



Wysokoenergetyczne sole azotetrazolu — otrzymywanie i właściwości

MATEUSZ SZALA, LESZEK SZYMAŃCZYK

Wojskowa Akademia Techniczna, Wydział Nowych Technologii i Chemii,
00-908 Warszawa, ul. S. Kaliskiego 2, mszala@wat.edu.pl, lszymanczyk@wat.edu.pl

Streszczenie. W pracy opisano otrzymywanie sześciu wysokoenergetycznych soli azotetrazolu, w tym dwóch całkowicie nowych pochodnych, o których informacje nie były dotychczas publikowane. Otrzymano dipodstawione sole anionu tetrazolanowego, w których kationami były: jon amonowy, hydrazynowy, guanidynowy, aminoguanidynowy, diaminoguanidynowy, triaminoguanidynowy i semikarbazydowy. Struktury produktów potwierdzono techniką magnetycznego rezonansu jądrowego jąder wodoru i węgla (^1H , ^{13}C NMR). Produkty poddano badaniu techniką skaningowej kalorymetrii różnicowej (DSC). Wyznaczono wrażliwość otrzymanych materiałów na tarcie (aparatus Petersa) i na płomień.

Słowa kluczowe: azotetrazolany, materiały wysokoenergetyczne, wysokoazotowe materiały wybuchowe

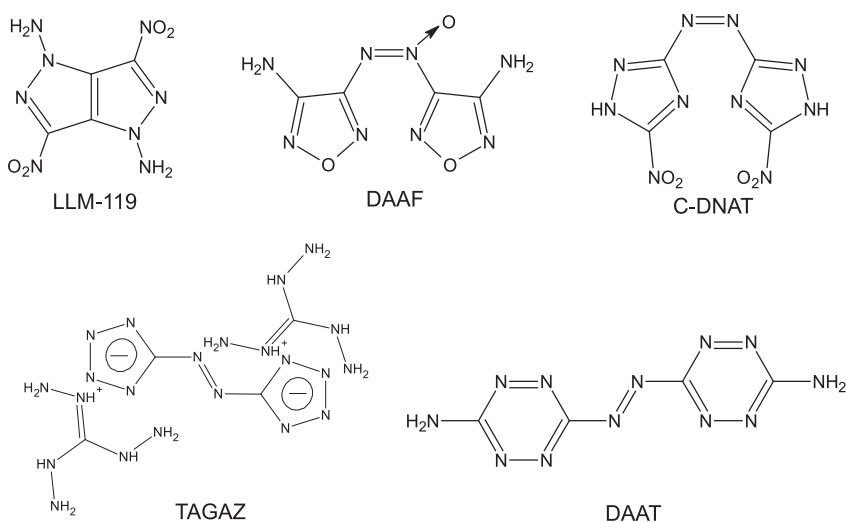
1. Wprowadzenie

Poszukiwanie nowych bezpiecznych (małowrażliwych) materiałów wybuchowych jest długoterminowym celem badań naukowych prowadzonych w każdym rozwiniętym państwie na świecie. Współcześnie stosowane małowrażliwe materiały wybuchowe takie jak: 2,4,6-trinitrotoluen (TNT), 3-nitro-1,2,4-triazol-5-on (NTO) czy 1,3,5-triamino-2,4,6-trinitrobenzen (TATB) są znane od kilkudziesięciu (TATB), a w skrajnym przypadku od ponad 100 lat (NTO-105 [1], TNT 147 lat [2]). Rosnące wymagania stawiane materiałom wybuchowym stosowanym w nowoczesnej amunicji o obniżonej wrażliwości typu LOVA (ang. *low vulnerability ammunition*) oraz paliwach raketowych powodują, że coraz intensywniej poszukuje się zamienników klasycznych materiałów wybuchowych, które częstokroć nie spełniają wysokich wymagań dotyczących np. trwałości chemicznej.

Jako zamienniki dotychczas stosowanych materiałów wysokoenergetycznych typowane są takie związki jak: 1,4-diamino-3,6-dinitropirazolo[4,3-c]pirazol (LLM-119), 3,3'-diaminoazoksyfuran (DAAF), N,N'-bis(5-nitro-1,2,4-triazol) (C-DNAT), azotetrazolan di(triaminoguanidyny) (TAGAZ), 3,3'-azo-bis(6-amino-1,2,4,5-tetrazyna) (DAAT) [3] (rys. 1). Wszystkie wymienione związki należą do grupy wysokoazotowych materiałów wybuchowych o obniżonej wrażliwości na bodźce mechaniczne.

