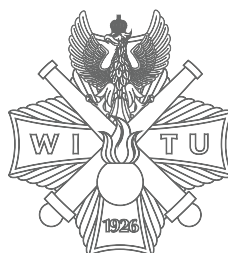


E-ISSN 2544-9567  
ISSN 1230-3801



Zeszyt 165 nr 3/2023, str. 7- 22  
Volume 165 No. 3/2023, pp. 7- 22

## POLSKIE WYNAŁAZKI Z TECHNOLOGII INICJUJĄCYCH MATERIAŁÓW WYBUCHOWYCH STOSOWANYCH W AMUNICJI WOJSKOWEJ

### *POLISH INVENTIONS ON TECHNOLOGY OF PRIMARY EXPLOSIVES USED IN MILITARY MUNITIONS*

Maciej MISZCZAK, *miszczakm@witu.mil.pl*, ORCID: 0000-0003-2737-1517

Judyta REĆKO, *reckoj@witu.mil.pl*, ORCID: 0000-0003-0909-7104

Wojskowy Instytut Techniczny Uzbrojenia, ul. Pr. St. Wyszyńskiego 7, 05-220 Zielonka  
*Military Institute of Armament Technology, 7 Wyszyńskiego St., 05-220 Zielonka, Poland*

DOI 10.5604/01.3001.0053.9190

**Streszczenie:** W artykule przedstawiono rezultaty analiz dziewięciu opisów patentowych [1-9] polskich wynalazków z zakresu technologii wytwarzania azydku ołowiu, trinitrorezorcynianu ołowiu i tetrazenu - inicjujących materiałów wybuchowych powszechnie stosowanych w amunicji wojskowej. Pięć wynalazków [1,2,7-9] zostało zgłoszonych do polskiego Urzędu Patentowego w trybie jawnym w latach 1935-1975, zaś pozostałe cztery [3-6] zgłoszono jako niejawne w latach 1954-1962. O zdjęciu klauzuli tajności z wynalazków zgłoszonych jako niejawne ogłoszono w Wiadomościach Urzędu Patentowego RP w roku 2007.

**Słowa kluczowe:** inicjujące materiały wybuchowe, azydek ołowiu, trinitrorezorcynian ołowiu, tetrazen, technologia wytwarzania, polskie wynalazki

### 1. Wstęp

Informacje na temat technologii inicjujących materiałów wybuchowych (MWI) są znacznie rzadziej publikowane niż dotyczące technologii materiałów kruszących czy stałych paliw raketowych. Interesującym źródłem wiedzy o MWI są polskie opisy patentowe zgłoszone do polskiego Urzędu Patentowego. Wynalazki zgłoszone w trybie jaw-

**Abstract:** The paper presents results of analyses of nine patent descriptions [1-9] of Polish inventions on manufacture technology of primary explosives as lead azide, lead trinitroresorcinate and tetracene, commonly used in military munitions. Five patent descriptions [1,2,7-9] were filed to the Polish Patent Office in years 1935-1975 as unclassified, and the rest patent descriptions [3-6] were applied as classified in years 1954-1962. Announcements about removing secrecy from the classified patent descriptions, were published in the News of the Polish Patent Office in year 2007.

**Keywords:** primary explosives, lead azide, lead trinitroresorcinate, tetracene, manufacture technology, Polish patents

### 1. Introduction

Information pieces on technology of primary explosives (PE) are published much rarely than information on the technology of secondary explosives or solid rocket propellants. Polish patent descriptions filed to the Polish Patent Office are an interesting source of knowledge about PE. Openly filed inventions are available in the

nym są dostępne w elektronicznej bazie opisów patentowych, zaś opisy zgłoszone w trybie niejawnym są odtajniane, ale nie publikowane. Od 2007 roku publikowane są komunikaty w Wiadomościach Urzędu Patentowego o zdjęciu klauzuli tajności z tego rodzaju wynalazków. Ogłoszenia zawierają numer opisu patentowego, datę i numer zgłoszenia do polskiego Urzędu Patentowego, tytuł wynalazku oraz symbole międzynarodowej klasyfikacji patentowej.

## 2. Wyniki poszukiwań i analiz patentowych

W wyniku poszukiwań informacji o technologii inicjujących materiałów wybuchowych stosowanych w amunicji wojskowej, zgłoszonych do Urzędu Patentowego, znaleziono pięć opisów patentowych wynalazków zgłoszonych w latach 1935-1975 w trybie jawnym [1,2,7-9] oraz cztery zgłoszone w trybie niejawnym z lat 1954-1962 [3-6].

Zakres tematyczny znalezionych opisów patentowych stanowi istotny obszar informacji w kontekście konstrukcji oraz badania amunicji wojskowej i jej elementów zawierających inicjujące materiały wybuchowe, takich jak sople zapalające, pobudzające oraz zapalniki. Patenty uszeregowano według kolejności zgłoszenia do Urzędu Patentowego następująco: PL 23757 [1], PL30149 [2], P.021 [3], P.042 [4], P.059 [5], P.0102 [6], PL 108995 [7], PL 116447 [8] i PL 118885[9].

Na podstawie analizy tematyki opisów patentowych, wynalazki pogrupowano na następujące obszary tematyczne:

- technologie związane z wytwarzaniem trinitrorezorcynianu ołowiu (TNRO): PL 23757 [1], PL 116447 [8], PL 118885 [9] i P.0102 [6];
- technologia wytwarzania jednorodnej mieszaniny TNRO i azydki ołowiu (AO): PL 108 995 [7];
- technologie wytwarzania tetrazenu: PL

electronic patent description database, while classified patents are declassified but not published. Since 2007, announcements have been published in the Polish Patent Office News about the removal of the secrecy clause from these inventions. These announcements contain the patent description number, date and number of its filing to the Polish Patent Office, the title of the invention and symbols of the international patent classification.

## 2. Results of Patent Search and Analyses

As a result of the search for information on the technology of primary explosives used in military ammunition, filed to the Polish Patent Office, five patent descriptions [1,2,7-9] of inventions filed in the years 1935-1975 in the open mode were found and four patents [3-6] filed as secret ones in the years 1954-1962.

The thematic scope of the found patent descriptions is an important area of information in the context of construction and testing of military ammunition and its components containing primary explosives, such as igniting and boosting caps and detonators. Patents are ranked as follows in the order of their filing date to the Polish Patent Office: PL 23757 [1], PL30149 [2], P.021 [3], P.042 [4], P.059 [5], P.0102 [6], PL 108995 [7], PL 116447 [8] and PL 118885 [9].

Based on the analysis of the subject matter of patent descriptions, inventions were grouped into the following subject areas:

- technologies related to the production of lead trinitroresorcinate (TNRO): PL 23757 [1], PL 116447 [8], PL 118885 [9] and P.0102 [6];
- technology for the production of a homogeneous mixture of TNRO and lead azide (AO): PL 108 995 [7];
- tetrazene production technologies: PL

30149 [2], P.021 [3], P.042 [4] i P.059 [5].

### **2.1. Technologie związane z wytwarzaniem trinitrorezorcynianu ołowiu**

Przedmiotem wynalazku PL 23757 [1] jest sposób ciągłego wytwarzania TNRO [1]. Metoda ta polega na zmieszaniu ze sobą stechiometrycznych ilości roztworów soli trinitrorezorcyny oraz azotanu metalu ciężkiego w zabiegu ciągłym, w odpowiedniej temperaturze, utrzymując mieszaninę reakcyjną w ruchu. Przykładowo, miesza się ze sobą stechiometryczne ilości roztworu trinitrorezorcyny magnezu (TNRM) i roztworu azotanu(V) ołowiu(II), ogrzewając mieszaninę reakcyjną. W wyniku reakcji strąca się TNRO. Strącanie TNRO rozpoczyna się w części górnej reaktora, zaś kończy w jego części dolnej. Powstały TNRO i ług odprowadza się w przebiegu ciągłym, regulując ich odpływ w zależności od dopływu roztworów wyjściowych.

