

Hydrazynowe kompleksy metali przejściowych jako perspektywiczne materiały wybuchowe

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

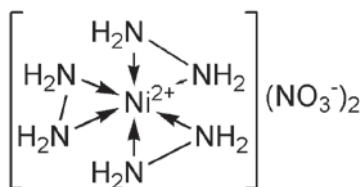
Prosimy cytować jako: CHEMIK 2011, 65, 1, 20-27

I. Wprowadzenie

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

I.1. Kompleksy hydrazyny

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



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

Związek ten został dokładnie przebadany i opisany. Przedstawiono takie dane, jak: rozpuszczalność w wodzie, acetonie, etanolu, metanolu i eterze; prędkość detonacji; wrażliwość na tarcie; uderzenie i iskrę elektryczną; zależność gęstości od ciśnienia zaprasowania oraz zdolność do przemiany wybuchowej dla zadanej gęstości prasowania. Badania te pokazują, że jest on praktycznie nierozpuszczalny w rozpuszczalnikach typu woda, alkohole, eter; jego prędkość detonacji dla maksymalnej gęstości 1,7 g/cm³ wynosi 7000 m/s, wrażliwość na uderzenie znajduje się w zakresie 21-26 cm przy spadku młota o masie 400 g. Wrażliwość na tarcie badana przy ciśnieniu 588,4 kPa dała 12% reakcji, a minimalna energia iskry elektrycznej zdolna do pobudzenia NHN, to 0,02 J.

Badania wykazały także, że NHN ma zdolność zaprasowywania się na martwo. Powyżej ciśnienia prasowania 60 MPa rośnie ilość deflagracji względem detonacji. Zawilgocony potrafi także wybuchać z charakterystyką: 25% wody – 80% wybuchów, 35% wody – 20% wybuchów, 40% wody – 0% wybuchów.

Badanie zdolności inicjowania wykazało, że przy pobudzeniu główką zapalczą masa NHN potrzebna do zainicjowania prasowanego PETN wynosi 150 mg i 120 mg dla inicjowania rurką detonacyjną.

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

I.2. Analogi NHN

Inna grupa naukowców z Chin zsyntezowała i przebadła analog NHN z grupą azydkową w roli anionu [8]. Związek ten wykazywał jednak niższe wrażliwości na bodźce mechaniczne, czy też pobudzenie impulsem płomieniowym – 50 cm w próbie wrażliwości na uderzenie młotem o masie 800 g, 72% wybuchów przy tarcu o nacisku 1 kg i detonacja przy pobudzeniu impulsem płomienia pastylki prochu czarnego.

W pracy [9] zespół J.S. Chhabra przedstawił prace nad NiHN oraz jego kobaltowym analogiem CoHN. Oprócz badań nad syntezą, stabilnością termiczną i analizą strukturalną, przedstawiono wrażliwości na tarcie i uderzenie oraz charakterystykę mieszanin NiHN i CoHN z KClO₃, Pb₂[Fe(CN)₆], AgN₃ czy szkłem (tab. 1).

Tablica I

Wrażliwość na tarcie i uderzenie NiHN i CoHN oraz ich mieszanin

Mieszanina (stosunek składników)	Wrażliwość na uderzenie, h ₅₀ cm	Wrażliwość na tarcie, N
NiHN	96	10
NiHN + KClO ₃ 9:1 7:3	80 80	10 5
NiHN + Pb ₂ [Fe(CN) ₆] 9:1 7:3	53 51	16 64
NiHN + AgN ₃ 100:2,5 100:5,0 100:10,0	68 68 66	8 8 6
NiHN + szkło 100:2,5 100:5,0 100:10,0	74 45 46	10 10 8
CoHN	59	60
CoHN + KClO ₃ 9:1 7:3	53 51	16 64
CoHN + Pb ₂ [Fe(CN) ₆] 9:1 7:3	59 58	40 64

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

2. Część eksperymentalna

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

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

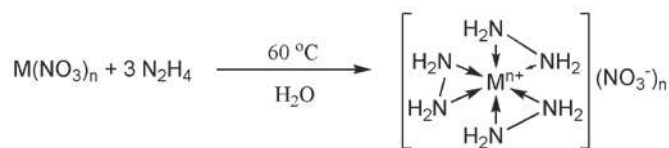
2.1. Synteza i potwierdzenie struktury

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

W celu potwierdzenia budowy otrzymanych kompleksów przeprowadzono analizę strukturalną. Analiza elementarna wykazała zawartość węgla, azotu i wodoru w związku. Analiza fluorescencyjnej spektroskopii rentgenowskiej pozwoliła na potwierdzenie zawartości metalu w próbce, a spektroskopia w podczerwieni potwierdziła składowe elementy kompleksów (tab. 3 ÷ 7).