Zawartość azotu w przedstawionych związkach wynosi od 49,1% dla LLM-119 do 82,3% w przypadku TAGAZ. Sole azotetrazolu, których przedstawicielem jest sól di(triaminoguanidynowa) azotetrazolu, ze względu na wysoką zawartość azotu, niską temperaturę spalania i brak stałych produktów spalania są doskonałymi kandydatami na składniki nowoczesnych paliw raketowych. W technice cywilnej mogą być stosowane jako gazogeneratory (jako zamiennik toksycznego azydku sodu) do napełniania poduszek powietrznych montowanych w samochodach osobowych, jako składnik roboczy gąsienic pirotechnicznych itp. [4].

Sole azotetrazolu otrzymuje się relatywnie prosto z komercyjnie dostępnego 5-aminotetrazolu, który w środowisku utleniającym i w obecności NaOH tworzy sól disodową azotetrazolu (SAZ, NaAZ). Wymiana kationu sodowego na inne kationy organiczne (lub nieorganiczne) przebiega w środowisku wodnym i tą drogą otrzymuje się pochodne amonowe, guanidynowe itp. azotetrazolu. Dodatkową zaletą organicznych soli azotetrazolu jest ich wysoka dodatnia entalpia tworzenia [5], która ma bezpośredni wpływ na ciepło spalania i wybuchu. Według dostępnych danych literaturowych [4-11], sole azotetrazolu rozkładają się bez topnienia, co powoduje, że praktycznie wraz ze wzrostem temperatury do momentu przemiany wybuchowej formy użytkowe zachowują niezmienny kształt.



Rys. 1. Struktury nowoczesnych mało-wrażliwych materiałów wybuchowych

Celem niniejszej pracy była weryfikacja eksperymentalna literaturowych opisów metod syntezy najważniejszych wysokoenergetycznych pochodnych azotetrazolu, określenie ich struktury i właściwości oraz otrzymanie nowych pochodnych, nieopisanych dotychczas w literaturze. Podstawowe informacje dotyczące pochodnych azotetrazolu znalezione w literaturze [6-11] przedstawiono w tabeli 1.

TABELA 1

Właściwości fizykochemiczne soli azotetrazolu

Nazwa systematyczna	Skrót nazwy	%N	%O	Temperatura rozkładu [°C]
Azotetrazolan diamonu	AAZ	83,97	–	181
Azotetrazolan di(hydrazyny)	HAZ	85,94	–	168
Azotetrazolan di(guanidyny)	GAZ	78,84	–	181
Azotetrazolan di(aminoguanidyny)	AGAZ	80,22	–	209
Azotetrazolan di(diaminoguanidyny)	DAGAZ	81,36	–	bd
Azotetrazolan di(triaminoguanidyny)	TAGAZ	82,32	–	190
Azotetrazolan di(semikarbazydu)	SCAZ	70,87	10,12	bd

bd — brak danych

2. Część eksperymentalna

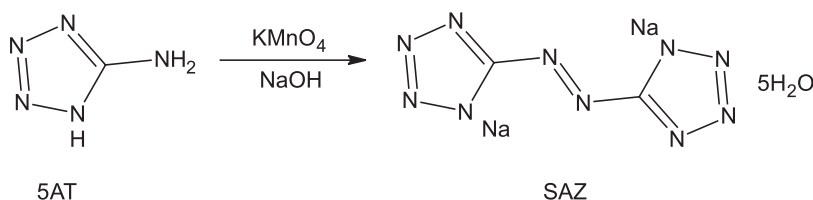
Do badań używano 5-aminotetrazolu (Sigma-Aldrich), manganianu (VII) potasu (POCh), wodorotlenku potasu cz.d.a. (ChemPur), siarczanu(IV) sodu (Chempur), chlorowodorku guanidyny (Sigma-Aldrich), 80% roztworu wodnego wodzianu hydrazyny (POCh), 25% roztworu wodnego amoniaku (POCh), chlorowodorku semikarbazydu (Acros Organics), chlorku baru(II) (POCh), siarczanu(VI) hydrazyny (POCh). Badania chromatograficzne przeprowadzono za pomocą aparatu firmy Shimadzu LC 20A. Widma NMR próbek rozpuszczonych w deuterowanym dimetylosulfotlenku (D_6 -DMSO) zarejestrowano w temperaturze 30°C za pomocą aparatu DRX 500 firmy Bruker. Pomiary mikrokalorymetryczne wykonano na aparacie Universal V4.2E TA Instruments, stosując zamknięte naczynka aluminiowe. Pomiary składu pierwiastkowego produktów syntezy wykonywano przy użyciu analizatora firmy Perkin-Elmer CHNS/O Model 2400. Gazy uzyskane ze spalania próbki były rozdzielane i oznaczane chromatograficznie (błąd metody $\pm 0,06\%$). Wrażliwość na tarcie wyznaczono za pomocą aparatu Petersa, opierając się na normie PN-EN-13631-3, wykonując 10 prób przy każdym obciążeniu stempla aparatu.