Dokładniej opisano sposób otrzymywania mikrokrystalicznego TNRO w opisach patentowych PL 116447 [8] i PL 118885 [9]. Istota sposobu według wynalazku PL 116447 [8] polega na szybkim łączeniu wodnego roztworu TNRM o stężeniu z zakresu od 4 do 35 g/100 ml (korzystnie od 6 do 12 g/100 ml) z roztworem wodnym azotanu(V) ołowiu(II) o stężeniu 15-120 g/100 ml (korzystnie o stężeniu 30-50 g/100 ml), intensywnie mieszając w temperaturze 15-25 °C. Mieszanie trwa do momentu, aż niepożądany kłaczkowaty, bezpostaciowy osad koloidalnego TNRO przejdzie do postaci mikrokrystalicznej. Towarzyszy temu zmiana barwy z jasnopomarańczowej w ciemnopomarańczową oraz duże zmniejszenie gęstości wodnej zawiesiny osadu. Niskie stężenia użytych reagentów dają mikrokrystalny TNRO z przewagą kryształów o wielkości w granicach od 0,5 do

30149 [2], P.021 [3], P.042 [4] and P.059 [5].

### **2.1. Technologies connected with obtainment of lead trinitroresorcinate**

The subject of the invention PL 23757 [1] is a method for the continuous production of TNRO. This method is based on mixing together stoichiometric amounts of solutions of trinitroresorcinol salts and heavy metal nitrate in a continuous treatment, at the appropriate temperature, keeping the reaction mixture in motion. For example, stoichiometric amounts of a magnesium trinitroresorcinol (TNRM) solution and a lead(II) nitrate(V) solution are mixed together. The reaction mixture is heated. As a reaction result, TNRO precipitates. TNRO precipitation begins in the upper part of the reactor and ends in its lower part. The resulting TNRO and lye are discharged in a continuous course, regulating their outflow depending on the inflow of starting solutions.

A method for obtaining microcrystalline TNRO is much detailly described in patent descriptions PL 116447 [8] and PL 118885 [9]. The essence of the method according to the invention PL 116447 [8] consists in a rapid combining of an aqueous solution of TNRM of concentration in the range of 4 to 35 g/100 ml (advantageously 6 to 12 g/100 ml) with an aqueous solution of lead(II) nitrate(V) of concentration 15-120 g/100 ml (advantageously 30-50 g/100 ml) with intensive stirring at 15-25 °C. Stirring is continued until the undesirable flocculent, amorphous precipitate of colloidal TNRO passes into microcrystalline form. This is accompanied by a color change from light orange to dark orange and a large reduction in the density of the aqueous suspension of the precipitate (deposit). Low concentrations of the re-

4  $\mu\text{m}$ , zaś wysokie stężenia reagentów powodują powstawanie kryształów TNRO o wielkości nie przekraczającej 0,5  $\mu\text{m}$ . Tak otrzymany produkt znakomicie nadaje się do zarodkowania krystalizacji TNRO podczas jego wytwarzania znanymi sposobami. Zastosowanie zarodkowania krystalizacji ma na celu otrzymanie TNRO charakteryzującego się dużą równomiernością wymiarów kryształów oraz spełniającego wymagania testu spalania przy zawartości określonej ilości wody.

Sposób wytwarzania TNRO według wynalazku PL 118885 [9] polega na stopniowym łączeniu oraz mieszaniu w temperaturze 40-60 °C wodnego roztworu zawierającego 5-10 g/100 ml TNRM magnezu z wodnym roztworem zawierającym 30-70 g/100 ml  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  w obecności wprowadzonych z zewnątrz mikrokryształów TNRO o wielkości poniżej 5  $\mu\text{m}$  oraz w ilości 0,5-8% wagowych (korzystnie 1-4% w stosunku do TNRM). Wprowadzenie mikrokryształów TNRO jako zarodków powoduje praktycznie natychmiastowe przesunięcie równowagi między powstającym produktem w kierunku postaci krystalicznej i zatrzymanie dalszego wytrącania się postaci koloidalnej.

Przykład syntezy TNRO według patentu PL 118885 [9] przedstawiono poniżej. 90 ml wodnego roztworu TNRM o zawartości 6,3 g TNRM zmieszano szybko z 20 ml wodnego roztworu  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  zawierającego 8,0 g niniejszej soli w temperaturze 20 °C. Produkt reakcji intensywnie mieszano do całkowitego przejścia z postaci koloidalnej do mikrokryształicznej. Następnie do 900 ml wodnego roztworu o temperaturze 45 °C zawierającego 63 g TNRM wlewano przez 1 minutę, stale mieszając 200 ml wodnego roztworu zawierającego 80 g  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  o temperaturze 45 °C. Po upływie 5s od rozpoczęcia łączenia obu roztworów wprowadzono 20 ml jednorodnej mieszaniny mikrokryształów otrzymanej według

actants used, yield TNRO microcrystals with a predominance of 0.5 to 4 $\mu\text{m}$  crystals, while high concentrations of the reactants produces TNRO crystals not exceeding 0.5 $\mu\text{m}$ . The product thus obtained is excellent for nucleation crystallization during its manufacture by the known methods. The use of nucleation of crystallization is aimed at obtaining TNRO characterized by high uniformity of crystal size and meeting the combustion test requirements at a determined amount of water.

The method of producing TNRO according to the invention PL 118885 [9] consists in the gradual combination and mixing at 40-60 °C of an aqueous solution containing 5-10 g/100 ml of TNRM with an aqueous solution containing 30-70 g/100 ml of  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  in the presence of externally introduced TNRO microcrystals of size less than 5  $\mu\text{m}$  and in an amount of 0.5-8% by weight in relation to TNRM (preferably 1-4%). The introduction of TNRO microcrystals as precipitation nucleus shifts the equilibrium of the resulting product toward its crystalline form practically immediately and stops further precipitation of the TNRO colloidal form.

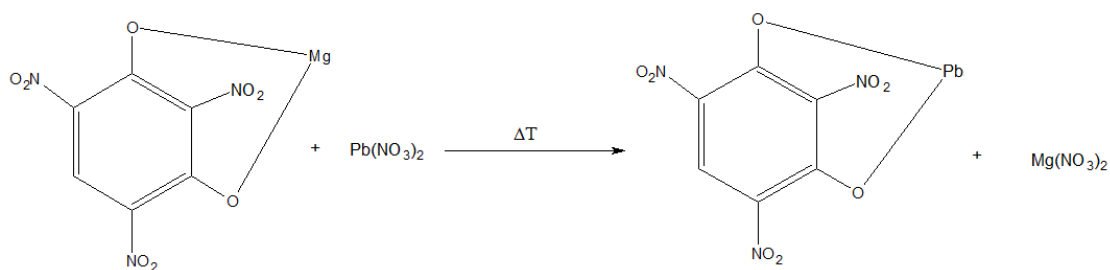
An example of the synthesis of TNRO according to patent PL 118885 [9] is shown below. 90 ml of an aqueous solution of TNRM containing 6.3 g TNRM was mixed rapidly with 20 ml of an aqueous solution of  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  containing 8.0 g of the salt at 20°C. The reaction product was stirred vigorously until complete transition TNRO from its colloidal to microcrystalline form. Then, 200 ml of an aqueous solution containing 63 g of TNRM was poured into 900 ml of an aqueous solution containing 80 g of  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  at 45 °C for 1 minute while stirring continuously. After 5s from the start of combining these two solutions, 20 ml of a homogeneous mixture of microcrystals obtained according to the method in patent

metody z opisu patentowego PL 116447 [8]. Następnie układ schłodzono do temperatury 25 °C oraz zakończono mieszanie. Otrzymany osad przemyto wodą i odsączono na filtrze płóciennym. Wydajność reakcji wynosiła 94%. Osad TNRO miał postać równomier-nych brązowo-szarawych kryształów o wielkości 20-45 µm. Próbką osadu TNRO o masie 0,360 g, zawierająca 60% wody nie zapalała się od płomienia powstałego w wyniku spala-  
 nia ładunku prochu czarnego o masie 5 g.

