1894 r. z karbohydrazdu obok niewielkich ilości hydrazokarboksydiazydu (ryc. 1).



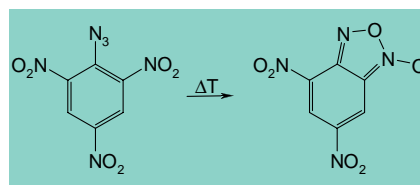
Ryc. 1

Jest to związek skrajnie niebezpieczny – wybuchu gwałtownie nawet pod wodą, od lekkiego dotknięcia lub pod wpływem światła. Rozkłada się w rozpuszczalnikach takich jak benzen lub anilina, powodując konwersję węglowodorów aromatycznych do zasad pirydynowych i amin pierwszorzędowych.

Azydek benzoilu – występuje w postaci bezbarwnych płytek o temperaturze topnienia 32°C, rozpuszczalnych w eterze, słabo w alkoholu, nierozpuszczalnych w wodzie. Związek jest silnie toksyczny, silnie obniża ciśnienie krwi, działa także na skórę. Jest skrajnie wrażliwy na uderzenie i tarcie, wybuchu często już od dotknięcia bagietką szklaną. Rozkłada

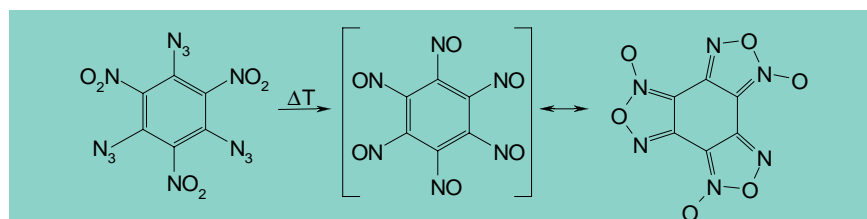
się wybuchowo po ogrzaniu do temperatury 150°C, przy czym obecność zanieczyszczeń zwiększa jeszcze bardziej jego wrażliwość.

1-azydo-2,4,6-trinitrobenzen – azydek pikrylu – to żółte kryształy o temperaturze topnienia 89+93°C, rozpuszczalne w alkoholu, benzenie, chloroformie, a nierozpuszczalne w węglowodorach alifatycznych.



Ryc. 2

Podczas łagodnego ogrzewania traci cząsteczkę azotu, tworząc dinitrobenzofuroksan (ryc. 2). Związek ten jest bardziej czuły od tetrylu, detonuje już od lekkiego uderzenia. Cechuje się dużą siłą wybuchu (139% TNT) i krusznością (132% TNT).



Ryc. 3

1,3-diazydo-4,6-trinitrobenzen jest żółtą substancją krystaliczną o temperaturze topnienia 78°C. Wybuchu gwałtownie po ogrzaniu do temperatury powyżej punktu topnienia. Był proponowany jako składnik mas inicjujących.

1,3,5-triazydo-2,4-dinitrobenzen jest substancją krystaliczną, topiącą się z rozkładem w temperaturze

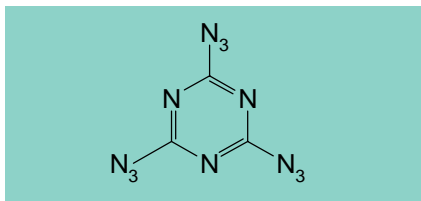
116+117°C. Ogrzewany w temperaturze powyżej 50°C ciemnieje i staje się półpłynny. Nie rozpuszcza się w wodzie, słabo w zimnym alkoholu, a dobrze – w gorącym alkoholu i acetonie. Proponowany był do zastosowania w soplekch uderzeniowych i detonatorach.

1,3,5-triazydo-2,4,6-trinitrobenzen – TNTAB, TATNB – występuje jako zielonożółty związek krystaliczny, został otrzymany w 1923 r. Jest nierozpuszczalny w wodzie, nie higroskopijny i niekorozyjny wobec stopów żelaza i miedzi. Dobrze rozpuszcza się w acetonie, nieco gorzej w chloroformie, słabo w alkoholu. Ciemnieje nieznacznie pod działaniem światła.

Topi się w 131°C, rozkładając się do benzotrifuksanu (heksanitrobenzen) – ryc. 3. Jego rozkład zachodzi również w niższych temperaturach. Zadowalającą trwałość chemiczną TNTAB wykazuje dopiero w temperaturze poniżej 50°C. Podgrzewany przez 14 godzin w temperaturze 100°C traci ok. 25% masy. Jest mniej wrażliwy na tarcie i uderzenie od piorunianu rtęci. Plasuje się, jako silny materiał wybuchowy, między tetrylem a pentrytem. Wydęcie w bloku Trauzla wynosi 179% TNT,

a kruszność 158% TNT. Prędkość detonacji to 7500 m/s przy $d=1,54 \text{ g/cm}^3$. Jego gęstość krystaliczna wynosi $1,8054 \text{ g/cm}^3$, a ciśnienie powyżej 3000 atm może zaprasować go „na martwo”. Wykazuje bardzo dobre zdolności inicjujące: 0,02 g dla trotylu prasowanego i 0,01 g dla tetrylu. Nie znalazł zastosowania z uwagi na małą trwałość chemiczną.

Triazydek cyjanuru – jest związkiem heterocyklicznym (ryc. 4). Występuje jako kryształy w postaci białych igieł. Jest lekko higroskopijny i nierozpuszczalny w wodzie, słabo rozpuszczalny w zimnym alkoholu, dobrze w alkoholu na gorąco i rozpuszczalnikach organicznych. Wykazuje właściwości drażniące dla skóry.



Ryc. 4

Jego temperatura topnienia to 94°C, a gęstość wynosi 1,54 g/cm³. Jest znacznie silniejszym materiałem wybuchowym od piorunianu rtęci. Ma kruszność wynoszącą 67% TNT i siłę 140% TNT oraz prędkość detonacji 5545 m/s dla gęstości 1,15 g/cm³. Jest silnym materiałem inicjującym: potrzeba go 0,10 g dla TNT, 0,05 g dla kwasu pikrynowego i 0,04 g dla tetrylu. Ma niezbyt dobrą stabilność termiczną, a jego temperatura pobudzenia wynosi 205°C (przy ogrzewaniu 20°/min) i 170°C (5°/min). Jego powolny rozkład zaczyna się już powyżej 100°C. Nie może być stosowany z powodu zbyt dużej wrażliwości na uderzenie i tarcie. Wrażliwość na uderzenie jest ok. 3-krotnie wyższa niż piorunianu rtęci. Notowane są częste przypadki wybuchu w czasie operacji technologicznych, zwłaszcza suszenia i prasowania. Duże kryształy (ok. 1 mm) mogą wybuchnąć od niewielkiego nacisku. Dodatkową trudnością jest lotność i higroskopijność triazydku cyjanuru.

Związki diazoniowe, azowe i pokrewne

Benzenoazotrintrimetan – fenylazotrintrimetan – występuje w postaci żółtego proszku, który sil-

nie wybuchuje już w temperaturze 70÷75°C. Nie może być krystalizowany z rozpuszczalników organicznych z powodu rozkładu. Jego gwałtowny rozkład może zachodzić już w temperaturze pokojowej. Wybuch pod wpływem uderzenia.

4,6-dinitrobenzofuroksan – to żółte igły o temperaturze topnienia 172°C, rozpuszczalne w większości rozpuszczalników organicznych. Może być otrzymany w wyniku ostrożnego rozkładu azydku pikrylu lub przez nitrowanie benzofuroksanu. Trwały w temperaturze do 80°C. Silny materiał wybuchowy, o sile wynoszącej 130% kwasu pikrynowego, nie może być jednak zastosowany jako materiał kruszący z powodu zbyt dużej wrażliwości. Tworzy sole, z których część jest bardziej stabilna i ma mniejszą wrażliwość na uderzenie.