2.1. Otrzymywanie soli azotetrazolu

2.1.1. Otrzymywanie pentahydratu soli disodowej azotetrazolu (SAZ)

Jako związek wyjściowy do syntez stosowano komercyjnie dostępny 5-aminotetrazol (5AT), który przeprowadzono w pentahydrat soli sodowej azotetrazolu (SAZ). Następnie wymieniano kationy sodowe na inne kationy organiczne zgodnie z procedurą opisaną poniżej.

Schemat syntezy pentahydratu soli disodowej azotetrazolu przedstawiono na rysunku 2.



Rys. 2. Schemat otrzymywania soli disodowej azotetrazolu

W reaktorze o objętości $4,0 \text{ dm}^3$ zaopatrzonym w wydajne mieszadło mechaniczne umieszczono $1,2 \text{ dm}^3$ 2M roztworu wodnego NaOH i ogrzano układ do 60°C . Następnie małymi porcjami dodawano $41,2 \text{ g}$ 5-aminotetrazolu i po zakończeniu dodawania mieszano układ w temperaturze $60\text{--}70^\circ\text{C}$ przez 15 minut. Do roztworu następnie dodawano małymi porcjami w ciągu 1 godziny, przy energicznym mieszaniu, utarty manganian(VII) potasu ($48,0 \text{ g}$) w temperaturze nieprzekraczającej 70°C . Po zakończeniu dodawania KMnO_4 mieszano układ jeszcze 15 minut, po czym neutralizowano nadmiar utleniacza za pomocą Na_2SO_3 ($12,0 \text{ g}$). O całkowitym rozłożeniu nadmiaru KMnO_4 świadczyła zmiana koloru roztworu z zielonego na żółty. Mieszaninę poreakcyjną sączono na gorąco w celu odseparowania powstającego ubocznie MnO_2 , osad na sączku przemyto 200 cm^3 gorącej wody. Gorący przesącz zatężono pod obniżonym ciśnieniem do objętości 1 dm^3 i pozostawiono na 12 godzin w temperaturze 5°C . Wytrącony żółty osad odsączono pod obniżonym ciśnieniem i suszono na powietrzu w temperaturze 60°C . Z połączenia produktów pierwszego i drugiego rzutu otrzymano $103,0 \text{ g}$ SAZ, co stanowi 85% wydajności teoretycznej. Temperatura rozkładu produktu: 210°C .

2.1.2. Otrzymywanie pentahydratu soli barowej azotetrazolu (BaAZ)

Do reaktora o objętości $1,0 \text{ dm}^3$ wprowadzono 500 cm^3 wody i dodano $20,0 \text{ g}$ SAZ. Do klarownego roztworu dodano następnie $16,1 \text{ g}$ dihydratu chlorku baru(II) i mieszano w temperaturze otoczenia przez 30 minut. Wytrącony żółty osad

odsączono pod obniżonym ciśnieniem i suszono na powietrzu w temperaturze 60°C przez 8 godzin. Otrzymano 23,0 g produktu, co stanowi 88% wydajności teoretycznej. Temperatura rozkładu produktu: 230°C. Sól dibarowa azotetrazolu rozkłada się wybuchowo.