Schemat reakcji otrzymywania trójnitro-  
 rezorcynianu ołowiu przedstawiono na rys. 1.

description PL 116447 [8] was introduced. The system was then cooled to 25 °C and the mixing was terminated. The resulting precipitate was washed with water and drained on a cloth filter. The reaction yield was 94%. The precipitate was in the form of uniform brownish-gray crystals 20-45 µm in size. A 0.360 g sample of TRNO precipitate containing 60% water did not ignite itself from the flame created by combustion of a 5 g charge of black powder.

The reaction scheme for obtaining TRNO is shown in Fig. 1.



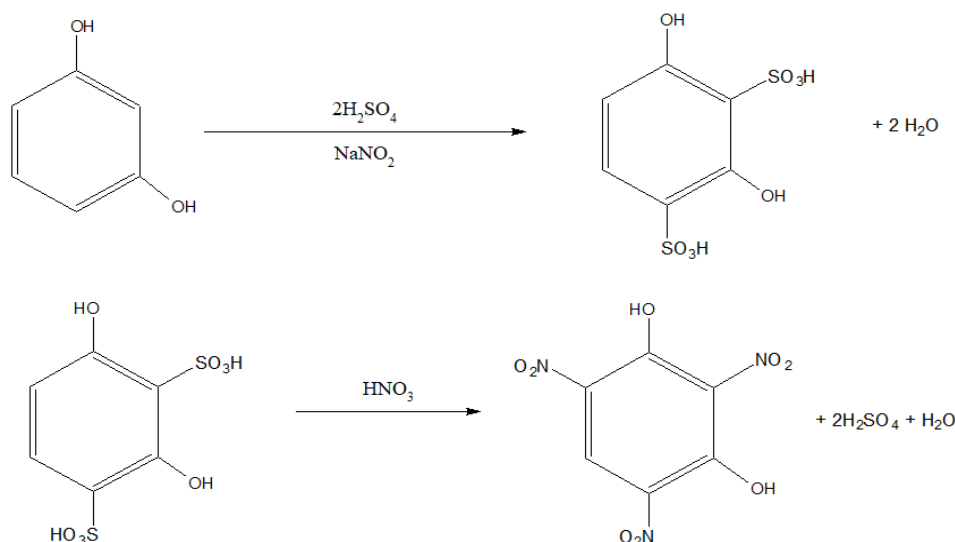
**Rys. 1. Schemat reakcji otrzymywania TNRO w wyniku reakcji TNRM i Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>**  
**Fig. 1. Reaction scheme for obtaining TNRO by reaction of TNRM and Pb(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>**

Ostatni omawiany opis patentowy P.0102 [6] (zgłoszony polskiego Urzędu Patentowego w trybie niejawnym w 1962 r.), związany z otrzymywaniem TNRO sposobu otrzymywania 2,4,6-trinitrorezorcyny. Polega na sulfonowaniu rezorcyny 94-96 % kwasem siarkowym zawierającym niewielką ilość azotynu, korzystnie azotynu sodowego (NaNO<sub>2</sub>), stosując 7,0-7,7 części wagowych kwasu z azotynem na 1 część wagową rezorcyny. Temperatura reakcji utrzymuje się do 50 °C, zaś w czasie wygrzewania mieszaniny reakcyjnej - w zakresie 70-75 °C. Otrzymałą disulfurezorcynę nitruje się ok. 98% kwasem azotowym w temperaturze 45-50 °C podczas pierwszej fazy dozowania kwasu azotowego oraz w temperaturze 65-70 °C podczas drugiej fazy dozowania kwasu oraz wygrzewania mieszaniny reakcyjnej. Po dodaniu pierwszej części kwasu azotowego wprowadza się

The last discussed patent description P.0102 [6] (filed to the Polish Patent Office as secret one in 1962), related to the preparation of TNRO, concerns a method for obtaining 2,4,6-trinitroresorcinol. It involves sulfonating the resorcinol with 94-96% sulfuric acid containing a small amount of nitrite, preferably sodium nitrite (NaNO<sub>2</sub>), using 7.0-7.7 parts by weight of acid with nitrite to 1 part by weight of resorcinol. The reaction temperature is maintained up to 50 °C, while during heating stage the reaction mixture is kept in the range of 70-75 °C. The resulting disulforesorcinol is nitrated with about 98% nitric acid at 45-50 °C during the first phase of nitric acid dosing and at 65-70 °C during the second phase of acid dosing and heating of the reaction mixture. After adding the first part of nitric acid, crystalline

do mieszaniny reakcyjnej krystaliczną trinitrorezorcynę w ilości stanowiącej co najmniej 0,1 część wagową przypadającą na 1 część wagową rezorcyny. Schemat reakcji otrzymywania trinitrorezorcyny według odtajnionego opisu patentowego P.0102 [6] przedstawiono poniżej (na rys.2).

trinitroresorcinol is introduced into the reaction mixture in an amount that is at least 0.1 parts by weight per 1 part by weight of resorcinol. The reaction scheme for obtaining trinitroresorcinol according to declassified patent description P.0102 [6], is shown below (in Fig.2).



**Rys. 2. Schemat reakcji otrzymywania trinitrorezorcyny w wyniku sulfonowania rezorcyny a następnie nitrowania disulforezorcyny**

**Fig. 2. Reaction scheme for obtaining trinitroresorcinol through nitration of disulforezorcynol**

Opisana metoda sprzyja uniknięciu gęstnienia i spieniania mieszaniny reakcyjnej w czasie nitrowania oraz uniknięciu uzyskania trójnitrorezorcyny o niepowtarzalnych właściwościach, które uniemożliwiają jej zastosowanie do reakcji strącania trinitrorezorcynianu ołowiu. Przykład realizacji sposobu według wynalazku P.0102 [6] przedstawiono poniżej.

Przykład. Do 350 kg  $\text{H}_2\text{SO}_4$  o stężeniu 96% dodaje się 0,5 kg  $\text{NaNO}_2$  i dozuje 50 kg rezorcyny stale mieszając. Podczas dozowania temperatura mieszaniny reakcyjnej nie powinna przekraczać  $50\text{ }^\circ\text{C}$ . Następnie przez 30 minut układ wygrzewa się w temperaturze  $70\text{-}75\text{ }^\circ\text{C}$ , ochładza do  $45\text{-}50\text{ }^\circ\text{C}$  i rozpoczyna dodawanie 60 kg  $\text{HNO}_3$  o stężeniu ok. 98%, po czym wsypuje się 5 kg krystalicznej

The described method is conducive to avoiding the thickening and foaming of the reaction mixture during nitration, and to avoid obtaining trinitroresorcinol with unrepeatable properties that make impossible its use in the further TNRO precipitation reaction. An example of the implementation of the method according to the invention P.0102 [6] is shown below.