Sól potasowa dinitrobenzofuroksanu – KDNBF – to czerwone kryształy lub złotożółte płatki o gęstości 2,21 g/cm³. Rozpuszczalność tej soli wynosi 0,245 g w 100 g wody w 30°C. Jest lekko higroskopijna. Wybuch w temp. 210°C, wydzielając 604 dm³/kg gazów z krusznością 93% TNT. Posiada wrażliwość na bodźce mechaniczne lokującą się pomiędzy azydkiem ołowiu a piorunianem rtęci. Jest zbyt słabym materiałem inicjującym – do pełnej detonacji wymaga 0,30 g piorunianu lub 0,10 g azydku ołowiu. Stosowany jest jako jeden ze składników w mieszaninach inicjujących.

N,N'-dichloroazodikarboksyamidyna – azobis (chloroformamidyna) A652R – tworzy sole bardzo wrażliwe na temperaturę: otrzymywana jako sól rtęci rtęci(II) w postaci kłaczkowatego czerwonego osadu oraz w postaci czarnej soli srebra. Jest ciemnoczerwona w początkowej fazie syntezy, wytrąca się ją w obecności dekstryny dla obniżenia wrażliwości na tarcie. Sole te mogą być używane w detonatorach pobudzanych elektrycznie.

Azotan benzenodiazoniowy – występuje w postaci bezbarwnych igieł o gęstości 1,37 g/cm³. Jest bardzo dobrze rozpuszczalny w wodzie, słabo w alkoholu, a prawie wcale w eterze, benzenie i chloroformie. Wybuch ogrzany do temperatury 90°C oraz od lekkiego uderzenia lub tarcia. Materiał ten jest słabszy od piorunianu rtęci i nie inicjuje bezpośrednio materiałów kruszących, takich jak kwas pikrynowy.

Azotan 2,4-dinitrobenzenodiazoniowy – ma postać błyszczących żółtych płytek, które wybuchają gwałtownie podczas ogrzewania.

Szczawian 2,4-dinitrobenzenodiazoniowy – to bezbarwne igły rozpuszczalne w kwasie octowym i metanolu, słabo – w alkoholu, a nierozpuszczalne w eterze. Substancja wybuchuje gwałtownie od uderzenia i po podgrzaniu.

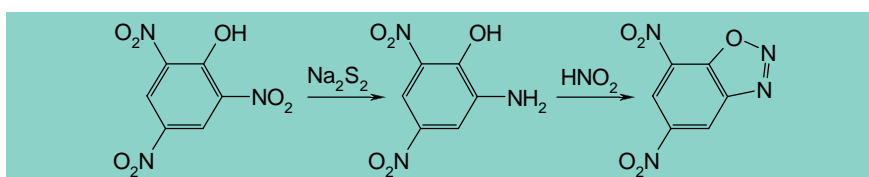
Nadchloran benzenodiazoniowy – występuje jako bezbarwne igły rozpuszczalne w wodzie. Wybuch gwałtownie po podgrzaniu, a w stanie suchym jest skrajnie wrażliwy na najłżejsze uderzenie. Wybuch może czasem nastąpić także w wilgotnych warunkach, co wyklucza praktyczne zastosowanie tej substancji.

Nadchloran 3-nitrobenzenodiazoniowy – to substancja krystaliczna, wybuchowa pod wpływem uderzenia i tarcia oraz po ogrzaniu do temperatury 154°C. Proponowany był jako zamiennik piorunianu rtęci. Stosowany w Niemczech jako ładunek pierwotny w detonatorach na bazie heksanitromannitu i innych materiałów kruszących. Detonator zawierający 0,015 g nadchloranu 3-nitrobenzenodiazoniowego pobudza kwas pikrynowy, a 0,1÷0,3 g tego materiału powoduje pełną detonację azotanu amonu.

Pikrynian benzenodiazoniowy – występuje w postaci żółtych kryształków, nierozpuszczalnych w wodzie, eterze i benzenie. Wybuch po ogrzaniu do temperatury powyżej 85°C.

Sól benzenodiazoniawa trinitrometanu (nitroformu) – to żółte kryształy rozpuszczalne w acetonie i gorącej wodzie, trudno rozpuszczalne w zimnej wodzie, prawie nierozpuszczalne w alkoholu, eterze, chloroformie i benzenie. Związek dość stabilny w formie czystej, zanieczyszczenia powodują drastyczne obniżenie trwałości. Wybucha pod wpływem ogrzania powyżej 40°C lub uderzenia.

Diazodinitrofenol – 5,7-dinitro-1,2,3-benzoksadiazol występuje także pod nazwami DDNP, dinol (ryc. 5). Jest jedynym związkiem diazowym



Ryc. 5

o praktycznym znaczeniu, który znalazł zastosowanie w technice wybuchowej. Tworzy żółte kryształy o gęstości 1,63 g/cm³. Jego rozpuszczalność w temperaturze 50°C wynosi: 2,45 g w octanie etylu, 2,43 g w alkoholu, 1,25 g w metanolu, 0,23 g w benzenie i 0,11 g w chloroformie. Jest dobrze rozpuszczalny w stężonym kwasie solnym i octowym i prawie nierozpuszczalny w wodzie i eterze naftowym.

Związek ten rozkłada się w 177°C bez topnienia. Pod działaniem płomienia pali się podobnie do nitrocelulozy, nawet w ilości kilku gramów. Na podgrzanej płytce metalowej wybucha po 10 s w 180°C, po 5 s w 185°C, a natychmiast w 203°C. W 50°C wytrzymuje bez zmiany 30 miesięcy w postaci suchej i 12 miesięcy w wodzie. Jest dość odporny na działanie światła. Wykazuje nieco mniejszą wrażliwość na uderzenie niż piorunian rtęci lub trinitrorezorcynian ołowiu. Produkt w postaci drobnokryształicznej wykazuje większą wrażliwość niż w postaci grubokryształicznej. Dzięki dużej objętości ga-

zów (876 dm³/kg) i dużemu ciepłu tworzenia jest silnym materiałem wybuchowym. Prędkość detonacji wynosi 4400 m/s przy gęstości 0,9 g/cm³, 6600 m/s przy d=1,5 g/cm³ i 6900 m/s przy d=1,6 g/cm³. Jego ciepło wybuchu wynosi 3430 J/g, co daje mu siłę do 110% TNT, jego kruszność to 95±99 %TNT. Jako materiał inicjujący jest nieco słabszy od azydku ołowiu, a silniejszy od piorunianu rtęci. Do pobudzenia 0,5 g materiału kruszącego potrzeba DDNP: 0,075 g dla tetrylu, 0,075 g dla heksylu, 0,115 g dla kwasu pikrynowego i 0,163 g dla TNT.

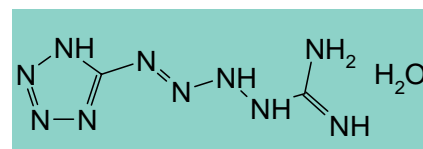
Diazodinitrofenol otrzymywany jest przez diazowanie kwasu pikrynowego. Jest odporny na działanie kwasów, natomiast rozcieńczone zasady powodują jego rozkład z wydzieleniem azotu. Reakcja ta jest wykorzystywana do niszczenia jego resztek. Ważnym problemem jest postać krystaliczna DDNP. W postaci igieł ma gęstość usypową zaledwie 0,27 g/cm³, a po zaprasowaniu – 0,86 g/cm³ pod ciśnieniem 240 atm. Dodatkową wadą jest jego trudne zasypywanie do miseczek. Kryształy w postaci płytek mają gęstość usypową 0,80±0,82 g/cm³. Dużą zaletą diazodinitrofenolu jest możliwość prasowania (nie ulega zaprasowaniu „na martwo” nawet pod ciśnieniem 9000 atm).

Związkiem o podobnych właściwościach do DDNP jest **2,6-dinitro-4-diazofenol** wybuchający gwałtownie w temperaturze 190°C. Znany jest również szereg słabiej wybuchowych pochodnych diazofenoli zawierających jedną grupę nitrową. W grupie mononitrowych pochodnych 4-diazofenolu znany jest **2-nitro-4-**

diazofenol w postaci żółtej, wybuchający powyżej 168°C, i **3-nitro-4-diazofenol** w postaci brązowoczerwonej, wybuchający już w 119°C. Związki te są rozpuszczalne w wodzie, słabiej w acetonie i alkoholu, a nierozpuszczalne w eterze i benzenie.