2.1.3. Otrzymywanie soli dihydrazynowej azotetrazolu

Do reaktora o objętości 1,0 dm³ zaopatrzonego w wydajne mieszadło mechaniczne wprowadzono 570 cm³ wody i ogrzano do 30°C. Następnie dodano 23,0 g BaAZ i po rozpuszczeniu porcjami dodawano 14,1 g siarczanu(VI) hydrazyny. Po 10 minutach wkroplono 3,7 g 80% wodzianu hydrazyny i mieszano przez 1 godzinę w temperaturze otoczenia. Po ochłodzeniu układu do 5°C wytrącony produkt odsączono pod obniżonym ciśnieniem i suszono w temperaturze 60°C. Uzyskano 12,7 g dihydratu soli dihydrazynowej azotetrazolu (HAZ · 2H₂O), co stanowi 80% wydajności teoretycznej. HAZ · 2H₂O umieszczono następnie w suszarce komorowej o temperaturze 100°C na 24 godziny. Po ochłodzeniu produkt zważono, uzyskano 9,9 g HAZ, co stanowi 100% wydajności teoretycznej.

2.1.4. Otrzymywanie soli diamonowej azotetrazolu

W reaktorze o objętości 500 cm³ umieszczono 300 g 25% wody amoniakalnej i przy ciągłym mieszaniu dodano 20,0 g SAZ. Roztwór ogrzano do 30°C i porcjami w ciągu około 10 minut dodawano 25,0 g chlorku amonu. Mieszano układ jeszcze przez 15 minut od zakończenia dodawania chlorku amonu i ochłodzono do 5°C. Wytrącony żółty osad odsączono pod obniżonym ciśnieniem i suszono na powietrzu w temperaturze 60°C. Uzyskano 12,5 g produktu, co stanowi 95% wydajności teoretycznej.

2.1.5. Otrzymywanie pochodnych diguanidynowych azotetrazolu

Pochodne guanidynowe, diaminoguanidynowe, triaminoguanidynowe oraz semikarbazydowe otrzymywano wg wspólnej procedury opisanej niżej. Na każde 50 g wody o temperaturze 80-90°C umieszczonej w reaktorze dodawano 0,02 mola SAZ, do klarownego roztworu dodawano następnie 0,04 mola chlorowodoru odpowiedniej pochodnej guanidyny (lub mocznika). Układ kondycjonowano 10 minut, po czym ochładzano do 5°C, wytrącony osad odsączano pod obniżonym ciśnieniem i suszono. Wydajności otrzymywania poszczególnych soli wynosiły 87,6; 27,6; 85 i 83% odpowiednich wydajności teoretycznych.

2.2. Analiza ilościowa i jakościowa produktów reakcji

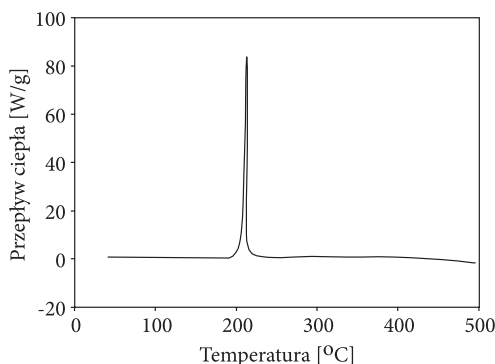
Wszystkie badane sole azotetrazolu rozpuszczają się w wodzie w temperaturze wrzenia, więc próbki przed poddaniem analizie krystalizowano z wody poprzez rozpuszczenie 1 g materiału w 10 g wody o temperaturze 90°C i ochłodzenie. Otrzymane kryształy odsączano i poddawano analizie.

Wyniki badań jakościowych uzyskanych produktów zebrano i przedstawiono w tabeli 2. Widma magnetycznego rezonansu jądrowego (^1H i ^{13}C NMR) wszystkich produktów są do siebie zbliżone, dlatego też w pracy przedstawiono przykładowe widma (rys. 4), a pełne dane dotyczące przesunięć chemicznych zebrano w tabeli 2. Krzywe uzyskane w wyniku analizy termicznej miały zbliżony przebieg dla wszystkich próbek, tj. nie obserwowano pik topnienia lecz od razu rejestrowano egzotermiczny pik rozkładu. Przykładową krzywą DSC przedstawiono na rysunku 3, temperatury rozkładu pozostałych produktów zebrano w tabeli 2.