Example. To 350 kg of  $\text{H}_2\text{SO}_4$  with a concentration of 96%, 0.5 kg of  $\text{NaNO}_2$  is added and 50 kg of resorcinol is dosed during constant stirring. During dosing, the temperature of the reaction mixture should not exceed  $50\text{ }^\circ\text{C}$ . Then, the mixture is warmed up at  $70\text{-}75\text{ }^\circ\text{C}$  for 30 minutes, cooled down to  $45\text{-}50\text{ }^\circ\text{C}$  and the adding of 60 kg of  $\text{HNO}_3$  is started at a concentration of about 98%, after which 5 kg

trinitrorezorcyny i dozuje drugą porcję kwasu azotowego w ilości 65 kg. Temperaturę mieszaniny wynikowej utrzymuje się w przedziale 65-70 °C przez 15 minut, schładza, filtruje, a następnie przemywa rozcieńczonym kwasem azotowym i wodą.

## **2.2. Technologia wytwarzania jednorodnej mieszaniny trinitrorezorcynianu ołowiu i azydku ołowiu**

Według opisu patentowego PL 108995 [7], sposób wytwarzania jednorodnej mieszaniny trinitrorezorcynianu ołowiu i azydku ołowiu, zwłaszcza w stosunku wagowym 1:4, polega na wymieszaniu obu składników w środowisku wodnym. Wymieszanie wykonuje się w reaktorze posiadającym dno w kształcie czaszy, zaopatrzonym w mieszadło turbinowe wykonujące 70-150 obrotów na minutę, oddalone od dna reaktora w odległości odpowiadającej od 0,1 do 0,15 wysokości reaktora. Stosunek pojemności reaktora do objętości obrysu turbiny mieszadła, tj. walca o wysokości równej wysokości łopatek turbiny i promieniu ich obrotu, zanurzonej w komorze reakcyjnej reaktora, powinien mieścić się w przedziale od 15:1 do 25:1. Ponadto, na 1 część wagową azydku ołowiu i trinitrorezorcynianu ołowiu w przeliczeniu na suche substancje przypada od 4 do 7 części wagowych wody. Wykorzystanie pojemności reaktora wynosi od 40 do 70%. Sposób według ww. wynalazku [7] zilustrowano następującymi przykładami.

Przykład 1. Do reaktora o wymiarach wewnętrznych – średnicy 60 cm i wysokości 60 cm oraz dnie w kształcie czaszy, zaopatrzonego w mieszadło turbinowe o średnicy 26 cm oraz wysokości 17 cm, oddalonego od dna reaktora o 8 cm, wprowadza się 14,4 kg azydku ołowiu zawierającego 20% wody i 3,6 kg trinitrorezorcynianu ołowiu zawierającego 20% wody, wlewa 70 litrów wody i miesza. Obroty mieszadła zwiększa się w ciągu minuty do 120

of crystalline trinitroresorcinol is poured in and a second portion of 65 kg of nitric acid is dosed. The temperature of the resulting mixture is maintained in the range 65-70 °C for 15 minutes, and then it is cooled, filtered and washed with dilute nitric acid and water.

## **2.2. Technology for obtainment of homogeneous mixture of TNRO and AO**

According to patent description PL 108995 [7], a method for producing a homogeneous mixture of TNRO and AO, especially in a weight ratio of 1:4, involves mixing these two components in an aqueous medium. Mixing is carried out in a reactor having a bowl-shaped bottom, equipped with a turbine agitator performing 70-150 revolutions per minute, distanced from the bottom of the reactor at a distance corresponding to 0.1 to 0.15 of the height of the reactor. The ratio of the volume of the reactor to the volume of the contour of the agitator turbine, i.e. a cylinder with a height equal to the height of the turbine blades and their radius of rotation, immersed in the reaction chamber of the reactor, should be between 15:1 and 25:1. In addition, there are 4 to 7 parts by weight of water per 1 part by weight of AO and TNRO on a dry basis. The utilization of the part of reactor capacity is from 40 to 70%. The method according to the above invention [7] is illustrated by the following examples.

Example 1. Into a reactor chamber of a bowl-shaped bottom, having a diameter of 60 cm and a height of 60 cm, equipped with a turbine mixer with a diameter of 26 cm and a height of 17 cm situated 8 cm away from the bottom of the reactor, 14.4 kg of AO containing 20% water and 3.6 kg of TNRO containing 20% water, are introduced, 70 liters of water are poured

obrotów na minutę, utrzymując niniejszą szybkość mieszania przez 3 minuty, po czym w ciągu 1 minuty zatrzymuje mieszadło. Po podniesieniu mieszadła i opłukaniu go wodą, zawartość reaktora spuszcza się na filtr próżniowy, odsącza, przemywa 5 litrami metanolu i suszy. Po wysuszeniu otrzymuje się jednorodną mieszaninę trinitrorezorcynianu ołowiu i azydku ołowiu występujących w stosunku wagowym 1:4,2.

Przykład 2. Wykonując wszystkie czynności jak w Przykładzie 1, wprowadzając do reaktora 9,60 kg azydku ołowiu, 3,60 kg trinitrorezorcynianu ołowiu i 50 litrów wody, mieszając z prędkością 100 obrotów na minutę, otrzymano jednorodną mieszaninę trinitrorezorcynianu ołowiu i azydku ołowiu zmieszanych w stosunku wagowym 1:3,9.

Wprowadzanie ww. inicjujących materiałów wybuchowych zawierających znaczną ilość wody oraz mieszanie w środowisku wodnym istotnie podnosi poziom bezpieczeństwa podczas realizacji technologicznego procesu wytwarzania ich mieszaniny w porównaniu z procesem mieszania suchych składników.

### 2.3. Technologie wytwarzania tetrazenu

W sposobie wytwarzania tetrazenu podanym w opisie patentowym PL 30149 [2] jako substrat zastosowano węglan aminoguanidyny zamiast soli, takich jak siarczan czy azotan aminoguanidyny. Sposób według ww. wynalazku polega na rozpuszczeniu węglanu aminoguanidyny w 10% kwasie octowym w temperaturze 40-50 °C, w wyniku czego powstaje octan aminoguanidyny i dwutlenek węgla. Kwas octowy stosuje się w 1-2% nadmiarze. Roztwór octanu aminoguanidyny po ochłodzeniu do temperatury pokojowej poddaje się diazowaniu za pomocą wodnego roztworu NaNO<sub>2</sub>. W miarę dodawania NaNO<sub>2</sub> temperatura mieszaniny reakcyjnej powoli rośnie. Po osiągnięciu temperatury 35 °C,

and mixed. The stirrer speed is increased within a minute to 120 revolutions per minute (rpm), maintaining this stirring speed for 3 minutes, after which the stirrer is stopped within 1 minute. After lifting the stirrer and rinsing it with water, the reactor contents are thrown onto a vacuum filter, drained, washed with 5 liters of methanol and dried. After drying, a homogeneous mixture of TNRO and AO occurring in a weight ratio of 1:4.2, is obtained.

Example 2. Performing all steps as in Example 1, introducing 9.60 kg of AO, 3.60 kg of TNRO and 50 liters of water into the reactor, stirring at 100 rpm, a homogeneous mixture of TNRO and AO mixed in a weight ratio of 1:3.9, was obtained.

The introduction of above primary explosives containing a significant amount of water and mixing in an aqueous environment significantly increases the level of safety during the realization of the technological process for producing their mixture compared to the process of mixing dry ingredients.