W grupie pochodnych 2-diazofenolu znane są w postaci czerwono-brązowej – **4-nitro-2-diazofenol** wybuchający w 118°C i w postaci czerwonej – **5-nitro-2-diazofenol**, ciemniejący już w 95°C, a wybuchający gwałtownie w 111°C. Związki te rozpuszczają się w kwasach mineralnych, alkoholu i acetonie, trudniej – w wodzie i eterze.

Tetrazen to hydrat 1-(5-tetrazolilo)-4-guanylo-tetrazenu (ryc. 6). Tworzy białe lub żółtawe drobne kryształy o gęstości krystalicznej 1,7 g/cm³ i usypowej ok. 0,45 g/cm³. Po zapra-



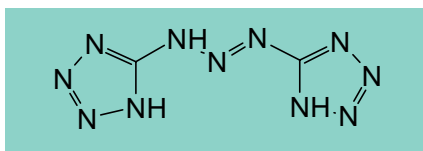
Ryc. 6

sowaniu pod ciśnieniem 230 atm jego gęstość wynosi 1,05 g/cm³. Praktycznie nierozpuszczalny w wodzie i większości rozpuszczalników organicznych. Na zimno odporny na działanie wody, na gorąco zachodzi hydroliza z wydzieleniem azotu. Rozkłada się pod wpływem zasad, co można wykorzystać do niszczenia resztek. Jest raczej odporny na działanie rozcieńczonych kwasów, a ze stężonymi tworzy rozpuszczalne sole.

Aktualny stan wiedzy pozwala przypisać cząsteczce tetrazenu strukturę hydratu 1-amino-1-[(1H-tetrazol-5-yl)azoguanidyny]. Tetrazen jest trwały w temperaturze poniżej 75°C. W 100°C ulega wyraźnemu rozkładowi. Na ogrzanej płytce wybucha po 5 s w temperaturze 160°C. Ogrzewany z szybkością 20^o/min wybucha już w 140°C. Wrażliwość na uderzenie tetrazenu jest podobna lub nieco większa niż piorunianu rtęci.

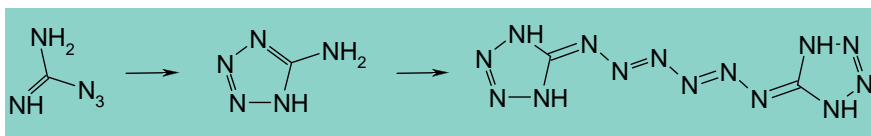
Kruszność tetrazenu wynosi 58% TNT, siła wybuchu w bloku Trauzla to 61% TNT. Zdolność inicjująca jest gorsza od piorunianu rtęci, w związku z czym tetrazen nie znajduje zastosowania w soplekach detonujących. Przy małych gęstościach łatwo przechodzi od palenia w detonację, jednak po zaprasowaniu zdolność ta bardzo szybko maleje, choć nadal może być zdetonowany impulsem pobudzającym, np. sopleką.

Tetrazen otrzymywany jest w wyniku diazowania aminoguanidyny. W praktyce zamiast nietrwałej aminoguanidyny używa się jej soli: siarczuanu, azotanu lub węglanu, którą rozpuszcza się w wodzie. Pierwszym etapem produkcji jest redukcja nitroguanidyny (ryc. 7).



Ryc. 7

W warunkach syntezy tetrazenu, w obecności nadmiaru kwasu octowego, może powstawać jednowodny **5,5'-diazaminobistetrazol** w postaci prawie bezbarwnych, srebrzystych płytek (ryc. 8). Z metalami tworzy wy-



Ryc. 8

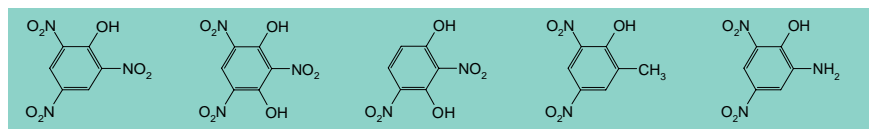
buchowe sole wrażliwe na uderzenie i ogrzewanie. Znae są następujące sole o barwach: ciemnozielona **miedzi (II)** $\text{Cu}_3(\text{C}_2\text{N}_{11})_2 \cdot 2\text{NH}_3$ i **srebra** $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{HN}_{11} \cdot \text{H}_2\text{O}$ oraz żółta **baru** $\text{Ba}_3(\text{C}_2\text{N}_{11})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.

Obecność nadmiaru kwasu siarkowego i innych kwasów nieorganicznych może prowadzić do powstania **azydoguanidyny**, która z kolei

w środowisku lekko kwaśnym lub lekko zasadowym może ulegać przegrzowaniu do **aminotetrazolu**. Związek ten był proponowany jako składnik prochów bezdymnych, a także może być ligandem w solach kompleksowych o własnościach inicjujących. Diazowanie aminotetrazolu i następnie sprzęganie z hydrazyną prowadzi do otrzymania **1,6-bis-(tetrazol-5-yl)-heksaazadienu**, związku stabilnego w temperaturze pokojowej, który jest silnym materiałem wybuchowym.

Nitrozoguanidyna – Davis i Rousenquist zaproponowali stosownie nitrozoguanidyny w charakterze słabego materiału inicjującego. Związek ten ma postać białych kryształów, które wybuchają pod wpływem ogrzewania do temperatury 165°C. Nitrozoguanidyna rozkłada się wybuchowo pod wpływem zetknięcia z kwasem siarkowym. W stanie suchym jest bardzo trwała, jednak rozkłada się w obecności wody; rozkłada się również w wilgotnej atmosferze.

Sole nitrofenoli (ryc. 9)



Ryc. 9

Trinitrorezorcyniany

2,4,6-trinitrorezorcynian ołowiu – $\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_8) \cdot \text{H}_2\text{O}$ – inaczej nazywany jest styfnińnianem ołowiu, w przemyśle spotykana także jest nazwa tricynat. Krystalizuje jako monohydrat, który w sposób odwracalny można odwoć przez wygrzewanie. Jego kryształy są koloru od ciemno-

żółtego do brunatnoczerwonego. Gęstość krystaliczna wynosi 3,1 g/cm³, a usypowa 1,0–1,6 g/cm³. Jest niehigroskopijny i nierozpuszczalny w większości rozpuszczalników organicznych. Rozpuszczalność w wodzie wynosi 0,04% w temperaturze pokojowej. Rozpuszcza się w niewielkich ilościach w 10% roztworze octanu amonu, dobrze zaś w formamidzie. Trinitrorezorcynian ołowiu wykazuje dobrą trwałość chemiczną i termiczną. Jest niereaktywny wobec metali. Ulega rozkładowi pod wpływem kwasów i zasad. Jego wrażliwość na uderzenie jest nieduża – porównywalna do azydku ołowiu, zwiększa ją obecność wody krystalizacyjnej. Temperatura pobudzenia wynosi 267÷268°C lub 260÷310°C, zależnie od szybkości ogrzewania. Wyjątkowo łatwo następuje pobudzenie przez bezpośrednie działanie płomienia lub iskry elektrycznej. Ma to ogromne znaczenie dla bezpieczeństwa produkcji, zwłaszcza że trinitrorezorcynian ołowiu w stanie suchym łatwo się elektryzuje. Do zapobiegania tym niekorzystnym efektom sto-

kuje się uziemięcie urządzeń, zapewnienie odpowiednią wilgotność powietrza, czasem nawet jego jonizację.

Trinitrorezorcynian ołowiu jest słabym materiałem wybuchowym. Jego szybkość detonacji wynosi 2100 m/s przy gęstości 0,93 g/cm³ i 5200 m/s przy gęstości 2,9 g/cm³. Trinitrorezorcynian ołowiu nie może być stosowany jako samodzielny materiał inicjujący, ponieważ jego zdolność pobudzająca jest zbyt mała. Stosowany jest natomiast w soplekach zapalających jako składnik mas niekorodujących. Stosowany jest także jako dodatek do azydku ołowiu, zwiększają-

cy jego wrażliwość na płomień, a także w postaci zaprasowanej warstwy zabezpieczającej azydek ołowiu przed niekorzystnym działaniem CO₂ z powietrza.