TABELA 2

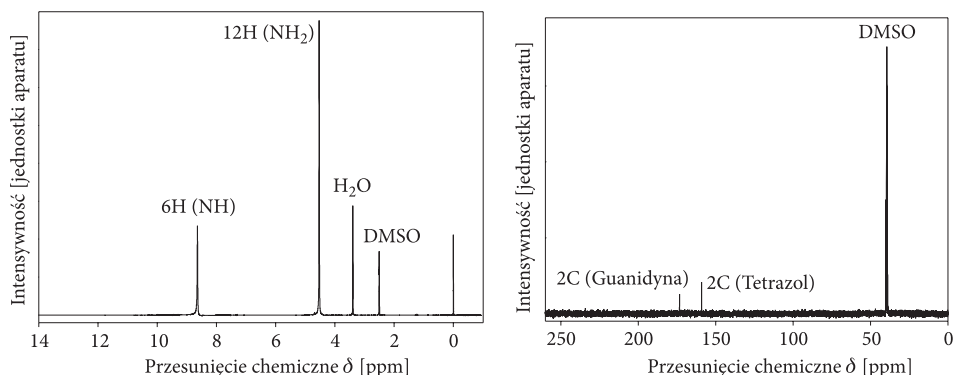
Wyniki analiz jakościowych i strukturalnych soli azotetrazolu

Skrót nazwy	Temperatura ONSET rozkładu [°C]	Analiza elementarna [%]			NMR [ppm]	
		C	H	N	^1H	^{13}C
AAZ	190,0	13,91	4,65	83,90	7,33	171,3
HAZ	168,0	10,20	4,45	85,31	6,65	173,5
GAZ	201,0	16,95	4,25	78,86	7,75	158,1; 173,2
DAGAZ	190,0	13,98	4,65	81,40	4,53; 7,75; 8,65	158,0; 173,1
TAGAZ	194,0	12,85	4,85	82,39	4,53; 8,64	159,1; 173,4
SCAZ	165,0	15,20	3,81	70,91	4,30; 8,50	157,2; 158,1



Rys. 3. Krzywa DSC próbki TAGAZ

Czystość wszystkich otrzymanych związków finalnych oznaczona techniką wysoko sprawnej chromatografii cieczowej wynosiła od 99,0 do 99,5%.

Rys. 4. Widma ^1H i ^{13}C NMR próbki TAGAZ

2.3. Badanie wrażliwości na bodźce mechaniczne

W tabeli 3 przedstawiono wyniki badania wrażliwości na tarcie otrzymanych soli azototrazolu. Wrażliwość na płomień badano, umieszczając próbkę materiału w płomieniu palnika gazowego i obserwowano sposób rozkładu materiału. Wyszczególniono następujące rodzaje przemian: zwęglenie, spalanie, wybuchowe spalanie.

TABELA 3

Wrażliwość soli azototrazolu na tarcie oraz płomień

Związek	Wrażliwość na tarcie [N]	Wrażliwość na płomień
SAZ	350	Zwęglenie
AAZ	100	Szybkie, całkowite spalanie
HAZ	360	Szybkie, całkowite spalanie
GAZ	360	Szybkie, całkowite spalanie
DAGAZ	300	Szybkie, całkowite spalanie
TAGAZ	230	Szybkie, całkowite spalanie
SCAZ	360	Wybuchowe spalanie

3. Dyskusja wyników i wnioski

Wygodnym substratem w syntezie pochodnych azototrazolu jest bezpieczny w użytkowaniu i transporcie 5-aminotetrazol, który w reakcji z manganianem (VII) potasu w środowisku NaOH daje pentahydrat soli disodowej azototrazolu. SAZ jest związkiem bazowym do otrzymywania wysokoenergetycznych soli azototrazolu, przy czym sam nie posiada właściwości wybuchowych. Może on być otrzymywany w dużej skali i magazynowany bez ryzyka przypadkowego zainicjowania. Wysoka

wydajność, z jaką otrzymuje się SAZ, czyni z niego użyteczny związek wyjściowy do syntezy szeregu wysokoazotowych materiałów wybuchowych.

Wyniki analizy elementarnej oraz analiza danych uzyskanych techniką NMR pozwalają stwierdzić, że przedstawione metody syntezy prowadzą do otrzymania produktów o wysokiej czystości. Brak zanieczyszczeń w materiale wybuchowym podwyższa jego stabilność i zwiększa bezpieczeństwo posługiwania się nim. Na uwagę zasługuje fakt, że wszystkie operacje otrzymywania i oczyszczania produktów prowadzone są w roztworach wodnych. Synteza realizowana jest więc z poszanowaniem zasad „zielonej chemii” [12]. Powstający ubocznie podczas syntezy SAZ tlenek manganu(IV) może być odzyskiwany i po oczyszczeniu wykorzystywany w innych procesach chemicznych. MnO_2 jest wydajnym katalizatorem utlenienia tlenku węgla(II) do (IV) [13], a ze względu na właściwości zasadowe wykorzystywany jest jako surowiec do otrzymywania chloru (reakcja z HCl).