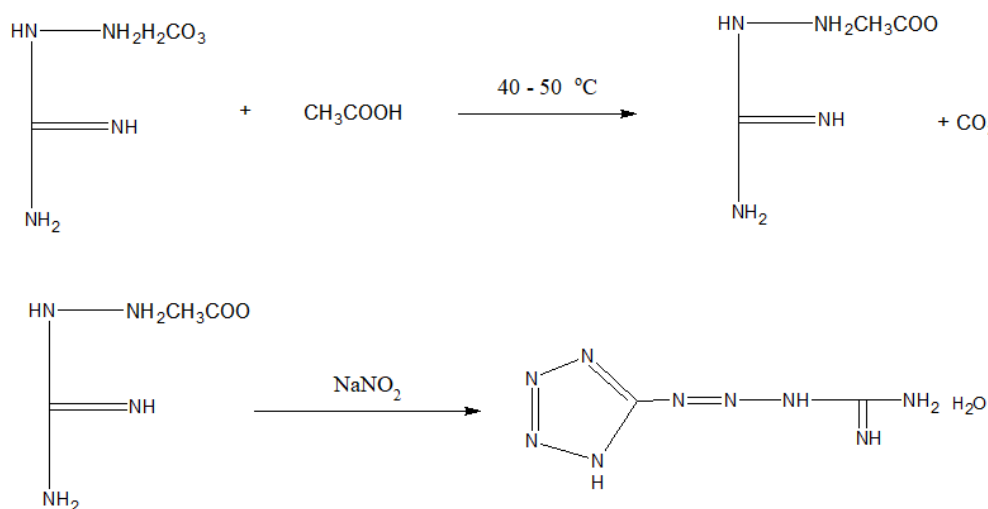
### 2.3. Technology for tetracene manufacture

The method of producing tetracene given in patent description PL 30149 [2] uses aminoguanidine carbonate as a substrate instead of salts such as aminoguanidine sulfate or nitrate. The method according to the aforementioned invention involves dissolving aminoguanidine carbonate in 10% acetic acid at 40-50 °C, resulting in formation of aminoguanidine acetate and evolution of carbon dioxide. Acetic acid is used in 1-2% excess. The solution of aminoguanidine acetate, after cooling to room temperature, is diazotized with an aqueous solution of NaNO<sub>2</sub>. As NaNO<sub>2</sub> is added, the temperature of the reaction mixture slowly increases. Once the temperature reaches 35 °C, it



należy ją utrzymywać przez 2-3 godziny. Proces nie wymaga mechanicznego mieszania, ponieważ z mieszaniny reakcyjnej wydziela się azot, który ją miesza pneumatycznie. Po zakończeniu reakcji powstały tetrazen w postaci krystalicznej jest odsączany i przemylany wodą. Schemat dwuetapowej reakcji otrzymywania tetrazenu według opisu patentowego PL 30149 [2] przedstawiono poniżej na rys. 3.

should be maintained for 2-3 hours. The process does not require mechanical stirring, as nitrogen is evolved from the reaction mixture, which mixes it pneumatically. After the reaction is completed, the resulting tetracene in crystalline form is drained and washed with water. A schematic of the two-step reaction for obtaining tetracene according to patent description PL 30149 [2] is shown below in Fig. 3.



**Rys. 3. Schemat reakcji otrzymywania tetrazenu z węglanu aminoguanidyny poprzez octan aminoguanidyny, a następnie jego diazowanie za pomocą NaNO<sub>2</sub>**

**Fig. 3. Reaction scheme for tetracene obtainment from aminoguanidine carbonate through aminoguanidine acetate and finally through aminoguanidine acetate diazotization using NaNO<sub>2</sub>**

Przykładowo, w ramach sposobu według ww. wynalazku [2], do 300 g suchego węglanu aminoguanidyny dodaje się 2 litry 10% kwasu octowego i podgrzewa do temperatury 40-50 °C tak długo, aż węglan aminoguanidyny się rozpuści. Po przesączeniu i ostudzeniu roztworu do temperatury pokojowej dodaje się 200 g NaNO<sub>2</sub> rozpuszczonego w 600 ml wody. Niestety w opisie wynalazku nie podano ilości uzyskanego produktu końcowego, ani wydajności reakcji, w wyniku której uzyskano produkt.

Sposób otrzymywania tetrazenu według odtajnionego opisu patentowego P.021 [3] przebiega następująco [3]. Roztwór aminoguanidyny otrzymanej w wyniku alkalicznej

For example, according to the method of above invention [2], 2 liters of 10% acetic acid is added to 300 g of dry aminoguanidine carbonate and heated to 40-50 °C until the aminoguanidine carbonate dissolves. After the solution is filtered and cooled to room temperature, 200 g of NaNO<sub>2</sub> dissolved in 600 ml of water is added. Unfortunately, the description of the invention does not specify the amount of the final product obtained, nor the yield of the reaction resulting in final product obtainment.

The method of obtaining tetracene according to declassified patent description P.021 [3] proceeds as follows [3]. A solution of aminoguanidine obtained by alkaline

redukcji nitroguanidyny pyłem cynkowym zakwasza się kwasem siarkowym, po czym przez roztwór przepuszcza się siarkowodor w celu całkowitego usunięcia cynku pod postacią siarczku cynku, który następnie usuwana się z układu. Roztwór rozcieńcza się wodą i ustala jego wartość pH w zakresie 4-5, po czym ogrzewa się do temperatury 55 °C, dodaje NaNO<sub>2</sub> i kondycjonuje przez 1,5-2 godziny. Mieszanie przerywa się, odsącza wydzielony tetrazen, przemywa kilkakrotnie wodą, a następnie przemywa kolejno alkoholem etylowym i eterem etylowym. Otrzymany produkt suszy się w temperaturze 40 °C.

Przykładowo, 41 g nitroguanidyny i 100 g siarczanu amonowego umieszcza się w zlewce o pojemności 1000 ml, dodaje 600 ml wody i chłodzi w wodnej łaźni z lodem o temperaturze ok. 5 °C. Następnie dozuje się 96 g pyłu cynkowego przez 90 minut, intensywnie mieszając, tak aby temperatura mieszaniny reakcyjnej nie przekroczyła 15 °C. PH mieszaniny reakcyjnej utrzymuje się w granicach 7-7,5, dodając w zależności od potrzeby NH<sub>4</sub>OH lub H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Po 90 minutach, z mieszaniny reakcyjnej odsącza się osad i przemywa 200 ml wody. Wodę z przemywania łączy się z zasadniczym przesączem. Otrzymuje się ok. 700 ml roztworu zawierającego 24-25 g aminoguanidyny. Kolejnym etapem jest przepuszczenie H<sub>2</sub>S przez roztwór aminoguanidyny w celu całkowitego usunięcia cynku poprzez wytrącenie siarczku cynku (ZnS). Po odsączeniu lub odwirowaniu siarczku cynku, roztwór rozcieńcza się tak, aby na 400 ml roztworu przypadało 8,63 g aminoguanidyny. Następnie zakwasza się go H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> do pH w zakresie 4-5 i ogrzewa do temperatury 55 °C jednocześnie intensywnie mieszając. Po osiągnięciu tej temperatury dodaje się 15 g NaNO<sub>2</sub> na 400 ml roztworu, nadal mieszając i utrzymując przez 1,5 -2 h temperaturę 55 °C. Po zakończonym kondycjonowaniu roztworu, przerywa się mieszanie,

reduction of nitroguanidine with zinc dust is acidified with sulfuric acid, after which hydrogen sulfide is passed through the solution to completely remove zinc in the form of zinc sulfide, which is then removed from the system. The solution is diluted with water and its pH value is set in the range of 4-5, then heated to 55 °C, NaNO<sub>2</sub> is added and conditioned for 1.5-2 hours. Stirring is stopped, the separated tetracene is drained off, washed several times with water, and then washed successively with ethanol and ethyl ether. The resulting product is dried at 40 °C.