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

2.1.1. Analogi azotanowe



Rys. 2. Schemat otrzymywania azotanowych kompleksów hydrazyny

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

Tablica 2

Podsumowanie syntezy azotanowych kompleksów hydrazynowych

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

Tablica 3
Wyniki analizy instrumentalnej i XRF azotanowych kompleksów hydrazyny

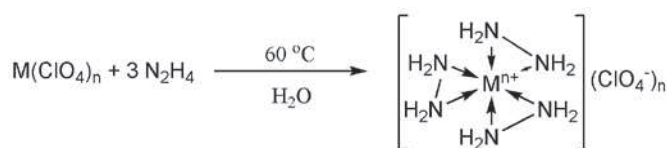
Lp.	Związek	Analiza elementarna, %						Analiza XRF, %	
		Obliczono			Oznaczono			M _{obl.}	M _{ozn.}
		C	H	N	C	H	N		
1.	[Co(Hz) ₃](NO ₃) ₃	0,00	2,61	31,73	0,00	2,66	31,79	19,07	19,02
2.	[Ni(Hz) ₃](NO ₃) ₂	0,00	4,34	40,19	0,00	4,26	40,26	21,05	21,01
3.	[Zn(Hz) ₃](NO ₃) ₂	0,00	4,24	39,24	0,00	4,20	39,29	22,91	22,87
4.	[Cd(Hz) ₃](NO ₃) ₂	0,00	3,64	33,69	0,00	3,72	33,63	33,60	33,68
5.	[Cr(Hz) ₃](NO ₃) ₃	0,00	3,62	37,73	0,00	3,73	37,87	15,56	15,68

Tablica 4

Wyniki spektrofotometrii IR azotanowych kompleksów hydrazyny

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

2.1.2. Analogi nadchloranowe



Rys. 3. Schemat otrzymywania nadchloranowych kompleksów hydrazyny

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

Tablica 5

Podsumowanie syntezy nadchloranowych kompleksów hydrazynowych

Lp.	Użyty nadchloran	Masa nadchloranu, g	Otrzymany związek	Masa związku, g	Wydajność reakcji, %
1.	Co(ClO ₄) ₂	5,16	[Co(Hz) ₃](ClO ₄) ₃	3,76	46,1
2.	Ni(ClO ₄) ₂	5,15	[Ni(Hz) ₃](ClO ₄) ₂	1,80	22,1
3.	Zn(ClO ₄) ₂	5,28	[Zn(Hz) ₃](ClO ₄) ₂	7,96	96,1
4.	Cd(ClO ₄) ₂	6,23	[Cd(Hz) ₃](ClO ₄) ₂	8,60	93,2
5.	Cr(ClO ₄) ₃	7,01	[Cr(Hz) ₃](ClO ₄) ₃	9,11	91,0

Tabela 6

Wyniki analizy instrumentalnej i XRF nadchloranowych kompleksów hydrazyny

Lp.	Związek	Analiza elementarna, %						Analiza XRF, %	
		Obliczono			Oznaczono			M _{obl.}	M _{ozn.}
		C	H	N	C	H	N		
1.	[Co(Hz) ₃] (ClO ₄) ₃	0,00	2,67	18,53	0,00	2,49	18,50	13,00	13,15
2.	[Zn(Hz) ₃] (ClO ₄) ₂	0,00	3,36	23,32	0,00	3,49	23,39	18,15	18,29
3.	[Cd(Hz) ₃] (ClO ₄) ₂	0,00	2,97	20,63	0,00	3,02	20,77	27,59	29,68
4.	[Cr(Hz) ₃] (ClO ₄) ₃	0,00	2,71	18,82	0,00	2,70	18,78	11,65	11,76

Tabela 7

Wyniki spektrofotometrii IR nadchloranowych kompleksów hydrazyny

Lp.	Związek	Spektroskopia IR (KBr), cm ⁻¹	
		ClO ₄	NH ₂
1.	[Co(Hz) ₃](ClO ₄) ₃	1142	1628, 3241
2.	[Zn(Hz) ₃](ClO ₄) ₂	1084	1609, 3241
3.	[Cd(Hz) ₃](ClO ₄) ₂	1084	1605, 3245
4.	[Cr(Hz) ₃](ClO ₄) ₃	1092	1628, 3245

2.2. Badanie cech bezpieczeństwa stosowania

2.2.1. Wrażliwość na tarcie

Badanie wrażliwości na tarcie nowo otrzymanych materiałów wybuchowych wyznaczono w oparciu o standard PN-EN 13631-3:2006. Próby prowadzono do wyznaczenia dwóch granic wrażliwości: górnej granicy niewrażliwości (GGN), czyli takiego maksymalnego nacisku, który nie wywołuje reakcji w badanym materiale w sześciu kolejnych próbach oraz dolnej granicy wrażliwości (DGW), czyli minimalnego nacisku wywołującego reakcję w badanym materiale, przynajmniej w jednej z sześciu prób (tab. 8).