Hydrat soli disodowej azototrazolu w reakcjach z chlorowodorkami pochodnych guanidyny, mocznika i kationem amonowym tworzy trwałe dipodstawione pochodne o wysokiej zawartości azotu i niskiej wrażliwości na bodźce mechaniczne. Wyjątkiem jest sól diamonowa azototrazolu wykazująca relatywnie wysoką wrażliwość na tarcie, porównywalną do tetrazotanu(V) pentaerytrytu ($C_5H_8O_{12}$, Pentryt, PETN), który jest masowo stosowany w detonatorach oraz w zapalnikach jako wtórny materiał wybuchowy. Wysoka zawartość azotu w AAZ oraz najniższe koszty jego produkcji (poza SAZ konieczny jest tylko amoniak i chlorek amonu) powodują, że jest on atrakcyjnym materiałem do otrzymywania zaawansowanych paliw raketowych oraz gazogeneratorów stosowanych w poduszkach powietrznych montowanych w samochodach. Stosowanie techniki prasowania do bezpiecznego formowania ładunków z AAZ wymaga jego wcześniejszej flegmatyzacji.

Stabilność termiczna badanych związków plasuje się w granicach $165^\circ C$ dla SCAZ do $201^\circ C$ dla GAZ. Badania DSC otrzymanych soli azototrazolu potwierdziły informację literaturową, że związki z tej klasy rozkładają się bez topnienia. Brak przejścia fazowego ciało stałe–ciecz poprzedzającego egzotermiczny rozkład powoduje, że formy użytkowe wykonane z badanych materiałów wykazywać będą stałość kształtów aż do temperatury rozkładu. Cechy tej pozbawiony jest trinitrotoluen. Zaelaborowany do amunicji wykorzystywanej w krajach tropikalnych może ulegać topnieniu pod wpływem nagrzewania się skorupy pocisku i w skrajnym wypadku z niej wyciekać.

Najwyższą zawartość azotu spośród otrzymanych związków ma azototrazolan dihydrazyny (86%), lecz chemizm związku powoduje, że jego otrzymanie wymaga wstępnego wytworzenia soli dibarowej azototrazolu, która dopiero w kolejnym etapie jest transformowana w $HAZ \cdot 2H_2O$. Powstający hydrat odwadnia się następnie przez wygrzewanie w suszarce komorowej. Procedura syntezy HAZ wymaga najwięcej operacji jednostkowych podczas otrzymywania spośród opisanych w tej pracy związków. Powoduje to, że stosowanie HAZ w przyszłości będzie ograniczone do specjalnych form użytkowych, gdzie czynnik ekonomiczny nie będzie kryterium decydującym.

Azotetrazolan di(diaminoguanidyny) wykazuje zbliżone właściwości do znanego wcześniej TAGAZ, przy czym charakteryzuje się mniejszą wrażliwością na tarcie. Podobnie jak wszystkie badane wysokoazotowe azotetrazolany spala się gwałtownie bez pozostawiania cząstek stałych. Sól di(samikarbazydowa) azotetrazolu cechuje się wrażliwością na tarcie identyczną jak HAZ, GAZ i TAGAZ, lecz jako jedyna spala się wybuchowo, co związane jest najprawdopodobniej z obecnością tlenu w cząsteczce SCAZ. Pozwala to przypuszczać, że SCAZ będzie cechował się wyższą prędkością i ciśnieniem detonacji niż badane dotychczas związki, które nie zawierają tlenu w cząsteczkach.

Wszystkie otrzymane związki (za wyjątkiem SAZ) w postaci luźno usypanej spalają się na powietrzu bez pozostawiania stałych produktów utleniania. Spalanie wszystkich związków za wyjątkiem SAZ i SCAZ przebiega gwałtownie. Spalanie SCAZ ma charakter wybuchowy. Otrzymane związki mogą być zastosowane jako składniki nowoczesnych paliw raketowych cechujących się wysoką wartością impulsu właściwego. Wynika to przede wszystkim z wysokich wartości ciepła spalania, dodatniej standardowej entalpii tworzenia oraz dużej ilości gazów generowanych z jednostkowej masy związku [14].