For example, 41 g of nitroguanidine and 100 g of ammonium sulfate are placed in a 1000 ml beaker, 600 ml of water is added and cooled in an ice water bath at about 5 °C. Then 96 g of zinc dust is dispensed for 90 minutes, stirring vigorously so that the temperature of the reaction mixture does not exceed 15 °C. The pH of the reaction mixture is maintained between 7 and 7.5, adding NH<sub>4</sub>OH or H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> as needed. After 90 minutes, the precipitate is drained from the reaction mixture and washed with 200 ml of water. The water from the wash is combined with the basic filtrate. About 700 ml of solution containing 24-25 g of aminoguanidine is obtained. The next step is to pass H<sub>2</sub>S through the aminoguanidine solution to completely remove zinc by precipitating zinc sulfide (ZnS). After the ZnS is drained or centrifuged, the solution is diluted so that there are 8.63 g of aminoguanidine per 400 ml of solution. It is then acidified with H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> to a pH in the range of 4-5 and heated to 55 °C while stirring vigorously. Once this temperature is reached, 15 g of NaNO<sub>2</sub> per 400 ml of solution is added, while still stirring and maintaining the temperature at 55 °C for 1.5 -2 h. When the solution has finished conditioning, the stirring is stopped, the separated tetracene is drained off, washed several

odsącza wydzielony tetrazen, przemywa kilkukrotnie wodą, po jednym razie alkoholem etylowym i eterem etylowym, a następnie suszy w temperaturze 40 °C. Wydajność reakcji otrzymywania tetrazenu wynosi 60-70%.

Sposób otrzymywania tetrazenu bez wyodrębniania soli aminoguanidyny opisuje patent P.042 [4]. Sposób ten polega na redukcji nitroguanidyny pyłem cynkowym dodawanym niewielkimi porcjami w obecności nadmiaru fosforanu diamonowego ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>) w temperaturze poniżej 10 °C oraz przy zachowaniu pH środowiska reakcji w zakresie 7-8. Podczas reakcji redukcji nitroguanidyny do aminoguanidyny, do mieszaniny reakcyjnej wkrapłany jest rozcieńczony kwas siarkowy. (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> wiąże powstające jony cynkowe, tworząc krystaliczny osad w postaci fosforanu cynkowo-amonowego (Zn(NH<sub>4</sub>)PO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O). Powstały produkt odsącza się, a do pozostałego roztworu zawierającego tylko aminoguanidynę po zakwaszeniu dodaje się NaNO<sub>2</sub> w celu uzyskania tetrazenu. Wydajność reakcji sięga ok. 70% w stosunku do aminoguanidyny. Przykładowa proporcja reagentów podana przez autorów patentu: na 150 ml wody używa się 10 g nitroguanidyny, 45 g (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> oraz 25 g pyłu cynkowego.

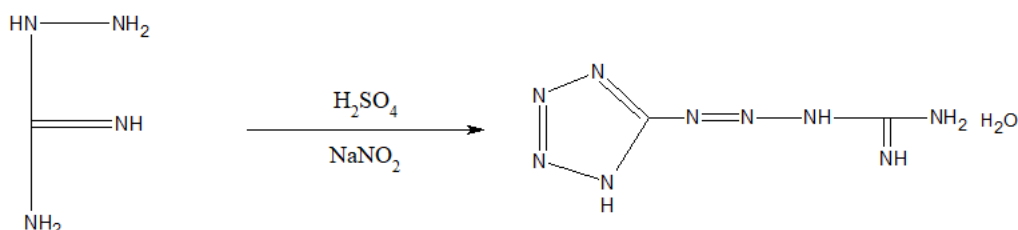
W odtajnionym opisie patentowym P.059 [5] przedstawiono sposób otrzymywania tetrazenu poprzez redukcję nitroguanidyny za pomocą pyłu cynkowego w obecności siarczynu amonowego oraz reakcji diazowania NaNO<sub>2</sub>. Istota sposobu według wynalazku polega na tym, że proces redukcji nitroguanidyny do aminoguanidyny prowadzi się w temperaturze 15-20 °C, otrzymany roztwór zakwasza się do pH 6, a wytrącony osad zawierający cynk oddziela. Następnie roztwór aminoguanidyny (korzystnie o stężeniu 30-33 g aminoguanidyny na 1 litr roztworu) poddaje się reakcji diazowania za pomocą NaNO<sub>2</sub> w temperaturze ok. 55 °C. Wytrącony tetrazen oddziela się i oczyszcza w znany sposób.

times with water, once each with ethanol and ethyl ether, and then dried at 40 °C. The yield of the reaction for obtaining tetrazene is 60-70%.

A method for obtaining tetracene without extracting the aminoguanidine salt, is described in patent P.042 [4]. The method involves the reduction of nitroguanidine with zinc dust added in small portions in the presence of an excess of diammonium phosphate ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>) at a temperature below 10 °C and with the pH of the reaction medium in the range of 7-8. During the reaction, in order to reduce nitroguanidine to aminoguanidine, dilute sulfuric acid is dropped into the reaction mixture. (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> binds the resulting zinc ions, forming a crystalline precipitate in the form of zinc-ammonium phosphate (Zn(NH<sub>4</sub>)PO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O). The resulting product is drained off, and NaNO<sub>2</sub> is added to the remaining solution containing only aminoguanidine after acidification to obtain tetracene. The yield of the reaction reaches about 70% with respect to aminoguanidine. An exemplary amounts of reactants given by the authors of the patent: 10 g of nitroguanidine, 45 g of ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>) and 25 g of zinc dust are used for 150 ml of water.

Declassified patent description P.059 [5] presents a method for obtaining tetracene by reducing nitroguanidine with zinc dust in the presence of ammonium sulfate and NaNO<sub>2</sub> diazination. The essence of the method according to the invention [5] is that the process of reduction of nitroguanidine to aminoguanidine is carried out at 15-20 °C, the resulting solution is acidified to pH 6, and the precipitate containing zinc is separated. Then the aminoguanidine solution (favorably with a concentration of 30-33 g of aminoguanidine per 1 dm<sup>3</sup> of solution) is subjected to diazination with NaNO<sub>2</sub> at about 55 °C. The precipitated tetracene is separated and purified in the known manner. The process of

Proces wytwarzania tetrazenu prowadzi się w reaktorze chłodzonym przeponowo za pomocą wody. Schemat reakcji otrzymywania tetrazenu z aminoguanidyny wg patentów P.021[3], P.042 [4] i P.059 [5] pokazano na rysunku 4.



**Rys. 4. Schemat reakcji otrzymywania tetrazenu z aminoguanidyny poprzez jej diazowanie za pomocą  $\text{NaNO}_2$**

**Fig. 4. Reaction scheme for tetracene obtainment from aminoguanidine through diazotization using  $\text{NaNO}_2$**

Poniżej przedstawiono przykład realizacji wynalazku P.059[5].