Zasadowy 2,4,6-trinitrorezorcynian ołowiu – Pb(C₆H₃N₃O₈)·Pb(OH)₂ – tworzy kryształki w postaci żółtych igieł o gęstości 3,878 g/cm³ lub czerwonych słupków o gęstości 4,059 g/cm³. Jego gęstość usypowa wynosi 1,4÷1,6 g/cm³. Praktycznie jest nierozpuszczalny w wodzie, alkoholu, acetonie i chloroformie. Rozpuszczalny jest natomiast w roztworze octanu amonu. Jego temperatura pobudzenia wynosi 296°C po upływie 5 s, posiada właściwości wybuchowe podobne do normalnego trinitrorezorcynianu ołowiu i podobnie wykazuje dużą wrażliwość, zwłaszcza na płomień. Stosowany jest jako składnik mieszanin inicjujących zawierających ponadto tetrazen i siarczek antymonu lub azydek ołowiu i azotan baru.

Dinitrorezorcyniany

2,4-dinitrorezorcynian ołowiu występuje w dwóch formach: żółtej i pomarańczowej, różniących się właściwościami fizycznymi, ale o podobnych właściwościach wybuchowych. Gęstość krystaliczna wynosi 3,2 g/cm³, a po zaprasowaniu – 2,23 g/cm³. Jest nierozpuszczalny w wodzie, alkoholu, acetonie, eterze i benzynie. Ma słabsze właściwości inicjujące od trinitrorezorcynianu ołowiu. Wykazuje mniejszą wrażliwość na uderzenie i tarcie, dlatego jest bezpieczniejszy w użyciu. Łatwo zapala się od płomienia. W temperaturze 265°C wybucha po 5 s. Ze względu na większe bezpieczeństwo operacji dinitrorezorcynian ołowiu stosowany jest do mas inicjujących pobudzanych elektrycznie.

Zasadowy 2,4-dinitrorezorcynian ołowiu – Pb(C₆H₂N₂O₆)·Pb(OH)₂ – występuje w postaci mikrokryształicznej o małej gęstości kryształów oraz ce-

glastoczerwonych kryształów o większej gęstości i takiej samej wrażliwości. Ma słabsze właściwości wybuchowe, temperatura wybuchu wynosi 295°C po upływie 5 s. Znajduje zastosowanie w detonatorach elektrycznych.

Pikrynian

Pikrynian ołowiu jest jednym z pierwszych otrzymanych materiałów inicjujących. Jego użycie na dużą skalę wyklucza bardzo wysoka wrażliwość na bodźce mechaniczne. Był stosowany w czasie II wojny światowej przez Niemców. Otrzymywany jest w reakcji roztworów wodnych azotanu ołowiu z kwasem pikrynowym w temperaturze 6–10°C. Produkt jest przemywany alkoholem z dodatkiem roztworu azotanu ołowiu, zapobiegającym jego rozpuszczaniu, a następnie suszony.

Pikraminiany

Kwas pikraminowy tworzy sole analogicznie do innych nitrofenoli.

Pikraminian baru – Ba(C₆H₄N₃O₅)₂ – to czerwone igły ze złotym połyskiem. Może być ogrzewany bezpiecznie do 200°C, a powyżej tej temperatury detonuje.

Pikraminian miedzi(II) – Cu(C₆H₄N₃O₅)₂ – to żółtozielony bezpostaciowy osad, nierozpuszczalny w wodzie i alkoholu, rozpuszczalny w kwasach i NH₃(aq).

Pikraminian ołowiu(II) – Pb(C₆H₄N₃O₅)₂ – to czerwono-brązowe igły słabo rozpuszczalne w wodzie, rozpuszczalne w kwasach i NH₃(aq). Wybucha pod wpływem ogrzewania lub uderzenia.

Inne sole fenoli

Trinitrokrezolan ołowiu – Pb(C₇H₄N₃O₇)₂·H₂O – występuje w postaci żółtych kryształków, które tracą wodę ogrzewane powyżej 130°C, a następnie wybuchają.

Sól zasadowa – Pb(C₇H₄N₃O₇)OH – to żółte igielki rozpuszczalne w wodzie. Wybucha po ogrzaniu. Proponowana była jako składnik elektrycznych mas zapalowych.

Trinitrokrezolan srebra – AgC₇H₄N₃O₇ – to czerwono-żółte kryształy rozpuszczalne w wodzie i alkoholu. Są łagodnie wybuchowe po ogrzaniu.

Sole zespolone

Pierwszymi zbadanymi solami zespolonymi o właściwościach wybuchowych (oprócz złota i srebra piorunującego) były chlorany aminometali, np. [Cu(NH₃)₄](ClO₃)₂. Zaobserwowano ich zdolność inicjującą, ale na przeszkodzie ich zastosowaniu stała zbyt mała trwałość kompleksów. Trwalsze okazały się chlorany hydrazynometali, np. [Ni(N₂H₄)₃](ClO₃)₂ lub [Cd(N₂H₄)₃](ClO₃)₂. Są to bardzo silne materiały inicjujące, jednocześnie o bardzo dużej wrażliwości. Nieco słabsze okazały się zasadowe nadchlorany hydrazynometali, silniejsze jednak od piorunianu rtęci. Proponowane do praktycznego zastosowania były azotany hydrazynometali, przede wszystkim niklu, kobaltu i kadmu. Są one materiałami o większej sile niż piorunian rtęci i azydek ołowiu, a jednocześnie znacząco mniej wrażliwe. Wykazują dobre zdolności inicjujące. Wadą ich jest trudność pobudzenia. Większość azotanów hydrazynometali jest stabilna w stanie suchym i odporna na ogrzewanie co najmniej do temperatury 110°C. Są nierozpuszczalne w wodzie, jednak w dłuższym kontakcie ulegają hydrolizie. Otrzymywanie soli zespolonych na ogół polega na wytrącaniu ich ze zmieszanych roztworów soli prostej i ligandu. Warunki zależą od rodzaju metalu, anionu i ligandów i często wymagają dużej staranności wykonania.

Najważniejszą spośród inicjujących soli zespolonych jest **azotan trihydrazynaniklu(II)** – [Ni(N₂H₄)₃]

(NO₃)₂, występujący pod nazwą NHN – to różowioletowa substancja krystaliczna, wybuchająca gwałtownie od uderzenia lub ogrzania do temperatury 215°C. Jest silniejszym materiałem wybuchowym niż piorunian rtęci i azydek ołowiu. Jego prędkość detonacji przy gęstości 0,62 g/cm³ wynosi od 2600 m/s dla średnicy ładunku 6 mm do 3500 m/s dla średnicy 15 mm. Materiał ten jest trudny do pobudzenia – przy średnicy 5 mm nie detonuje pod wpływem lontu prochowego i zapłonników elektrycznych. Detonację wywołuje dopiero zapłon 1,5 g prochu czarnego.

Azotan trihydrazynakadm – [Cd(N₂H₄)₃](NO₃)₂ – to białe kryształy, rozsypane cienką warstwą, które palą się, wydzielając brunatne dymy. Wybuchają podczas gwałtownego ogrzewania do 245°C lub od silnego uderzenia.

Azotan trihydrazynakobaltu(II) – [Co(N₂H₄)₃](NO₃)₂ – to brązowy nietrwały proszek, który rozkłada się powoli w obecności wilgoci, zmieniając kolor na zielonkawy. Wybuch ogrzany do 210°C, a także od uderzenia, tarcia lub w kontakcie ze stężonym kwasem siarkowym. Ogólnie jest trudny do pobudzenia.

Nadchloran trihydrazynakobaltu(II) – [Co(N₂H₄)₃](ClO₄)₂ – to bezbarwne kryształy, zmieniające barwę na różową w wyniku hydrolizy na powietrzu. Jednorazowo można wytwarzać jedynie małe ilości związku ze względu na bardzo dużą wrażliwość na uderzenie i tarcie.