Wyniki uzyskane podczas realizacji pracy pozwalają stwierdzić, że sole azotetrazolu, w których kationami są organiczne związki zawierające atomy azotu oraz wiązania wielokrotne, są atrakcyjnymi zamiennikami dotychczas stosowanych materiałów wybuchowych. Opisane związki mogą zostać w przyszłości wykorzystane zarówno do celów związanych z szeroko pojętą obronnością jak i w przemyśle cywilnym, a szczególnie motoryzacyjnym.

Praca naukowa finansowana ze środków na naukę w latach 2008-2011 jako projekt badawczy Nr O N204-000834.

Artykuł wpłynął do redakcji 30.07.2010 r. Zweryfikowaną wersję po recenzji otrzymano w październiku 2010 r.

LITERATURA

- [1] W. MANCHOT, R. NOLL, *Ueber Derivate des Triazols*, Justus Liebigs Annalen der Chemie, 343, 1905, 1.
- [2] T. URBAŃSKI, *Chemia i technologia materiałów wybuchowych*, Wydawnictwo MON, Warszawa, 1954.
- [3] M. SZALA, L. SZYMAŃCZYK, R. DZIURA, *Wysokoazotowe materiały wybuchowe do zastosowań specjalnych*, Biul. WAT, 58, 3, 2009, 37.
- [4] T. KLAPOTKE, N. MINAR, J. STIERSTORFER, *Investigation of bis(methyltetrazolyl)triazenes as nitrogen-rich ingredients in solid rocket propellants — synthesis, characterization and properties*, Polyhedron, 28, 2009, 13.
- [5] R. SIVABALAN, M. TALAWAR, N. SENTHILKUMAR i in., *Studies on azotetrazolate based high nitrogen content high energy materials potential additives for rocket propellants*, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 78, 2004, 781.

- [6] R. SIVABALAN, M. ANNIYAPPAN, S. PAWAR et al., *Synthesis, characterization and thermolysis studies on triazole and tetrazole based high nitrogen content high energy crystals*, Journal of Hazardous Materials, A137, 2006, 672.
- [7] P. YU-LIN, W. CHI-WUNG, Patent US 5877300.
- [8] M. TREMBLAY, *Spectres Infrarouges de Composés Riches en Azote*, Canadian Journal of Chemistry, 43, 1965, 1154.
- [9] A. HAMMERL, T. KLAPOTKE, H. NOTH i in., $[N_2H_5]^+{}_2[N_4C-N=N-CN_4]^{2-}$: A new high-nitrogen high-energetic material, Inorganic Chemistry, 40, 2001, 3570.
- [10] C. SABATE, T. KLAPOTKE, *Azole-based energetic materials: Advances in nitrogen-rich chemistry*, New Trends in Research of Energetic Materials, 2009, 172.
- [11] G. SINGH, R. PRAJAPATI, R. FROHLICH, *Studies in energetic compounds Part 45. Synthesis and crystal structure of disodium azotetrazole pentahydrate*, Journal of Hazardous Materials A118, 2005, 75.
- [12] P. ANASTAS, J. WARNER, *Green Chemistry: Theory and Practice*, Oxford University Press, New York, 1998.
- [13] A. REIDIES, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim 2002.
- [14] N. KUBOTA, *Propellants and Explosives: Thermochemical Aspects of Combustion*, Wiley-VCH, Weinheim, 2002.

M. SZALA, L. SZYMAŃCZYK

Synthesis and properties of high energetic azotetrazolate salts

Abstract. The known methods of azotetrazolate salts synthesis are reviewed. The reaction path starting from easily available substrates and giving the highest yield of sodium azotetrazolate pentahydrate was chosen to produce this compound at a laboratory scale. High nitrogen derivatives of azotetrazole were prepared. Derivatives like ammonium, guanidinium, diaminoguanidinium, triaminoguanidinium, hydrazinium and semicarbazidium were successfully synthesized. The final products were analyzed using elemental analysis, 1H , ^{13}C NMR and DSC techniques. Friction and flame sensitivity of products were examined.

Keywords: azotetrazolates, high-nitrogen explosives, high-energetic materials