Przykład. 3,4 kg nitroguanidyny, 8 kg siarczanu amonowego i 70 litrów wody destylowanej umieszcza się w reaktorze o pojemności ok. 200 litrów, wykonanym ze stali kwasoodpornej z płaszczem wodnym, zaopatrzonym w mieszadło mechaniczne mogące obracać się z częstotliwością 300-350 obrotów na minutę. Po uruchomieniu mieszadła, zawartość reaktora chłodzi się przeponowo wodą, utrzymując jej temperaturę w zakresie 15-20 °C. Następnie dodaje się pyłu cynkowego uprzednio oczyszczonego w wyniku przemycia kolejno 1% kwasem solnym w ilości 1,7 l kwasu na 1 kg pyłu, 4,5 l wody, 0,9 l alkoholu etylowego i 0,9 l eteru etylowego. Całkowita ilość pyłu cynkowego, jaką należy stopniowo wprowadzić do mieszaniny reakcyjnej wynosi 7,7 kg. W czasie dozowania małymi porcjami pyłu cynkowego przez 2 godziny temperatura mieszaniny reakcyjnej wzrasta. Temperaturę utrzymuje się w granicach 15-20 °C w wyniku chłodzenia zimną wodą przepływającą w płaszczu reaktora. W czasie reakcji roztwór staje się coraz bardziej alkaliczny. Aby utrzy-

producing tetracene is carried out in a diaphragm-water-cooled reactor. The reaction scheme for obtaining tetracene from aminoguanidine according to patents P.021[3], P.042 [4] and P.059 [5], is shown in Fig.4.

The following is an example of the implementation of the P.059[5] invention.

Example. 3.4 kg of nitroguanidine, 8 kg of ammonium sulfate and 70 dm<sup>3</sup> of distilled water are placed into a reactor with a capacity of about 200 liters, made of acid-resistant steel with a water jacket, equipped with a mechanical stirrer capable of rotating at a frequency of 300-350 rpm. After starting the stirrer, the content of the reactor is diaphragm-cooled with water, maintaining its temperature in the range of 15-20 °C. Zinc dust previously purified by washing successively with 1% hydrochloric acid at a rate of 1.7 dm<sup>3</sup> of acid per 1 kg of dust, 4.5 dm<sup>3</sup> of water, 0.9 dm<sup>3</sup> of ethanol and 0.9 dm<sup>3</sup> of ethyl ether, is then added. The total amount of zinc dust which to be gradually introduced into the reaction mixture, is 7.7 kg. During the dosing with small portions of zinc dust for 2 hours, the temperature of the reaction mixture increases. The temperature is maintained between 15-20 °C as a result of cooling by cold water flowing in the reactor jacket. During the reaction, the solution becomes increasingly alkaline. Sulfuric acid is

mać właściwe pH środowiska reakcji z zakresu 7,5-8 dodaje się kwasu siarkowego. Po zakończeniu dozowania pyłu cynkowego, zawartość reaktora miesza się jeszcze przez co najmniej 30 minut. W celu sprawdzenia pełnego przereagowania nitroguanidyny do aminoguanidyny, do pobranej, niewielkiej próbki roztworu wprowadza się roztwór  $\text{FeSO}_4$  z dodatkiem ługu sodowego. Czerwone zabarwienie roztworu świadczy o niecałkowitym zredukowaniu nitroguanidyny, dlatego należy kontynuować mieszanie mieszaniny reakcyjnej, aż do uzyskania zielonego zabarwienia roztworu, świadczącego o całkowitej redukcji nitroguanidyny do aminoguanidyny. Tak otrzymaną mieszaninę sączy się na nuczycy za pomocą pompy próżniowej, a następnie na filtrze aż do uzyskania klarownego przesączu. Odczyn przesączu doprowadza się do wartości pH 7 za pomocą kwasu siarkowego. Wytrącający się osad wodorotlenku cynkowego odsącza się. Do przesączonego roztworu aminoguanidyny dodaje się 2,5 l nasyconego  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ . Powstały osad  $\text{Zn}(\text{NH}_4)\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  odsącza się po ok. 15 minutach. Otrzymuje się ok. 70-75 l klarownego roztworu aminoguanidyny, który zakwasza się kwasem siarkowym do pH 6. Proces ten prowadzi się bardzo powoli, ponieważ wytrąca się duża ilość białego osadu, który w przypadku gwałtownego zakwaszania rozpuściłby się, zanieczyszczając produkt końcowy. Otrzymany produkt uboczny odsącza się na nuczycy. Przesączony, klarowny roztwór aminoguanidyny w ilości 70-75 l wlewa się do reaktora o pojemności ok. 100 l, wyposażonego w płaszcz wodny i mieszadło mechaniczne. Po doprowadzeniu zawartości reaktora do 45 °C, wsypuje się porcjami 2,5 kg krystalicznego  $\text{NaNO}_2$ . Po ok. 15 minutach roztwór mętnieje i zaczyna się wytrącać tetracen. Temperatura roztworu wzrasta do ok. 55 °C, układ kondycjonuje się jeszcze przez 2 godziny, a następnie zawartość reaktora pozostawia się na

added to maintain the proper pH of the reaction environment in the range of 7.5-8. After the completion of the dosing of zinc dust, the reactor contents are stirred for at least 30 more minutes, after which a small sample of the solution is checked with a solution of  $\text{FeSO}_4$  with the addition of sodium lye ( $\text{NaOH}$ ) for the complete reduction of nitroguanidine to aminoguanidine. Red coloring of the solution indicates incomplete reduction of nitroguanidine, so stirring the reaction mixture should be continued until the solution turns green, indicating complete reduction of nitroguanidine to aminoguanidine. The mixture thus obtained is filtered on a nutsche filter with the help of a vacuum pump, and then on a filter until a clear filtrate is obtained. The pH of the filtrate is brought to pH 7 with sulfuric acid. The precipitate of zinc hydroxide is drained off. To the filtrate aminoguanidine solution, 2.5 dm<sup>3</sup> of saturated  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  is added. The resulting  $\text{Zn}(\text{NH}_4)\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  deposit is drained off after about 15 minutes. Approximately 70-75 dm<sup>3</sup> of clear aminoguanidine solution is obtained, which is acidified with sulfuric acid to pH 6. This process is carried out very slowly, as a large amount of white precipitate deposit which if rapidly acidified would dissolve, contaminating the final product. The resulting by-product is drained on a nutsche filter. The filtered, clear aminoguanidine solution in the amount of 70-75 dm<sup>3</sup> is poured into a reactor of about 100 l capacity, equipped with a water jacket and a mechanical stirrer. After bringing the reactor contents to 45 °C, 2.5 kg of crystalline  $\text{NaNO}_2$  is poured in portions. After about 15 minutes, the solution turns cloudy and tetracene begins to precipitate. The temperature of the solution rises to about 55 °C, the system is conditioned for another 2 hours, and then the contents of the reactor are left for several hours. The separated

kilkanaście godzin. Wydzielony tetrazen przesącza się na nuczycy, przemywając 160 l wody destylowanej i kilkakrotnie, łącznie 4 litrami 96% alkoholu etylowego. Po przemyciu tetrazen suszy się w temperaturze 35-45 °C do uzyskania wymaganej wilgotności. Otrzymuje się 1,2-1,5 kg tetrazeny.

### 3. Podsumowanie i wnioski

Omawiane opisy patentowe [1-9] zawierają szereg istotnych, praktycznych danych, stanowiących swoistą wiedzę „know-how”.

Wynalazki [3-6] dotąd nie publikowane, rozszerzają, wiedzę o stanie techniki w zakresie technologii chemicznej wytwarzania klasycznych inicjujących materiałów wybuchowych - trinitrorezorcynianu ołowiu, tetrazeny oraz mieszaniny azydku ołowiu i trinitrorezorcynianu ołowiu.