Azotan dihydrazynamiedzi(II) – [Cu(N₂H₄)₂](NO₃)₂ – to niebieskozielony proszek, który wybuch w wysokiej temperaturze z trzaskiem i emisją czerwonego światła.

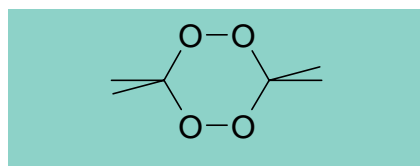
Nadtlenki

Większość nadtlenków organicznych ma właściwości wybuchowe, a wiele z nich także inicjujące. Nie znalazły one jednak zastosowania ze względu na zbyt dużą wrażliwość

i jednocześnie małą trwałość. Te cechy są przyczyną niebezpieczeństw związanych z możliwością powstania nadtlenków, np. z eterów, przy destylacji których należy zachować szczególną ostrożność.

Nadtlenek acetonu

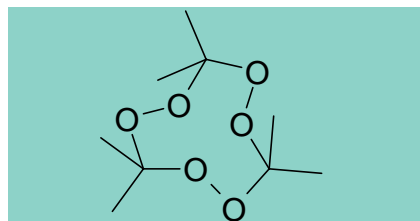
Dimer – bezbarwne kryształy w kształcie słupków o tt. 131,5÷133°C – jest bardzo lotny (ryc. 10). Nie rozpuszcza się w wodzie i rozcieńczonych kwasach i zasadach. Nie ulega zmianie po 6-godzinym gotowaniu w wodzie.



Ryc. 10

Po raz pierwszy został otrzymany w wyniku działania kwasu Caro (nadsiarazan potasu w stężonym kwasie siarkowym) na aceton. Otrzymywany jest także z użyciem innych środków utleniających, jak 2% woda utleniona lub ozon. Wybuch gwałtownie od ogrzania, uderzenia lub tarcia. Pod wpływem ognia spala się z fuknięciem. Jego wrażliwość na uderzenie następuje od spadku 2 kg z wysokości 7 cm. Jego lotność jest określona na poziomie 66,4% ubytku masy w temperaturze pokojowej przez 14 dni, a całkowita sublimacja bez pozostałości następuje po 3 godz. w temp. 75°C.

Trimer (TATP) to bezbarwne kryształy łatwo sublimujące o tt. 94÷97°C (ryc. 11). Jest lotny z parą wodną, niehigroskopijny, nierozpuszczalny



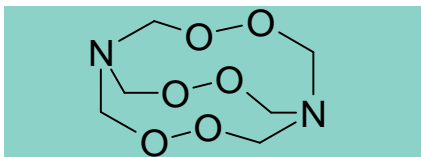
Ryc. 11

czalny w wodzie, kwasach i zasadach. Rozkłada się w gorącym rozcieńczonym kwasie siarkowym. Jest trudno rozpuszczalny w metanolu, glicerynie i alkoholu izoamylowym. Rozpuszcza się w 17°C w: etanolu – 0,15%, eterze – 5,5%, acetonie – 9,15%, CS₂ – 9,97%, CCl₄ – 24,8%, trichloroetylenie – 22,7%, benzenie – 18,0%, pirydynie – 15,4%, chloroformie – 42,5% i eterze naftowym – 7,35%. Powstaje w reakcji acetonu pod działaniem 50% nadtlenku wodoru w obecności kwasów mineralnych. Wybuch gwałtownie od ogrzania, tarcia lub uderzenia. Ma dużą kruszność i jest bardzo wrażliwy na bodźce mechaniczne. Może detonować, gdy jest wilgotny (do 25% wody) i znajduje się pod wodą. Pod wpływem ognia w zależności od warunków spala się gwałtownie lub detonuje. Do temp. 245°C odparowuje bez rozkładu, powyżej tej temperatury spala się z płomieniem, rozkłada bez płomienia lub detonuje. Gwałtownie detonuje w zakresie temperatur 250–285°C, natomiast powyżej 305°C spala się bez detonacji. Szybkość palenia się zaprasowanego nadtlenku acetonu w postaci trimeru wynosi 0,95 cm/s. Nadtlenek ten jest kompatybilny (nie powoduje przyspieszonego rozkładu) z kwasem pikrynowym, TNT, PETN, RDX, tetrylem, KClO₃, AN, Sb₂S₃. Nie powoduje także zauważalnej korozji w ciągu 15 dni w kontakcie z Cu, Al, Zn, Sn, Fe i mosiądzem, a ślady korozji widoczne są dla Pb. Prędkość detonacji wynosi 5290 m/s przy gęstości 1,2 g/cm³ dla ładunku o średnicy 6,3 mm; 3065 m/s przy d=0,68 g/cm³ w dla średnicy=15 mm; 5300 m/s przy d=1,18 g/cm³. Jest skrajnie wrażliwy na tarcie, a jego wrażliwość na uderzenia to udar 0,5 kg z 10 cm. Ma zdolność inicjującą: w postaci 0,05 g nadtlenku acetonu – trimeru zaprasowanego ciśnieniem 250 atm – inicjuje PETN, po zaprasowaniu ciśnieniem 500 atm część próbek nie pobudza PETN. Minimalny jego ładunek

potrzebny do pobudzenia TNT to 0,16 g. Przetrzymany w temperaturze 14–18°C traci ~6,5% swojej masy w ciągu doby, w ciągu 14 dni w temp. pokojowej traci 68,6% masy, w temp. 50°C traci 1,5% masy przez 2 godz., w 100°C paruje bardzo szybko, osadzając się w postaci drobnych igiełek na przykrywcę. W przeszłości proponowane było jego użycie w spłonkach i detonatorach, lecz ze względu na lotność i dużą wrażliwość nie spełniał wymagań dla materiałów inicjujących.

Nadtlenek urotropiny

Nadtlenek heksametylenodiaminy (HMTD) może być otrzymany z urotropiny i nadtlenku wodoru w obecności kwasu cytrynowego w temperaturze poniżej 0°C. Ma postać białych kryształów praktycznie nierozpuszczalnych w wodzie i większości rozpuszczalników organicznych (ryc. 12). W temperaturze 75°C rozkłada się wyraźnie z wydzieleniem metyloaminy.



Ryc. 12

Całkowitemu rozkładowi ulega w gorącej wodzie. Jego gęstość krystaliczna wynosi 1,57 g/cm³, ale usypowa to już tylko 0,66 g/cm³. Nie ulega zaprasowaniu „na martwo” nawet pod ciśnieniem 730 atm. Na ogrzanej płycie w temperaturze 200°C wybucha natychmiast, w 149°C dopiero po 3 s. Wrażliwość na uderzenie ma nieco mniejszą niż piorunian rtęci. Jest silnym materiałem wybuchowym. Przy gęstości 0,88 g/cm³ detonuje z szybkością 4510 m/s przy średnicy ładunku 5,5 mm. Ma również dobrą zdolność inicjującą – znacznie większą niż piorunian rtęci. Nie znalazł praktycznego zastosowania ze względu na niewystarczającą trwałość.

Inne nadtlenki

Dimetylenoperoksydokarbamid

– 4-aminoformylo-1,2,4-dioksazol – to związek otrzymany w wyniku reakcji nadtlenku wodoru z roztworem mocznika w formalinie, w obecności kwasu azotowego. Jest substancją krystaliczną, nierozpuszczalną w wodzie, alkoholu, chloroformie, pirydynie i innych rozpuszczalnikach organicznych, rozpuszczalną natomiast w stężonym kwasie azotowym i siarkowym, z których może zostać wytrącona wodą. Ma zbyt małą trwałość termiczną i zbyt dużą wrażliwość do praktycznego zastosowania.

Dimetylenoperoksydoetyloamina

– 4-etylo-1,2,4-dioksazol – to substancja otrzymywana z nadtlenku wodoru i formaldehydu w obecności etyloaminy. Jest bezbarwnym olejem, który wybucha po ogrzaniu, w płomieniu deflagruje i jest niestabilny już w temperaturze pokojowej. Jest nierozpuszczalny w wodzie, a słabo – w alkoholu i eterze.