Tabela 8

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

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

2.2.2. Wrażliwość na uderzenie

Badanie otrzymanych związków pod względem wrażliwości na bodziec uderzeniowy wykonano wg standardu PN-EN 13631-4:2006.

Próby prowadzono aż do wyznaczenia dwóch granic wrażliwości na uderzenie: górnej granicy niewrażliwości (GGN), czyli takiej maksymalnej energii uderzenia, która nie wywołuje reakcji w badanym materiale w sześciu kolejnych próbach oraz dolnej granicy wrażliwości (DGW), czyli minimalnej energii uderzenia wywołującej reakcję w badanym materiale, przynajmniej w jednej z sześciu prób (tab. 9).

Tabela 9

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

Związek	Wrażliwość na uderzenie, Nm		Związek	Wrażliwość na uderzenie, Nm	
	GGN	DGW		GGN	DGW
[Co(Hz) ₂] (NO ₃) ₃	---	> 25	[Co(Hz) ₃] (ClO ₄) ₃	---	> 25
[Ni(Hz) ₃] (NO ₃) ₂	9	10	[Ni(Hz) ₃] (ClO ₄) ₂	---	---
[Zn(Hz) ₃] (NO ₃) ₂	---	> 25	[Zn(Hz) ₃] (ClO ₄) ₂	---	> 25
[Cd(Hz) ₃] (NO ₃) ₂	---	> 25	[Cd(Hz) ₃] (ClO ₄) ₂	5	6
[Cr(Hz) ₃] (NO ₃) ₃	---	> 25	[Cr(Hz) ₃] (ClO ₄) ₃	1	2

2.2.3. Badanie wrażliwości na elektryczność statyczną

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

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

Tabela 10

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

Związek	Energia iskry, J		Związek	Energia iskry, J	
	GGN	DGW		GGN	DGW
[Ni(Hz) ₃](NO ₃) ₂	0,023	0,027	[Ni(Hz) ₃](ClO ₄) ₂	---	---
[Zn(Hz) ₃](NO ₃) ₂	0,600	0,720	[Zn(Hz) ₃](ClO ₄) ₂	7,500	9,000
[Cd(Hz) ₃](NO ₃) ₂	0,070	0,080	[Cd(Hz) ₃](ClO ₄) ₂	0,007	0,010
[Cr(Hz) ₃](NO ₃) ₃	1,000	1,167	[Cr(Hz) ₃](ClO ₄) ₃	1,500	1,750

W zagłębieniu gniazda elektrody, umieszczano standardową próbkę badanego związku, zakrywano krążkiem folii z centralnym otworem i zabezpieczano nakrętką. Elektrody, górną i dolną zbliżano do siebie,

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

Próby prowadzono, aż do wyznaczenia dwóch granic wrażliwości: górnej granicy niewrażliwości (GGN), czyli takiej maksymalnej energii iskry, która nie wywołuje reakcji w badanym materiale w sześciu kolejnych próbach, oraz dolnej granicy wrażliwości (DGW), czyli minimalnej energii iskry wywołującej reakcję w badanym materiale, przynajmniej w jednej z sześciu prób.

3. Podsumowanie

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

Relatywnie najniższą wrażliwość na bodziec tarcia wykazują związki chromu, cynku oraz kadmu, z wyjątkiem $[Cd(Hz)_3](ClO_4)_2$, który wykazuje wrażliwość jak typowy MWI. Dostatecznie bezpiecznymi w stosowaniu i obróbce okazują się związki kobaltu i niklu, dla których wartości siły nacisku wywołującej reakcję w materiale sięgają dziesiątek a niejednokrotnie setek newtonów. Wyjątkiem jest $[Ni(Hz)_3](NO_3)_2$, którego wrażliwość na poziomie 20 N jest potwierdzona doniesieniami literaturowymi [1]. Jego analog nadchloranowy, wykazywał tak wysoką wrażliwość na tarcie, że po wstępnej syntezie w skali 2 g, zaprzestano prac nad nim, a dokładna wrażliwość na tarcie nie została określona.

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

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

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

Badane związki wykazywały różne wrażliwości na tego typu bodziec. Najbardziej wrażliwym okazał się być $[Cd(Hz)_3](ClO_4)_2$, który swoje najwyższe wrażliwości objawił także w badaniu wrażliwości na tarcie i uderzenie. Związek ten posiada potwierdzone właściwości jako MWI [12] i wykazuje wrażliwości charakterystyczne dla tej grupy związków. W odniesieniu do literaturowych wartości wrażliwości na bodziec elektrostatyczny (azydek ołowiu – 0,037 – 0,113 μ J; trinitrozorcynian ołowiu – 0,40 – 0,72 μ J; tetrazen – 2,0 – 7,6 mJ; pentryt – 300 – 436 mJ; chloran(VII) μ -tris(4-amino-1,2,4-triazol) miedzi(II) – 120 – 198 mJ) [13], badane związki są umiarkowanie wrażliwe na iskry.

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

Literatura

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

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

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