Opisy patentowe PL 116447 [8] oraz PL 118885 [9] opisują warunki prowadzenia syntezy trinitrorezorcynianu ołowiu w celu uzyskania kryształów o określonym wymiarze. Omawiane w nich zarodkowanie krystalizacji korzystnie wpływa na tworzenie się produktu charakteryzującego się dużą równomiernością wymiarów kryształu.

Z dziewięciu omawianych opisów patentowych [1-9] dwa [1,2] opracowano w okresie międzywojennym w firmie „Lignoza SA” (siedziba Katowice), trzy [7-9] w Zakładach Tworzyw Sztucznych „Nitron-Erg” w Krupskim Młynie, dwa [3,4] w Instytucie Chemii Stosowanej (Warszawa), jeden [6] w Instytucie Przemysłu Organicznego (Warszawa) oraz jeden [5] w Zakładach Chemicznych „Pronit” w Pionkach.

Zastrzegane podstawowe reakcje lub operacje technologiczne zawarte w omawianych opisach patentowych [1-9] zebrano poniżej (tabela 1).

tetracene is percolated on a nutsche filter, washed with 160 dm<sup>3</sup> of distilled water and several times with 96% ethanol using 4 dm<sup>3</sup> of this alcohol. After washing, the tetracene is dried at 35-45 °C until the required moisture content is obtained. 1.2-1.5 kg of tetracene is obtained.

### 3. Summary and Conclusions

Discussed patent descriptions [1-9] contain a number of important, practical data, representing a kind of "know-how" knowledge.

The inventions [3-6], not published so far, expand the knowledge of the state of the art in the field of chemical technology for the manufacture of classical initiating explosives, i.e. TNRO, tetracene, and a mixture of AO and TNRO.

Patent descriptions PL 116447 [8] and PL 118885 [9] describe conditions for conducting the synthesis of TNRO for crystals of a determined dimension. The nucleation of crystallization discussed therein favorably affects the formation of a product characterized by high uniformity of crystal dimensions.

Of the nine patent descriptions discussed [1-9], two [1,2] were developed in the interwar period at the "Lignoza SA" company (headquartered in Katowice), three [7-9] - at the "Nitron-Erg" Plastics Plant in Krupski Młyn, two [3,4] - at the Institute of Applied Chemistry (Warsaw), one [6] - at the Institute of Organic Industry (Warsaw), and one [5] at the "Pronit" Chemical Plant in Pionki.

The claimed basic reactions or technological operations contained in the patent descriptions [1-9] are summarized below (Table 1).

Tabela 1

<b>Inicjujący materiał wybuchowy</b>	<b>Proces technologiczny</b>	<b>Patent</b>	<b>Reakcje i/lub operacje procesu technologicznego</b>
Trójnitrorezorcynian ołowiu	otrzymywanie	PL 23757 PL 116447 PL 118885	Reakcja trinitrorezorcynianu magnezu z $Pb(NO_3)_2$ (rys.1).
Trójnitrorezorcyna	otrzymywanie	P.0102	Sulfonowanie rezorcyny stężonym $H_2SO_4$ , a następnie dwuetapowe nitrowanie tak otrzymanej disulforezorcyny stężonym $HNO_3$ (rys.2).
Jednorodna mieszanina azydku ołowiu i trójnitrorezorcynianu ołowiu	otrzymywanie	P.0642	Mieszanie wilgotnego azydku ołowiu oraz wilgotnego trinitrorezorcynianu ołowiu w środowisku wodnym, korzystnie zmieszanych w stosunku wagowym 4:1.
Tetrazen	otrzymywanie	PL 30149  P.021 P.042 P.059	Reakcja węglanu aminoguanidyny z kwasem octowym, w wyniku której powstały octan aminoguanidyny poddawany jest diazowaniu za pomocą $NaNO_2$ (rys. 3).  Reakcja redukcji nitroguanidyny do aminoguanidyny, a następnie diazowanie aminoguanidyny za pomocą $NaNO_2$ (rys.4).

Table 1

<b>Primary explosive</b>	<b>Technological process</b>	<b>Patent Number</b>	<b>Reactions and/or operations of technological process</b>
TNRO	obtainment	PL 23757 PL 116447 PL 118885	Reaction of TNRM with $Pb(NO_3)_2$ (Fig.1).
Trinitroresorcinol	obtainment	P.0102	Sulfonation of resorcinol by conc. $H_2SO_4$ to obtain disulforesorcinol, and then two-stage nitration of disulforesorcinol with conc. $HNO_3$ (Fig.2).
Homogeneous mixture of AO and TNRO	obtainment	P.0642	Mixing of wet AO and wet TNRO in an aqueous medium, preferably mixed in a weight ratio of 4:1.
Tetracene	obtainment	PL 30149  P.021 P.042 P.059	Reaction of aminoguanidine carbonate with acetic acid, where the resulting aminoguanidine acetate undergoes diazination with $NaNO_2$ (Fig.3).  The reduction reaction of nitroguanidine to aminoguanidine, followed by diazination of aminoguanidine with $NaNO_2$ (Fig.4).

**Literatura / Literature**

- [1] Lignoza Spółka Akcyjna (Katowice), Sposób ciągłego wytwarzania trójnitrorezorcynianu metalu ciężkiego, Opis patentowy PL 23757 wynalazku zgłoszonego do UP RP 20.05.1935 r.
- [2] Gosiewski J., Sposób wytwarzania tetracenów, Opis patentowy PL 30149 wynalazku zgłoszonego do UP RP 29.12.1937 r.
- [3] Sterniński A., Stachura R., Sposób otrzymywania tetrazenu, Opis patentowy P.021 (zgłoszony do UP RP 25.11.1954r.), ogłoszenie o zdjęciu klauzuli tajności w Wiadomościach Urzędu Patentowego Nr 11/2007, str. 3196
- [4] Rotnicki J., Stachura R., Penczek P., Majerczyk R., Sposób wytwarzania tetrazenu bez wyodrębniania soli aminoguanidyny, Opis patentowy P.042 (zgłoszony do UP RP 27.10.1956r.), ogłoszenie o zdjęciu klauzuli tajności w Wiadomościach Urzędu Patentowego Nr 11/2007, str. 3197
- [5] Jabłoński R., Czarnecki S., Frąk H., Osuch S., Sposób wytwarzania tetrazenu, Opis patentowy P.059 (zgłoszony do UP RP 16.05.1958r.), ogłoszenie o zdjęciu klauzuli tajności w Wiadomościach Urzędu Patentowego Nr 12/2007, str. 3528
- [6] Legocki J., Pawlak B., Pieńko B., Sposób wytwarzania 2,4,6-trójnitrorezorcyny (TNR) przydatnej do wytwarzania soli ołowiawej, Opis patentowy P.0102 (zgłoszony do UP RP 26.10.1962r.), ogłoszenie o zdjęciu klauzuli tajności w Wiadomościach Urzędu Patentowego Nr 12/2007, str. 3530
- [7] Dudek G., Piecuch J., Stryjek K., Sposób wytwarzania jednorodnej mieszaniny azydku ołowiu i trójnitrorezorcynianu ołowiu, Opis patentowy PL 108995 wynalazku zgłoszonego do UP PRL 23.03.1977 r.
- [8] Grzesiek J., Guga J., Piecuch J., Sposób wytwarzania mikrokrystalicznego trójnitrorezorcynianu ołowiu, Opis patentowy PL 116447 wynalazku zgłoszonego do UP PRL 28.02.1975 r.
- [9] Grzesiek J., Guga J., Piecuch J., Sposób wytwarzania trójnitrorezorcynianu ołowiu, Opis patentowy PL 118885 wynalazku zgłoszonego do UP PRL 02.09.1975 r.