Analogiczne do wyżej opisanych nadtlenki amin można otrzymać, wychodząc z zasad Shiffa lub amoniakalnych roztworów aldehydów i ich pochodnych.

Acetylen i jego sole

Powszechnie znana jest zdolność acetyleny do wybuchu pod wpływem sprężenia. W temperaturze pokojowej wybucha sprężony adiabatycznie do ciśnienia 170 atm. W wyższej temperaturze potrzebne jest już mniejsze ciśnienie. Dzięki dodatniej entalpii tworzenia wykazuje duże ciepło wybuchu mimo braku tlenu w cząsteczce. W stanie stałym nie wybucha od uderzenia, lecz może być pobudzony spłonką.

Acetylenki metali ciężkich otrzymywane są z amoniakalnych roztworów soli lub tlenków. Większość z nich ma właściwości wybuchowe i cechuje się dużą wrażliwością na bodźce mechaniczne. Acetylenek

miedzi(I) jest jedynym związkiem z tej grupy, który znalazł zastosowanie praktyczne jako składnik mas inicjujących w zapalnikach elektrycznych.

Acetylenek miedzi (I) – Cu₂C₂ – jest bezpostaciowym ciałem stałym barwy rudej lub czerwonobrazowej, słabo rozpuszczalnym w wodzie i większości rozpuszczalników organicznych, a rozpuszczalnym w zasadach i roztworach cyjanków. Rozkłada się pod wpływem ogrzewania w kwasie solnym. Także roztwór cyjanku potasu lub perhydrol powodują jego rozkład. W kontakcie z kwasem azotowym i siarkowym, nadmanganianami, chlorem lub bromem gwałtownie wybucha. Do temp. 100°C wykazuje dobrą trwałość. Wybucha na powietrzu w temp. 120÷123°C i pod wpływem tarcia. Istnieją doniesienia, że temp. pobudzenia czystego acetylenku miedzi(I) wynosi 260÷270°C, jednak w kontakcie z powietrzem utlenia się on do związku miedzi(II), co obniża jego temperaturę pobudzenia. Wyjątkowo wrażliwe na tarcie są mieszaniny Cu₂C₂ z chlorkiem ołowiu. Acetylenek miedzi(I) otrzymał jeszcze Berthelot, działając acetylenem na amoniakalny roztwór chlorku miedzi(I). W pierwszej kolejności powstaje związek – hydrat Cu₂C₂H₂O (HCCCuOH lub pochodna acetaldehydu Cu₂CHCHO), który podczas łagodnego ogrzewania traci wodę. Należy zwracać uwagę na to, aby acetylenek miedzi(I) nie był zanieczyszczony acetylenkiem miedziowym. Acetylenek miedzi(I) powstaje także bezpośrednio w wyniku kontaktu acetyleny z miedzią i jej stopami, dlatego ważne jest wyeliminowanie połączeń miedzianych lub ich systematyczne czyszczenie podczas pracy z acetylenem.

Acetylenek miedzi(II) – CuC₂ – to czarny bezpostaciowy osad, wybuchający gwałtownie pod wpływem ogrzewania lub tarcia. Jego temperatura pobudzenia wynosi 100÷120°C. Jest bardziej wrażliwy i wybuchowy od acetylenku mie-

dzi(I). Może być otrzymany w formie metalicznie błyszczących płytek, które wybuchają od lekkiego uderzenia nawet pod wodą. Otrzymywany analogicznie do acetylenku miedzi(I) tylko z soli miedzi(II).

Acetylenek srebra – Ag_2C_2 – to biały lub lekko szary proszek. Ma silniejsze właściwości wybuchowe niż acetylenek miedziawy. Temperatura pobudzenia wg różnych źródeł to $120\text{--}140^\circ\text{C}$, 200°C lub 225°C . Jego prędkość detonacji wynosi 1880 m/s przy gęstości $d=1,67\text{ g/cm}^3$, minimalny ładunek potrzebny do pobudzenia $0,8\text{ g}$ tetrylu to $0,07\text{ g}$ Ag_2C_2 (dla azydku ołowiu – $0,02\text{ g}$). Niestety nie znalazł praktycznego zastosowania, choć był proponowany do mieszanin inicjujących. Acetylenek srebra tworzy szereg soli mieszanych z innymi związkami srebra, jak chlorki, jodki, siarczany czy chromiany. Kompleks z azotanem srebra $\text{Ag}_2\text{C}_2\cdot\text{AgNO}_3$ ma silniejsze właściwości wybuchowe i mniejszą wrażliwość niż czysty Ag_2C_2 . Jest bardzo czuły na płomień, ale mniej wrażliwy na uderzenie niż piorunian rtęci i mniej wrażliwy na tarcie niż azydek ołowiu. Jego prędkość detonacji wynosi 3460 m/s przy $d=3,96\text{ g/cm}^3$.

Acetylenek rtęci(I) – $\text{Hg}_2\text{C}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ – jest związkiem nietrwałym i mało zbadanym. Można go otrzymać z octanu rtęciawego lub z acetylenku miedziawego.

Acetylenek rtęci(II) – $3\text{HgC}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ – to biały bezpostaciowy proszek o gęstości $5,3\text{ g/cm}^3$. Jest nierozpuszczalny w wodzie, alkoholu i eterze. Łatwo rozpuszcza się w roztworach cyjanków. Pod wpływem rozcieńczonych kwasów rozkłada się częściowo do aldehydu. Kontakt ze stężonym kwasem siarkowym, chlorem i bromem powoduje jego wybuch. Podczas powolnego ogrzewania acetylenek rtęci rozkłada się powyżej 110°C , wydzielając rtęć, węgiel i wodę, szybko ogrzany wybuchu przy 230°C . Wybuchu także od uderzenia. Związek można otrzymać

z odczynnika Nesslera (alkaliczny roztwór jodortęcianu potasowego).

Inne materiały inicjujące

Sole związków nitrowych

Sól srebrowa nitroguanidyny tworzy białe igły, wybuchające podczas ogrzewania. Substancja jest nierozpuszczalna w wodzie, a rozpuszczalna – w kwasach i amoniaku. Nitroaminoguanidyna występuje w postaci nitroaminy lub pseudokwasu, dzięki czemu może tworzyć sole. Część z nich, jak sole baru, miedzi i srebra, ma właściwości wybuchowe.

Sól ołowiu(II) nitroguanidyny jest najważniejszą pochodną, występuje w postaci żółtawych kryształów o gęstości usypowej $1,47\text{ g/cm}^3$. Jest lekko higroskopijna, nierozpuszczalna w rozpuszczalnikach organicznych, hydrolizuje pod wpływem gotowania w wodzie. Jej temperatura pobudzenia to 208°C w ciągu 5 s , wrażliwość na uderzenie wynosi od 2 kg z wysokości 9 cm . Była proponowana jako składnik mieszanin inicjujących.

1,5-dinitrobiuret także tworzy sole. Są one wybuchowe pod wpływem ogrzewania, np. sól ołowiu, występująca w postaci lśniących srebrzystych płytek i srebra w postaci białych igieł.

Sól potasowa 1,1,2,2-tetranitroetanu – $\text{K}_2\text{C}_2\text{N}_4\text{O}_8$, DKTeNEt – to błyszczące żółte kryształy z fioletowym odcieniem, rozpuszczalne w wodzie, słabo rozpuszczalne w alkoholu, acetonie, benzenie i chloroformie. Jej wybuch następuje po ogrzaniu do $267\text{--}275^\circ\text{C}$. Jest bardzo wrażliwa na bodźce mechaniczne, szczególnie w przypadku obecności zanieczyszczeń. Wykazuje wyraźne właściwości inicjujące. Żółtoczerwona sól srebrowa oraz brunatna sól ołowiu(II) są nierozpuszczalne w wodzie, alkoholu i eterze. Są znacznie słabszymi materiałami wybuchowymi, praktycznie niewrażliwymi na uderzenie.

Inne niebezpieczne materiały wybuchowe

Jednym z najłatwiejszych do otrzymania w warunkach amatorskich, choć przy tym wyjątkowo niebezpiecznym w operowaniu, jest **trijodek azotu** – NI_3 . Związek ten tworzy czarne kryształy nierozpuszczalne w zimnej wodzie, w gorącej ulegające rozkładowi. Jest rozpuszczalny w roztworze tiosiarczanu sodu lub roztworze siarczanu potasu. Tworzy solwaty z amoniakiem, np.:

brunatnoczarny $\text{NI}_3\cdot 12\text{NH}_3$,
oliwkowozielony $\text{NI}_3\cdot 3\text{NH}_3$,
żółty $\text{NI}_3\cdot 2\text{NH}_3$
i czerwony $\text{NI}_3\cdot \text{NH}_3$.

Ostatnia cząsteczka amoniaku nie może być usunięta nawet pod próżnią. W stanie suchym jodek azotu wykazuje wyjątkową wrażliwość na bodźce mechaniczne i termiczne. Wybucho od najbliższego dotknięcia lub ogrzewania strumieniem ciepłego powietrza. Pod ciśnieniem atmosferycznym wybuch następuje w temperaturze powyżej 50°C , pod obniżonym ciśnieniem może nastąpić nawet poniżej 0°C . Obecność pary wodnej lub par amoniaku hamuje proces rozkładu termicznego. Pod działaniem światła następuje rozkład lub nawet zainicjowanie wybuchu, jeśli oświetlenie jest intensywne, jak w przypadku flesza fotograficznego lub iskry wyładowania elektrycznego. Związek musi być przechowywany w stanie zwilżonym, najlepiej eterem. Tak duża wrażliwość całkowicie eliminuje jodek azotu z praktycznego użycia, jest, jednak on przedmiotem licznych badań nad mechanizmem inicjowania.

Siarczek azotu – N_4S_4 – otrzymuje się poprzez działanie amoniakiem na chlorek siarki rozpuszczony w benzenie. Siarczek azotu jest nierozpuszczalny w wodzie, mało rozpuszczalny w alkoholu i eterze, nieco lepiej w dwusiarczku węgla i benzenie. Pod wpływem wody w temperaturze pokojowej ulega w pewnym

stopniu hydrolizie z wydzieleniem siarki, dwutlenku siarki i amoniaku. Siarczek azotu jest mniej wrażliwy na tarcie i uderzenie niż piorunian rtęci. Jest słabszym materiałem inicjującym niż piorunian rtęci. Temperatura pobudzenia siarczku azotu wynosi 207°C.

Dyskusja nad możliwościami produkcji inicjujących metodami chałupniczymi

Otrzymywanie opisanych powyżej substancji wybuchowych wiąże się z pewnymi trudnościami. Niektóre z nich, mimo że są łatwe w syntezie, nie będą otrzymywane ze względu na skomplikowane, trudne do zdobycia odczynniki chemiczne. Inne z kolei pomimo łatwej syntezy są zbyt wrażliwe i mało stabilne, aby można było je otrzymać w większych ilościach bez ryzyka wybuchu. Tego typu przeszkody powodują, że tylko niektóre z nich zdobyły sobie popularność i są stosowane w przemyśle zarówno obronnym, jak i cywilnym albo jako samodiałowe materiały wybuchowe wykorzystywane są do celów przestępczych.

Na przykład na rynku mamy wszystkie potrzebne środki do wyprodukowania zarówno **piorunianu rtęci**, jak i **piorunianu srebra**. Podczas syntezy piorunianu rtęci możemy natrafić jednak na poważne trudności wynikające ze specyfiki reakcji. Piorunian rtęci otrzymuje się w wyniku reakcji alkoholu etylowego z roztworem azotanu rtęci w kwasie azotowym. Istnieje kilka przepisów technicznego wytwarzania piorunianu rtęci. Można je podzielić na trzy zasadnicze grupy:

- metody, w których stosuje się zimny roztwór rtęci w kwasie azotowym;
- metody, w których stosuje się ciepły roztwór rtęci w kwasie azotowym;
- metody, w których stosuje się także, oprócz zasadniczych

substancji wyjściowych (roztwór rtęci w kwasie azotowym i alkohol etylowy), dodatek substancji wybielających produkt.

Cechą charakterystyczną produkcji jest to, że ze względów bezpieczeństwa prowadzi się ją bardzo małymi porcjami, nieprzekraczającymi zwykle 500 g rtęci w jednym reaktorze. Ze względu na dużą reaktywność rtęci i azotanu rtęci z metalami produkcję prowadzi się w reaktorach szklanych. Gwarantuje to zarazem uzyskanie produktu o dużej czystości i bezpieczeństwo, gdyż eliminuje części metalowe, o które tarcie i uderzenie byłoby niebezpieczne.

Inne metody prowadzące do otrzymania piorunianu rtęci to reakcja kwasu malonowego z azotanem rtęci w kwasie azotowym wobec azotynu sodu lub rozkład soli rtęciowej nitrometanu.

Warunkiem otrzymania azydków nieorganicznych jest uzyskanie azydku sodu. Bez tego związku wyprodukowanie jakiegokolwiek azydku jest niemożliwe. Azydek sodu otrzymuje się np. ze sproszkowanego amidku sodowego w reakcji z podtlenkiem azotu lub w reakcji wodorotlenku sodowego z azotynem izoamyłowym i hydratami hydrazyny. Drugą bardzo ważną sprawą jest zachowanie odpowiedniej ostrożności podczas prowadzenia reakcji. **Azydek ołowiu** wykazuje bardzo dużą wrażliwość na tarcie, znacznie przewyższającą piorunian rtęci. Znane są przypadki samoczynnego wybuchu azydku ołowiu w czasie przesypywania, ważenia czy suszenia. Samoczynnym wybuchom ulegają duże kryształy o długości powyżej 0,1 mm. Rozmiary kryształów otrzymanego azydku ołowiu zależą od temperatury reakcji i intensywności mieszania, a przede wszystkim od stężenia roztworów. Przy bardziej stężonych roztworach uzyskuje się drobniejsze kryształy.

Nitroguanidyna sprowadzana jest wyłącznie na zamówienie i jest to przyczyna, która wyklucza **tetrazen**

z produkcji. Kwaśny węglan aminoguanidyny, z którego otrzymuje się tetrazen, powstaje w wyniku redukcji nitroguanidyny. Jest to synteza o przeciętnym poziomie trudności. W czasie redukcji anitroguanidyny należy cały czas kontrolować pH, które powinno wynosić ok. 7–7,5.

Wyjściowa trinitrorezorcyna przy otrzymywaniu **trójnitrorezorcynianu ołowiu** nie jest dostępna w handlu. Dlatego może być przygotowana samodzielnie przez nitrowanie rezorcyny. W tym przypadku należy zastosować mocne miesadło typu łopatkowego, ponieważ w czasie reakcji wytrąca się stała substancja i prowadzenie reakcji może być bardzo kłopotliwe. Dość częstym problemem jest pienienie się i szybki wzrost temperatury mieszaniny, który może doprowadzić do wykipienia. Przy wszelkich czynnościach z trinitrorezorcynianem należy zachować daleko idącą ostrożność. Jeżeli nie jest używany od razu, należy przechowywać go pod wodą. Nie może być stosowany jako samodzielny materiał inicjujący.

Wyprodukowanie **nadtlenku acetonu** – TATP – wydaje się łatwiejsze niż **nadtlenku urotropiny** HMTD. Nadtlenek acetonu otrzymuje się, działając nadsiarczanem potasu lub nadtlenkiem wodoru na aceton w obecności kwasu siarkowego. Wszystkie składniki potrzebne do otrzymania TATP czy HMTD są dostępne w handlu. Są to obecnie najpopularniejsze substancje wybuchowe otrzymywane samodiałowo przez domowych piromanów, a także coraz częściej spotykane w urządzeniach wybuchowych domowej konstrukcji. Ich duża wrażliwość na bodźce mechaniczne i płomień oraz mała stabilność chemiczna ogranicza masowe zastosowanie.

Uzyskanie chlorku miedzi i chlorku srebra do otrzymania **acetylenku ołowiu** lub **srebra** nie jest żadną trudnością. Problem może pojawić się przy przepuszczaniu acetyleny przez amoniakalny roztwór powyż-

szych chlorków. Brak substancji redukujących może skończyć się przykrą niespodzianką.

Należy zwrócić uwagę, że syntezy materiałów inicjujących należą do bardzo niebezpiecznych procesów, które muszą być cały czas kontrolowane, a brak podstawowej wiedzy z zakresu materiałów wybuchowych może skończyć się dla amatora tragicznie.

Wiele sklepów sprzedaje substancje, z których można bez problemu otrzymać materiał wybuchowy o właściwościach inicjujących.

- Sklepy spożywcze – azotan potasu, wodorowęglan amonu, kwaśny węglan amonu, wodorowęglan sodu, kwas octowy, kwas winowy, kwas cytrynowy, chlorek sodu, alkohol etylowy 96%.
- Sklepy z chemią gospodarczą – nadtlenek wodoru, azotan potasu, benzoesan sodu, czteroboran sodu.
- Apteki – nadtlenek wodoru, kwas borowy, nadmanganian potasu, siarczan magnezu, zasadowy galusan bizmutowy, wodorowęglan sodu, węglan sodu, roztwór jodu w jodku potasu lub alkoholu etylowym, azotan srebra.
- Stacje benzynowe – woda destylowana, kwas siarkowy ok. 25–30%, węgiel drzewny.
- Sklepy z farbami, 1001 drobiazgów – benzyna ekstrakcyjna, benzyna lakowa, terpentyna, fosforek cynku, aceton, tlenek cynku, dwutlenek tytanu, krzemian sodu, wodorotlenek sodu, aluminium, mosiądz, alkohol etylowy, dekstryna, siarczan baru, tlenek ołowiu(II) lub tlenek ołowiu(VI).
- Sklepy ogrodnicze, rolnicze – tlenochlorek miedzi, azotan amonu, siarczan amonu, siarka, ołów.
- Złotnicy – złoto, srebro, cyna, chlorek złota.

- Sklepy elektroniczne – chlorek żelaza, kalafonia, chlorek amonu, srebro.
- Artykuły fotograficzne – tiosiarczany sodu, formaldehyd 7%.
- Sklepy chemiczne – w ograniczonym zakresie: woda amoniakalna, wodorotlenek sodowy, kwas azotowy, kwas siarkowy, kwas solny, kwas fosforowy, podchloryn sodowy, rozpuszczalnik acetonowy, rozpuszczalnik toluenowy, rozpuszczalnik ksylenowy, perhydrol i wiele innych.

Podsumowanie

Produkcja kruszących materiałów wybuchowych nie jest żadnym problemem nawet dla osób bez wykształcenia chemicznego. Co pewien czas można usłyszeć o czynach przestępczych dokonywanych z użyciem materiałów wybuchowych. Problemem, wydawałoby się, nie do przewyżnienia dla przestępcy nie jest skonstruowanie zapalnika, tylko zdobycie do niego inicjującego materiału wybuchowego. Otrzymanie materiałów tego typu następcza dużo trudności. Należy zauważyć, że grupy przestępcze coraz częściej produkują własne bomby, a co za tym idzie – zapalniki zawierające własne, otrzymane domowym sposobem, materiały inicjujące. Materiał inicjujący jest esencją bomby, ponieważ jego brak wyklucza możliwość pobudzenia kruszącego materiału wybuchowego do detonacji, a więc wykrzesania z niego jak największej mocy. Podczas prób uzyskania inicjujących materiałów wybuchowych mogą pojawić się problemy technologiczne, których przewyżnienie może pochłonąć sporo czasu, a nawet zakończyć się tragicznie. Na rynku dostępne są wszystkie niezbędne materiały do wykonania ładunku wybuchowego, począwszy od obudowy, a na materiałach potrzebnych do konstrukcji zapalnika skończywszy.

Z punktu widzenia technologa najłatwiej jest otrzymać nadtlenek acetonu, który jest bardzo nietrwały (łatwo sublimuje).

Lepszymi właściwościami fizycznymi i inicjującymi charakteryzuje się nadtlenek urotropiny, który jest mniej wrażliwy od piorunianu rtęci, a dodatkowo jest znacznie silniejszy. Reaguje on z metalami i szybko ulega rozkładowi w ich obecności. Trotyl ulega detonacji już od 0,08 g HMTD, podczas gdu do tego celu potrzeba 0,26 g piorunianu. Otrzymanie piorunianu rtęci wymaga znajomości pewnych procesów reakcji nitrowania, niemniej jednak jego produkcja jest możliwa. Mało prawdopodobne wydaje się stosowanie acetylenków jako materiałów inicjujących, ale taka możliwość także istnieje. Acetylenek miedziawy bardzo łatwo wybucha już od iskry elektrycznej. Dużym zagrożeniem przy produkcji acetylenku miedziawego jest wytrącanie się acetylenku miedziowego. Jest on bardzo nietrwały i wybucha już w temp. 50°C. Łatwiejszy do otrzymania i bezpieczniejszy w użyciu jest acetylenek srebra. Należy spodziewać się prób produkcji takich materiałów jak azydek ołowiu, ale tylko w przypadku pozyskania wcześniej azydku sodu, który jest trudny do otrzymania. Synteza azydku ołowiu jest bardzo niebezpieczna i może zakończyć się dramatycznie dla konstruktora ładunków wybuchowych. Oprócz produkcji ww. materiałów inicjujących przestępca może podjąć próbę syntezy diazodinitrofenolu z kwasu pikrynowego, pod warunkiem że wcześniej go pozyska lub otrzyma z kwasu acetylosalicylowego. Do zainicjowania reakcji trotylu potrzeba tylko 0,163 g diazodinitrofenolu, a dla tetrylu – 0,075 g. Pozostałe inicjujące materiały wybuchowe są trudne do otrzymania ze względu na niedostępność składników do ich produkcji, ewentualnie na skomplikowane procesy technologiczne. Mogą też być bardzo niesta-

bilne i szybko tracić swoje właściwości wybuchowe. Przeglądając strony internetowe o tematyce związanej z materiałami wybuchowymi, można wyciągnąć wnioski, że materiały inicjujące są wytwarzane, i nie jest to żaden problem. Najczęściej pojawiającymi się materiałami inicjującymi na forach dyskusyjnych są HMTD oraz TATP.

BIBLIOGRAFIA

1. **Budnikow M., Lewkowicz N., Bystro I., Sirotinski W., Szechtier B.:** Materiały wybuchowe i elaboracja, MON, Warszawa 1955.
2. **Cetner W.P.:** Preparatyka materiałów wybuchowych i produktów pośrednich, WAT, Warszawa 1986.
3. **Fedoroff B.T., Aaronson H.A, Reese E.F., Sheffield O.E., Clift G.D.:** Encyclopedia of explosives and related items, New Jersey 1960–1983.
4. **Fuson R.C.:** Reakcje związków organicznych, WNT, Warszawa 1966.
5. **Gałecki J.:** Preparatyka nieorganiczna, WNT, Warszawa 1964.
6. **Maranda A., Cudziło S., Nowaczewski J., Papiński A.:** Podstawy chemii materiałów wybuchowych, WAT, Warszawa 1997.
7. **Meyer R., Köhler J., Homburg A.:** Explosives, Fifth, Completely Revised Edition, Wiley-VCH 2002.
8. **Murzyński J.:** Chemia niszcząca materiały wybuchowe, MON, Warszawa 1963.
9. **Supniewski J.:** Preparatyka nieorganiczna, PWN, Warszawa 1958.
10. **Urbański T.:** Chemia i technologia materiałów wybuchowych, tom I, II, III, MON, Warszawa 1955.
11. **Vogel A.:** Preparatyka organiczna, WNT, Warszawa 1964.
12. **Chabior N.:** Inicjujące materiały wybuchowe mogące znaleźć zastosowanie w terroryzmie bombowym, Praca dyplomowa, Politechnika Śląska, Gliwice 2002.
13. **Policha A., Pawłowski W., Mazurek A., Matyjasek Ł.:** Badania i identyfikacja nadtlenków organicznych używanych w zamachach terrorystycznych, „Problemy Kryminalistyki” 2004, nr 244, s. 25–37.